



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCION DE
ACEITE REFINADO A PARTIR DE SEMILLAS DEL ORUJO
DE LA UVA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO DE ALIMENTOS

P R E S E N T A :

RENE FRANCISCO CANCINO SALAZAR



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 347124



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

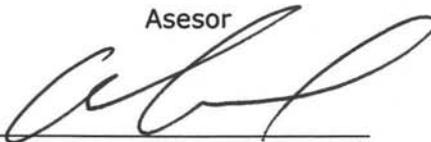
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	FEDERICO GALDEANO BIENZOBAS
Vocal	MARÍA DE LOS ANGELES VALDIVIA LÓPEZ
Secretario	ARTURO NAVARRO OCAÑA
1 ^{er} Suplente	BERTHA JULIETA SANDOVAL GUILLÉN
2 ^o Suplente	LUZ SANDRA SANCHEZ DEL ANGEL

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
Laboratorio L-321 Conjunto "E"
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Asesor



Dr. ARTURO NAVARRO OCAÑA

Sustentante



RENÉ FRANCISCO CANCINO SALAZAR

AGRADECIMIENTOS

A mi Universidad Nacional Autónoma de México; porque me abrió sus puertas y aún hoy siento la misma emoción que percibí el día que ingresé a ella, sin embargo lo más valioso, es que nunca me aseguró la felicidad, pero ha guiado mi mente, hacia una mejor calidad de vida.

A todos aquellos maestros que solo por el gusto de dar lo mejor de sí mismos, imparten sus cátedras, *“en sus manos se encuentra el verdadero espíritu universitario”*.

A todos mis amigos y primos; dentro de mi vida, ustedes siempre formaron parte integral de ella, de hecho los momentos más felices dentro y fuera de la escuela, siempre los he pasado al lado de por lo menos alguno de ustedes.

A la familia Luna Cipriano, por entregarme su corazón y su apoyo incondicional.

DEDICATORIAS

A mi Papá que ha logrado ser para mí, no solo un padre sino un amigo y un ejemplo a seguir.

A mi Mamá que me enseñó a eliminar mis miedos y apoyó mi crecimiento con su alma y su sonrisa.

A mi hermana; aunque cara pálida.... la quiero.

A Monick; con tu amor y paciencia me has mostrado que eres simplemente lo que alguna vez soñé.

A mi copo de nieve; estés donde estés, siempre te recordaré.

**“Si no puedo dibujarlo...
es que no lo entiendo”**

Albert Einstein.

**ÍNDICE TEMÁTICO**

ÍNDICE TEMÁTICO.	3
-------------------------	----------

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.	5
------------------------------------	----------

INTRODUCCIÓN.	7
----------------------	----------

Justificación.....	7
Objetivos.....	9

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.	10
----------------------------------	-----------

1.1 La vid.....	10
1.2 La baya.....	11
1.3 La producción vinícola.....	13
1.4 La generación del orujo de uva.....	14
1.5 Composición y usos del orujo de la uva (hollejo y semilla).....	15
1.6 Aceite para consumo humano proveniente de diversas fuentes de residuos agroindustriales.....	22
1.7 Producción nacional y mundial de aceite a partir de residuos agroindustriales.....	26
1.8 Procesado de aceites y grasas.....	28
1.9 Aspectos nutricionales de las grasas	36
1.10 Aceite vegetal comestible.....	39
1.11 Determinaciones en grasas, comúnmente aplicadas en la industria.....	42
1.12 Vida de anaquel.....	44

CAPÍTULO II: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	46
--	-----------

2.1 Planteamiento del problema.....	46
2.2 Hipótesis.....	47



CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
3.1 Metodología.....	48
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1 Análisis preliminar.....	62
4.2 Primera etapa.....	64
4.3 Segunda etapa.....	66
4.3.1 Perfil de ácidos grasos.....	72
4.4 Tercera etapa.....	78
4.5 Cuarta etapa.....	83
CONCLUSIONES.....	89
RECOMENDACIONES.....	91
ANEXO I.....	92
ANEXO II.....	93
ANEXO III.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	97

**ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS****FIGURAS.**

1 Esquema representativo de la estructura de la baya.....	13
2 Estructuras fenólicas comúnmente encontradas en el jugo de uva.....	20
3 Esquema general.....	49
4 Esquema general de la primera etapa.....	51
5 Esquema general de la segunda etapa.....	53
6 Esquema general de la tercera etapa.....	57
7 Esquema general de la cuarta etapa.....	60
8 Fotografía del aceite de semilla de uva sin refinar.....	65
9 Fotografía de la neutralización del aceite de semilla de uva.....	69
10 Cromatografía en capa fina de aceite refinado.....	71
11 Cromatografía en capa fina de aceite crudo y refinado una vez realizada la saponificación completa de la muestra.....	73
12 Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva no refinado.....	74
13 Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva refinado.....	75
14 Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva comercial.....	75
15 Grafico comparativo de la evolución del IP al variar la temperatura con respecto al tiempo.....	84
16 Curvas de formación de IP, en aceite de uva refinado, en presencia y ausencia de la mezcla de antioxidantes (60°C con 200ppm BHA/TBHQ y 60°C sin antioxidantes).....	87

**TABLAS.**

1 Composición porcentual de ácidos grasos de diversas fuentes naturales de aceites.....	23
2 Composición porcentual de ácidos grasos de diversas fuentes naturales de aceites.....	24
3 Porcentaje de ácidos grasos en el aceite de semilla de uva.....	25
4 Producción en México y a nivel mundial, de aceites provenientes de residuos o plantas y/o variedades sin explotar en otros rubros.....	27
5 Especificaciones sobre los aceites vegetales de acuerdo a la normatividad mexicana.....	40
6 Aditivos permitidos por la secretaria de salud.....	41
7 Datos obtenidos de la extracción de grasa de muestras con diferente contenido de humedad.....	63
8 Datos obtenidos del análisis preliminar y la primera etapa.....	66
9 Determinación de la concentración óptima de ácido fosfórico a emplear en la etapa de desgomado.....	67
10 Pérdidas durante la refinación.....	68
11 Condiciones óptimas de refinación.....	70
12 Composición porcentual de los ácidos grasos en las muestras de aceite	77
13 Composición lipídica de las muestras de aceite.....	77
14 Determinaciones y comparación de los aceites.....	79
15 Determinación del IP en las muestras de aceite refinado con antioxidante a 60°C.....	85
16 Comparación del efecto de la mezcla sugerida de antioxidantes, sobre el aceite refinado.....	87



INTRODUCCIÓN

JUSTIFICACIÓN.

Una de las controversias más importantes sobre la fracción lipídica en los alimentos, radica en el contenido de colesterol o la subsecuente formación del colesterol debida al contenido de ácidos grasos saturados en la dieta; los estudios reflejan que las dos terceras partes del colesterol requerido por el organismo se obtiene por síntesis en el hígado, mientras que la tercera parte restante se obtiene de la dieta por mecanismos aún sin esclarecer.

Mucho se ha hablado de la formación de colesterol a partir de grasas saturadas y por lo tanto una disminución en la dieta de grasas provenientes de animales, provocará una disminución en el nivel de colesterol sérico, por lo que las tendencias de las teorías actuales sustentadas por un desarrollo científico señalan que los ácidos grasos poliinsaturados de la dieta son hipocolesterolémicos.

Existen varias fuentes de obtención de aceite vegetal a partir de semillas oleaginosas como son: la aceituna, el algodón, el girasol, la palma, el sésamo, etc.



Una fuente de ácidos grasos insaturados provenientes de aceite de origen vegetal con un contenido importante de ácido linoléico y oleico es el orujo de la uva.

En México existe un rendimiento aproximado de 23.51 ton/hectárea de uva, con una producción de uva de 323 913 ton. Sin embargo en el país no se cuenta con el desarrollo de la tecnología para la extracción y utilización de aceite proveniente del orujo de la uva, el cual es una fuente importante de ácidos grasos omega 3, por lo que generalmente el orujo de la uva se utiliza en el mejor de los casos solo como forraje o enriquecedor de los mostos para nuevas destilaciones a pesar de que este representa del 20 al 30 % del peso total de las uvas procesadas.

El objetivo general del proyecto consiste en el aprovechamiento del orujo de la uva variedad Barbera, proporcionada de los residuos de vinos casa Pedro DOMEQ, como modelo de materia prima para el presente estudio, con el fin de extraer el aceite y obtener un producto que sea susceptible de representar una fuente alterna de aceite vegetal y su incorporación a la industria nacional alimentaria, para ser consumido y aprovechado por el ser humano.



OBJETIVOS:

GENERAL:

- Obtención de aceite refinado a partir de las semillas del orujo de la uva, con el fin de otorgar un producto alternativo en la industria alimentaria como fuente de ácidos grasos esenciales para consumo humano.

PARTICULARES:

- Aplicación de un proceso para la refinación del aceite, obtenido del orujo de la uva.
- Incorporación de antioxidantes al aceite extraído y refinado.
- Evaluación de las características fisicoquímicas y vida de anaquel del aceite refinado de la semilla del orujo de la uva.



CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1 LA VID.

La vid o "*vitis vinifera*", de la familia vitaceae (vitaceas); es un bejuco que trepa mediante zarcillos caulinares opositofolios, los cuales se forman como extremos de los diversos miembros de un conjunto, con crecimiento en simpodial de vástagos.¹

La Botánica sistemática sitúa a la vid en la más importante agrupación vegetal: las Cormofitas (plantas con raíz, tallo y hoja, autótrofas con clorofila y reproducción constante sexual además de la vegetativa); Tipo fanerógamas o espermoditas (plantas con flores y semillas); Subtipo Angiospermas (plantas con semillas encerradas en un ovario); Clase Dicotiledóneas (Con dos hojas embrionarias en la base de la plántula); Orden Ramnales (Plantas leñosas con un solo ciclo de estambres situados delante de los pétalos); Familia Vitáceas (Flores con corola de pétalos soldados superiormente y de prefloración valvular, con cáliz poco desarrollado, gineceo generalmente bicarpelar y bilocular, con fruto en baya), Género *Vitis* (con flores exclusivamente dioicas en las especies silvestres, y hermafroditas o unisexuales en las cultivadas), la clasificación de *vitis* esta basada en la morfología externa de las especies, vellosoidad, tipos de hojas y su origen.²

¹ Strasburger E. et al, **Tratado de botánica**, Omega, Barcelona, España, 1994, p.190-195, 283, 833 .

² Hidalgo L., **Tratado de viticultura**, Mundi-Prensa, Madrid, España, 1993, p.63-66 .



Las primeras noticias sobre huertos artificiales de regadío donde la viña florecía proceden de Egipto donde en el antiguo imperio (3000-2000 a.C.) figuran escritos jeroglíficos en los cuales con el nombre de *ashep* o *shep* se describen los racimos de uvas secados al sol. Pero se atribuye el cultivo de la vid en Egipto hacia el (1580-1085 a.C.) debido a la existencia de pinturas que señalan las técnicas de cultivo utilizadas en los oasis del sur en el delta del Nilo.³

La flor y el fruto constituyen las partes reproductoras de la vid. Una vez realizada la polinización, el ovario se desarrolla para la formación de la baya de la vid.

Hay varios tipos de formas de racimos tales como: cilíndrico, cónico, piramidal, globular, redonda y ramificada; también existen diferencias entre las bayas de las distintas variedades por su forma como pueden ser: esférica, oblada, elipsoidal, obovada, elipsoidal elongada y ovoide.

1.2 LA BAYA.

La baya consiste del hollejo, la pulpa y la semilla.

Hollejo: Película exterior que corresponde al epicarpio del fruto. Es frecuente que sobre este hollejo se forme una capa cerosa denominada pruina la cual protege de pérdidas de agua y daños mecánicos.

Pulpa: Corresponde al mesocarpio del fruto.

³ Ibid, p.1-4 .



Semilla: Dentro de la pulpa y sin distinguirse de ella se sitúa el endocarpio que contiene las semillas, cada baya puede contener de cero a cuatro semillas. Constan de embrión, endospermo y tegumentos.⁴

Las uvas se dividen en cinco clases principalmente⁵, dependiendo del uso que se les destine.

Variedades para mesa: Son deseables las bayas grandes, de tamaño uniforme, con pulpa maciza, corteza resistente y raquis, fuerte.

Uvas para vino: Para la obtención de vinos secos o de mesa, son deseables uvas con acidez elevada y contenido de azúcares moderado, mientras que para vinos dulces o de postre, se requieren uvas con elevado contenido de azúcar y moderadamente bajas en ácido.

Uvas para pasas: Las pasas deben ser de textura suave y adheribles entre ellas al almacenarlas, de preferencia de maduración temprana, Se prefieren a las uvas sin semilla, grandes para comerlas directamente o pequeñas para uso en panadería.

Uvas para jugo: En la elaboración de jugo dulce, no fermentado, el proceso de clarificación y conservación no debe destruir el sabor natural de la uva.

Uvas para enlatar: Sólo las uvas sin semilla son apropiadas.

⁴ Martínez de toda Fernández F., Biología de la vid fundamentos biológicos de la viticultura, Mundi-Prensa, Madrid, España, 1991, p.96 .

⁵ Weaver R., Cultivo de la uva, Continental, México, 1981, p.19-21 .

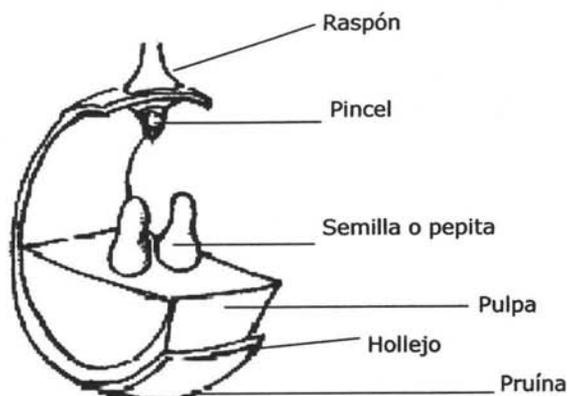


FIGURA. 1, Esquema representativo de la estructura de la baya.⁶

1.3 LA PRODUCCIÓN VINÍCOLA.

Las primeras noticias fehacientes de los viñedos formalmente establecidos en México se tienen de Fray Toribio de Benavente (Motolinia), entre los años 1536 y 1541, que manifiesta que a cuatro leguas de Puebla de los Ángeles, en la Vega de Val de Cristo, existían viñas, junto con huertas y arboleda.⁷

La superficie vitícola sembrada en México para el año 2003 fue de 31 887 Hectáreas. De las cuales de acuerdo con la SAGARPA se cosecharon 27 602 Hectáreas con una producción de 331 250.05 Toneladas de uva, de las cuales, 323 913 Toneladas de uva corresponden a las variedades con semilla. Distribuidas principalmente en las regiones de

⁶ Idem.

⁷ Hidalgo L., Op. cit., p.791-796 .



Aguascalientes, Baja California, Coahuila, Querétaro, Sonora, y Zacatecas, con un total de 126 506.15 Toneladas, destinadas únicamente al rubro industrial, correspondiendo para el caso del Estado de Sonora 95 750 Toneladas, ocupando el primer lugar de producción en la República Mexicana.

Así mismo la producción a nivel mundial para el año 2004 de acuerdo con la FAO se estimó de 65 483 235 toneladas de uva⁸.

1.4 GENERACIÓN DEL ORUJO DE UVA.

El orujo procedente de la uva sea este fermentado o no, se obtiene como resultado de la trituración y separación de los racimos de uva, y constituye únicamente de las semillas y el hollejo de la uva.

Tanto la SAGARPA como la FAO calculan que de la producción total de uva, del 20 – 30% corresponde a orujo de uva, por lo que los residuos provenientes de las industrias dedicadas a la uva son altos, de ahí la importancia de desarrollar nuevos productos para el aprovechamiento integral de la producción vinícola y la posibilidad de mejorar los procesos ya existentes.

⁸ <http://faostat.fao.org/>



El orujo de la uva puede ser clasificado de acuerdo a su procedencia en:

- Jóvenes.- Aquellos que han sido puestos en recipientes y que no aportan enriquecimiento alguno después de la destilación, es decir, desde su generación al momento del prensado y separación, constituyen un residuo agroindustrial (Este es el caso de México).
- Añejados.- Aquellos que han sido expuestos en toneles de roble u otra madera donde adquieren características particulares, para su incorporación al proceso de fermentación, dando un sello distintivo al producto final de la fermentación.
- Aromáticos.- Cuando por si mismos de acuerdo a las condiciones de almacenamiento adquieren un aroma derivado de las variedades de la uva.
- Aromatizados.- Cuando interviene la maceración de hierbas.

1.5 COMPOSICIÓN Y USOS DEL ORUJO DE LA UVA (HOLLEJO Y SEMILLA).

La producción de orujo de uva así como los residuos de diversos procesos agroindustriales hasta ahora no utilizados para su consumo, han venido denotando especial interés en las investigaciones agrícolas, económicas e industriales, ya que diversos estudios sobre las diversas fuentes que se han considerado por generaciones como residuos, reflejan que existen una gran biodiversidad de frutos, semillas y plantas, de los cuales es susceptible la extracción y modificación de los compuestos que la conforman, con el fin de obtener un beneficio para consumo humano o para la implicación de algún subproceso



agroindustrial. Así por ejemplo Eric N. Ponnampalam, et al⁹, aseguran que en lo que se refiere al ganado, la alimentación proveniente de la ingesta de semillas y orujo de uva, contribuye a elevar la calidad de la producción de carne.

Liangli Lucy Yu, et al¹⁰, señalan la posible extracción de antioxidantes a partir de zanahorias, arándanos y cáñamos y su inducción en alimentos, particularmente con altos contenidos de lípidos para optimizar su vida de anaquel¹¹. Incluso en el caso de la semilla de uva señalan Jayaprakasha G. K., et al¹², que al obtener y concentrar el extracto acuoso del orujo de uva, éste presenta una inhibición antibacteriana, sobre todo para bacterias Gram (+) como: *B. cereus*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *B. coagulans*, *E. coli* y *P. aeuroginosa*.

En el aprovechamiento de las semillas, cáscaras y diversos residuos de plantas, independientemente de su obtención, no solo se ha buscado su empleo en el ámbito alimentario, sino también en otros terrenos de la investigación, tal es el caso de la extracción de aceite de algunas variedades de semillas de plantas como el caucho del cual se ha propuesto la extracción de aceite con fin de generar biodiesel el cual es un compuesto susceptible de utilizar para el funcionamiento de motores, representando una fuente renovable de combustible; Ramadhas A. S.,

⁹ Ponnampalam E., et al, Comparison of the color stability and lipid oxidative stability of fresh and vacuum package lamb muscle containg elevated omega-3 and omega-6 acid levels from dietary manipulation, Meat Science, 58, 2000, p. 151-161 .

¹⁰ Liangli L., et al, Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry and hemp seed oil, Food Chemistry , 91, 2005, p. 723-729 .

¹¹ Poysa V. y Woodrow L., Stability of soybean seed composition and its effect on soymilk and tofu yield and quality, Food Research International, 35, 2002, p. 337-345 .

¹² Jayaprakasha G., et al, Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts, Foods Research International, 36, 2003, p. 117-122 .



et al¹³. Así mismo, gran número de artículos publicados, señalan la importancia del uso de variedades de plantas, específicamente de la *Jatropha* como una fuente factible de utilización y explotación para la obtención de biodiesel, con algunas excepciones, como en el caso de las variedades de *Jatropha* en el Estado de Veracruz (Coatzacoalcos, México), donde mediante un tratamiento térmico es posible la utilización de esta nuez, como alimento para consumo humano o extracción de aceite de la semilla (con características similares al aceite de oliva); Martínez Herrera J., et al¹⁴.

Una de las aplicaciones más utilizadas en la actualidad, es la intervención de la biotecnología, específicamente el uso de herramientas para la modificación genética, alterando algunas variedades de plantas con el fin de obtener mayor cantidad de ácidos grasos no comunes como el ácido petroselinico, alcanzando incluso hasta 80% del contenido total de lípidos para mejorar la producción de biodiesel, Jaworski Jan, Cahoon Edgar B¹⁵, incluso una nota de "AFP" ¹⁶, señala a Brasil como primer gran productor de biodiesel a partir de diversas fuentes de semillas de nabo forrajero y girasol, modificadas genéticamente.

De acuerdo con la FAO, la industria vinicultora tanto en México como en el mundo genera alrededor de 65 millones de residuos provenientes de la extracción del jugo de la uva o de su fermentación, por lo que ha venido constituyéndose como una problemática real a lo largo de la

¹³ Ramadhass A., et al, **Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methy esters of rubber seed oil**, Renewable Energy, 2005, p. 1-12 .

¹⁴ Martínez J., et al, **Chemical composition, toxic / antimetabolic constituents, and effects of diferents on their levels, in tour provenances of *Jatropha curcas* L. from México**, Food Chemistry, 2005 .

¹⁵ Jaworski J., Cahoon E., **Industrial oils from transgenic plants**, Current Opinion, 6, 2003, 178-184

¹⁶ AFP, **Desarrolla Brasil el biodiesel, nuevo combustible derivado de oleaginosas**, Periódico La Jornada, Economía, Viernes 25 de Marzo, 2005, p.19 .



historia de las vinicultoras, por ello diversos investigadores han realizado propuestas para el uso y aplicación directa en el orujo de la uva (hollejo y semilla). El orujo de la uva desde el punto de vista químico se encuentra conformado por una mezcla compleja de compuestos, razón por la cual diversos estudios convergen en la separación o aislamiento de los constituyentes de dicha mezcla, para realizar su estudio y por lo tanto aprovechar el mismo en un proceso aladaño o complementario de la extracción o fermentación de la uva.

El hollejo, el cual constituye la piel que recubre la baya, contiene una presencia significativa del contenido de pigmentos los cuales en general son compuestos con la estructura base de los flavonoides, los cuales son susceptibles de interaccionar con radicales libres, como las antocianinas.¹⁷

Sin embargo esto no excluye a la semilla como fuente de antioxidantes, de acuerdo con los estudios realizados por: Makoto Saito, et al¹⁸, B. Pekic Â, et al¹⁹, F. Bonilla et al²⁰, los cuales señalan la importancia del consumo de alimentos ricos en antioxidantes que contribuyen al mejoramiento de la calidad de vida de un individuo.

¹⁷ Charley H., Tecnología de los alimentos, Limusa, México, 1999, p. 186, 654.

¹⁸ Makoto S., et al, Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins, Journal Of Agriculture and Food Chemistry, 46,1998, p.1460-1464.

¹⁹ Pekic B., et al, Study of the extraction of proanthocyanidins from grape seeds, Food Chemistry, 61, 1-2, 1998, p.201-206.

²⁰ Bonilla F. et al, Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants, Food Chemistry, 66, 1999, p.209-215.



La semilla y el hollejo contienen un alto contenido en antioxidantes, a los cuales se les atribuye diversas propiedades, como exponen Spanos George A. y Wrolstad Ronald E.²¹ y Yinrong Lu, L. Yeap Foo²² en sus artículos; señalando que tanto el jugo de la uva, como los residuos (hollejo y semillas) contienen una gran cantidad de compuestos fenólicos, como son: los ácidos clorogénicos, ácidos cinámicos, benzoicos, tartáricos, y flavonoides (catequina, epicatequina prociánidina entre otros). Es decir que aún los residuos industriales de la uva representan una fuente importante de antioxidantes susceptibles de ser utilizados en la industria alimentaria, incluso como parte de tratamientos designados para padecimientos como las úlceras. Moure A., et al²³, mencionan: "Al evitar la Oxidación del organismo humano se contribuye con la disminución de diversos padecimientos debidos al estrés, como son: cáncer, malaria, artritis reumática, muerte neuronal, daños por úlceras, alergias y arterioesclerosis".

El orujo de uva, también ha servido para la investigación y obtención de compuestos capaces de inhibir el efecto de la trombosis, inducida en ratas, por efecto de las proantocianidinas, Takashi Sano, et al²⁴.

²¹ Spanos G. y Wrolstad R., Phenolic of apple, pear, and grape juices and their changes with processing and storage, Journal Of Agriculture and Food Chemistry, 40,1992, p.1478-1487 .

²² Yinrong L. y Yeap F., The polyphenol constituents of grape pomace, Food Chemistry, 65, 1999, p.1-8 .

²³ Moure A. et al., Natural antioxidants from residual sources, Food Chemistry, 72, 2001, p.145-171.

²⁴ Sano T., et al, Anti-thrombotic effect of proanthocyanidin, a purified ingredient of grape seed, Trombosis Research, 115, 2005 p. 115-121 .

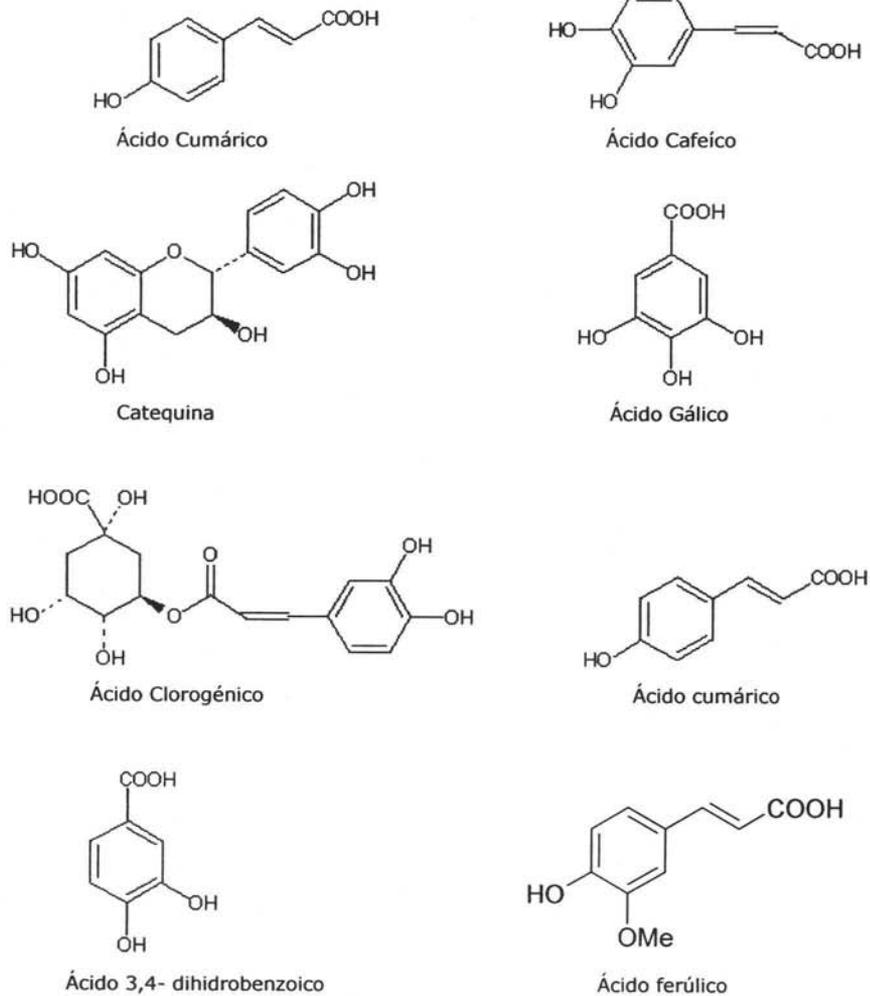


FIGURA. 2, Estructuras fenólicas comúnmente encontradas en el jugo de uva.²⁵

²⁵ Spanos G., Op. cit., p. 1479



La semilla de uva también se considera una fuente importante de fibra por lo que comúnmente los residuos son utilizados para forraje animal, como lo expone Díaz Cedillo Enrique²⁶. Sandoval Nolasco María²⁷, afirma que debido a la fuente de fibra contenida en la semilla de uva, es factible su utilización para consumo humano, propuesta misma que señalan Isabel Goñi, et al²⁸, como una fuente de complementación alimentaria rica en material digestible, no digestible, antioxidantes y ácidos grasos esenciales.

En otros rubros, Navarro Pedreño, et al²⁹, plantean la posibilidad del aprovechamiento del orujo de la uva como fuente de abono y enriquecedor de suelos para cultivo. Por otra parte, C. Valiente, et al³⁰, han propuesto su anexión a productos de panificación.

En algunos casos como en Europa, particularmente en España se utiliza como enriquecedor de mostos³¹ e incluso para la obtención de aceite.

²⁶ Díaz Cedillo E., Aprovechamiento del orujo de uva horneado, en la alimentación de ovinos, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1992 .

²⁷ Sandoval Nolasco Ma., Estudio del orujo de uva como posible fuente de fibra dietaria para consumo humano, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1995 .

²⁸ Goñi Isabel, et al, In vitro digestibility and intestinal fermentation of grape seed and peel, Food Chemistry, 90, 2005, p. 281-186 .

²⁹ Navarro Pedreño, et al, Residuos Orgánicos, Universidad Alicante, España, 1995, p. 61 .

³⁰ Valiente C. et al, Grape pomace as a potencial food fiber, Journal of Food Science, 60,4,1995, p.818-820 .

³¹ Trost G., Tecnología del vino, Omega, Barcelona, España, 1985, p.198-199 .



Del orujo; previa desecación y separación, se obtiene la semilla de uva, de 100kg de orujo se obtienen aproximadamente de 80 – 90kg de semilla y el peso específico de la semilla seca es de 480-520kg .

1.6 ACEITE PARA CONSUMO HUMANO PROVENIENTE DE DIVERSAS FUENTES DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.

Dentro de las múltiples aplicaciones y las investigaciones que se han venido suscitando a lo largo del avance tecnológico, como del aprovechamiento de frutos, plantas, orujos y semillas provenientes o no de un proceso agroindustrial, se encuentra la obtención de aceite para consumo humano, constituyendo esta extracción un apoyo tecnológico no solo a nivel industrial sino la posibilidad de explotación de un recurso renovable y de relativo bajo costo. La FAO señala que en países en vías de desarrollo se han logrado grandes avances en la difusión de esta tecnología con el fin de la obtención de un beneficio económico. Cabe señalar que no todas las semillas destinadas a la obtención de aceite son susceptibles de consumo humano, tal es el caso del aceite de semilla de Tamarindo³², el cual se recomienda para cosméticos y extracción de ácido lignocérico. De la misma manera, gran variedad de aceites provenientes de palmas se aplican en cosméticos, así como las semillas destinadas a producir biodiesel, no son destinadas al consumo humano.

Incluso en el caso de las semillas oleaginosas destinadas a consumo humano, existe la posibilidad de esterificar o hidrogenar con el fin de

³² Balderas Peralta R., Extracción y caracterización del aceite de la semilla del tamarindo, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1993, p. 17, 18, 64, 65 .



convertirlas en aceites saturados los cuales se pudieran aplicar directamente en aditivos y aceites de uso mecánico como la producción de biodiesel, considerando la producción, obtención y viabilidad del proceso así como de la materia prima.

Tablas 1 y 2: ejemplos de diversas fuentes naturales de aceites.

Ácidos grasos	Salvado de arroz <i>Oriza sativa</i>	Cacahuete <i>Arachis hipogea</i>	Semilla de uva <i>Vitis vinifera</i>	Semilla de Tomate <i>Salanum lycopersicum</i>
Mirístico	0.1 - 0.3	-	Tr	0.1 - 0.2
Palmítico	15.0 - 17.0	9.0 - 13.0	7.0 - 9.5	14.0 - 16.0
Esteárico	1.2 - 1.5	3.0 - 5.0	3.5 - 5.5	4.5 - 5.5
Araquídico	0.5 - 1.0	1.3 - 3.0	0.1 - 0.2	0.2 - 0.3
Palmitoleico	0.3 - 0.5	2.0 - 3.5	0.2 - 0.6	0.5 - 0.6
Oleico	38.0 - 41.0	1.0 - 2.0	15.0 - 20.0	21.0 - 25.0
Eicosenoico	0.4 - 0.5	0.2 - 0.6	0.1 - 0.2	-
Linoleico	36.0 - 41.0	45.0 - 65.0	64.0 - 74.0	51.0 - 56.0
Linolénico	1.0 - 1.5	1.0 - 1.5	0.2 - 0.4	1.5 - 2.0
Total de esteroides	0.4	0.5	0.25	-
Colesterol	-	0.010	-	-
Brassicasterol	-	-	-	-
Campesterol	0.088	0.055	0.025	-
Estigmasterol	0.060	0.050	0.042	-
B-sitosterol	0.252	0.385	0.183	-

TABLA. 1, Composición porcentual de ácidos grasos de diversas fuentes naturales de aceites³³.

³³ Bernardini E., Tecnología de Aceites y Grasas, Alambra, Madrid España, 1981, p.460-467.



Ácidos grasos	Bagazo del café soluble Cofea ³⁴	Semilla de sandía Citrullus vulgaris ^{35,36}	Fruto de la Palma Scheela liebmannii ³⁷	Semilla de Mango Mangifera indica ³⁸	Germen de trigo Triticum ³⁹
Cáprico	-	-	6.0 – 9.0	-	-
Láurico	-	-	52.0 – 58.0	-	-
Mirístico	-	0.55 - 0.11	12.0 – 17.0	-	-
Palmítico	35.4 - 37.3	11.3 - 12.2	6.0 – 8.5	6.8 – 8.8	15.5 – 16.4
Estéarico	7.3 - 7.3	10.2 - 11.2	1.0 – 3.0	35.6 – 40.3	5.6
Araquídico	-	-	-	-	-
Palmitoleico	-	0.1 - 0.2	-	-	-
Oleico	8.4 - 8.7	11.1 - 18.1	8.0 – 12.0	42.0 – 48.7	11.5 – 25.5
Eicosenoico	-	-	-	-	-
Linoleico	42.0 - 44.4	59.6 - 64.7	2.2 – 3.6	1.7 – 3.1	52.6 – 57.3
Linolénico	1.1 – 1.3	0.18 - 0.35	-	-	6.3 – 29.2
Total de esteroides	-	-	-	-	0.3 – 0.5

TABLA. 2, Composición porcentual de ácidos grasos de diversas fuentes naturales de aceites.

³⁴ Castrejón Marbán Ma., Refinación del bagazo del café soluble, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1992, p. 71

³⁵ Adawy T. y Taha K., Characteristics and composition of different seed oils and flours, Food Chemistry, 74, 2001, p.47-54 .

³⁶ Kamel H. y Dawson S., Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes, Journal American Oils Chemistry Standar, 62,5,1985 .

³⁷ García Ávila Ma., Caracterización del aceite y residuos de extracción del fruto de Scheela liebmannii, Tesis de licenciatura, UNAM, 1998, p. 75 .

³⁸ Ortiz Ramírez V., Extracción y caracterización de la grasa de la semilla de mango, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1985, p. 79 .

³⁹ Bailey A., Aceites y grasas industriales, Reverté, Buenos Aires, Argentina, 1992, p. 142 .



Ácido graso	Composición Porcentual ⁴⁰	Composición Porcentual ⁴¹
Linoleico	70.3	60.0 – 65.0
Oleico	14.0	25.0 – 30.0
Palmitico	6.6	-
Esteárico	3.8	-
Araquidónico	0.7	-

TABLA. 3, Porcentaje de ácidos grasos en el aceite de semilla de uva.

Cabe señalar que con respecto a las tablas 1, 2 y 3 referentes al contenido de ácidos grasos en diversas fuentes naturales de aceite, en el caso de la semilla de uva es reportado un contenido de ácido linoleico del orden de 60 - 74% ubicando a la misma como la fuente de mayor contenido de este ácido graso insaturado, aunque no se ubica como la única fuente importante ya que se presentan para los casos del aceite extraído de la semilla del tomate, el aceite de la semilla de sandía, el aceite del bagazo del café soluble, el aceite del germen de trigo y el aceite de cacahuate una proporción aproximada o mayor al 50% de ácido linoleico lo cual los convierte en muestras susceptibles de explotar para la extracción y obtención de este ácido graso.

Así mismo se puede señalar la importancia del contenido mayoritario de otros ácidos grasos, como en el caso del ácido oleico del cual tanto el aceite de semilla de mango, como el aceite extraído del salvado del

⁴⁰ Santamaría Jiménez S., Aprovechamiento de la semilla de uva como fuente de aceite y antioxidantes naturales. Tesis de licenciatura, UNAM, México DF., 2002, p.67-71 .

⁴¹ Bailey A., Op. cit., p. 135 .



arroz, presentan un contenido aproximado del 35 – 40%. Además de la fracción lipídica de estas fuentes naturales existen otros compuestos de interés industrial, como lo son los compuestos implicados en el rubro de los aditivos alimentarios, tal es el caso de los esteroides los cuales, generalmente se encuentran en aceites provenientes de fuentes vegetales, por lo que se tiene en el caso del aceite de cacahuete una presencia de esteroides de hasta 0.38% y en el germen de trigo una proporción del 0.3 – 0.5% lo que constituye a los mismos como fuentes importantes de este tipo de compuestos.

1.7 PRODUCCIÓN NACIONAL Y MUNDIAL DE ACEITE A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.

La producción de aceite a partir de residuos agroindustriales así como de fuentes no utilizadas en ningún proceso y susceptibles de emplear, es una práctica y una realidad alrededor del mundo, sobre todo en el caso de los países en vías de desarrollo, señalado por la FAO como una fuente fructífera de crecimiento agroindustrial, explotable y de beneficio al ser humano.

En México se explotan unas 6 variedades a nivel industrial para la obtención de aceites a partir de los residuos o frutos de algunas plantas, o variedades de plantas oleaginosas no utilizadas habitualmente, así mismo a nivel mundial se aprovechan alrededor de 10 diferentes fuentes de extracción de aceite a partir de residuos.



TIPO DE ACEITE	PRODUCCIÓN DE ACEITE EN MÉXICO (TONELADAS)	PRODUCCIÓN DE ACEITE A NIVEL MUNDIAL (TONELADAS)
Nueces, almendras y cacahuates no explotados.	74 643	36 557 281
Semilla de amapola	-	92 235
Frutos	-	405 000
Semillas de distintos árboles	-	870 000
Aceites de distintas variedades de palma	20 900	29 739 005
Leguminosas	1000	202 321 581
Coles	14 000	43 654 163
Distintas semillas de flores	212 765	582 297
Semilla de melón	5	586 405
Semilla de algodón	186 147	67 375042

TABLA. 4, Producción en México y a nivel mundial, de aceites provenientes de residuos o plantas y/o variedades sin explotar en otro rubro.⁴²

Tanto en el territorio nacional como a nivel mundial la extracción de aceite proveniente de la semilla de algodón es una práctica común, sin embargo las investigaciones y adelantos tecnológicos, han alcanzado un impacto económico importante, por lo que actualmente la extracción de aceite a nivel mundial se centra principalmente hacia algunas variedades de las leguminosas, mientras que en el caso de México la principal explotación de las distintas variedades susceptibles de la extracción de aceite, se ubica en las semillas de flores, como en el caso del girasol, sin embargo cabe señalar que la extracción y utilización de nuevas fuentes de aceite es cada día más creciente.

⁴² <http://faostat.fao.org/>



1.8 PROCESADO DE ACEITES Y GRASAS.

Procesos de extracción de aceites.

La separación de los aceites y grasas, a partir de productos oleaginosos constituye una rama especializada de la tecnología, sin embargo cada proceso adaptado de acuerdo a las características del problema específico a tratar convergen en la obtención del material graso sin alteraciones, desprovisto de impurezas, con la obtención de un rendimiento máximo en función del aspecto económico del proceso y la obtención mínima de residuos aledaños al sistema de producción.

Estos procesos de extracción, con objeto de obtener un rendimiento adecuado, requieren de un proceso preliminar o "acondicionamiento de la materia prima".

Por "acondicionamiento de la materia prima", se entiende que la muestra problema debe encontrarse en condiciones óptimas para favorecer la extracción del material lipídico. Así en el caso de una semilla oleaginosa se debe considerar que una humedad del 1-2% es inadecuada para extracción del material graso, ya que diversos experimentos han demostrado la aparición del fenómeno de "impermeabilización" (la formación de una película, la cual retiene el aceite, disminuyendo la acción de extracción del mismo)⁴³, mientras que la humedad óptima para la extracción del material lipídico es del 10%^{44,45}.

⁴³ Bernardini E., Tecnología de Aceites y Grasas, Alambra, Madrid España, 1981

⁴⁴ Idem.

⁴⁵ Boskou D., Química y Tecnología del aceite de oliva, Dimitrios Boskou, Departamento de Química, Universidad de Aristóteles de Salónica, Salónica Grecia, 1998, p. 60 – 63 .



En lo que se refiere al caso de la extracción de aceite se tienen los siguientes procedimientos como principales alternativas de extracción:

Prensado.

Constituye el procedimiento más antiguo de extracción de aceites, se basa en la aplicación de la presión sobre la materia oleaginosa. Las prensas acondicionadas mecánicamente, tienen un empleo limitado especialmente con material que requiera presión ligera.

La extracción de aceites por presión de semillas oleaginosas se realiza hoy en día casi exclusivamente mediante prensas continuas. Los parámetros que deben tomarse en cuenta para la extracción mediante el prensado son:

- Alimentación de la prensa: Con el fin de obtener resultados homogéneos, se debe colocar la cantidad de la muestra problema dependiendo de la capacidad de la prensa además de corresponder a muestras representativas.
- La presión ejercida: Depende de las características de la muestra, como en el caso de las semillas oleaginosas, su naturaleza leñosa.
- Tiempo de presión: En el caso de semillas con un contenido graso alto, se presentan fracciones de la extracción, de acuerdo a la presión ejercida, por lo que comúnmente en la industria se clasifican estas fracciones por el tiempo u ocasión de prensado.
- Temperatura alcanzada por fricción: Para el caso de material leñoso es indispensable el control de la temperatura para evitar daños al aceite, ya que debido a la fricción de la muestra y la prensa es posible un aumento de temperatura incluso de 160°C.



Extracción por disolventes.

Es el método utilizado en la mayoría de las plantas de extracción de aceites. Sometiendo el material problema a una trituración con el fin de aumentar el contacto superficial de las células oleosas y una posterior exposición a disolventes orgánicos se extrae el aceite.

Los factores que influyen en el proceso de extracción son:

- Laminado de la materia problema: A mayor corte o formación de láminas, mayor contacto superficial y por lo tanto se favorece la extracción.
- Humedad de la muestra: La humedad idónea de extracción de aceite de una semilla oleaginosa es 10%.
- Temperatura del medio de disolución: Una elevación de la temperatura favorece la disolución del aceite en el disolvente orgánico.
- Tiempo de exposición del disolvente: La mayor parte del aceite se extrae en los primeros minutos, pero si se requiere dejar el material con menos del 1% de aceite se necesitan tiempos de exposición de varias horas.
- Cantidad del medio de disolución: Esto dependerá de la naturaleza de la semilla ya que materiales leñosos requieren mayor cantidad de disolvente, además de la cantidad de aceite en la muestra.
- Tipo de disolución: Esto dependerá del objetivo ya que es posible emplear mezclas de disolventes con el fin de extraer una fracción específica de ácidos grasos o material insaponificable, tomando en cuenta costos, riesgos de uso, disponibilidad, punto de ebullición y punto de saturación.



El método de extracción con disolventes, constituye un método más eficaz que el de prensado ante un producto oleaginoso con un contenido relativamente bajo de aceite⁴⁶.

Extracción acuosa.

Este procedimiento adiciona un medio fuertemente ácido con el fin de precipitar las proteínas que mantienen secuestrado el material oleoso, separando por medio de centrifugación las proteínas del aceite, pero no es efectivo con muestras oleosas en las cuales las proteínas no sean mayoritariamente los compuestos secuestrantes del aceite.

Extracción enzimática.

La semilla triturada y en el medio adecuado se expone a la acción de mezclas de enzimas que hidrolizan los componentes que se encuentran atrapando el aceite de la muestra, como pectinas, celulosa y proteínas.

En el estudio realizado por García Ávila María⁴⁷, se expone la comparación de la obtención de aceite mediante procesos: enzimático, de prensado y por disolventes, concluyendo que el método más eficiente corresponde a la extracción por disolventes.

⁴⁶ Ortiz Ramirez V., Op. cit., p. 32 .

⁴⁷ García Ávila Ma., Op. cit., p. 50 .



Procesos de refinación de aceites.

Los aceites y grasas crudos obtenidos por los diversos métodos de extracción pueden tener una serie de defectos importantes como lo son: Elevada acidez, Olores intensos, Coloración excesiva, Etc. La manera de conseguir una grasa o aceite reduciendo estos inconvenientes, es sometiéndolo a un proceso de refinación⁴⁸.

Los principales procesos de refinación utilizados comúnmente en la industria alimentaria son dos: Refinación química y Refinación física. Sin embargo cabe destacar que actualmente existen diversos procesos de refinación, así como variaciones de los mismos o la inclusión de nuevas técnicas que permiten la eficiente refinación, evitando los problema por pérdidas, aunque no necesariamente disminuyendo los costos, por este motivo siguen siendo la refinación química y física las más utilizadas⁴⁹.

Dentro de los procesos de refinación como las modificaciones dentro del proceso de refinación tanto químico como físico encontramos: Desacidificación enzimática, Desacidificación por miscela y Desacidificación biológica.

⁴⁸ Producción análisis y control de los aceites y grasas. AMV Ediciones, Madrid-España, 1994, p.284-296

⁴⁹ Bhosle B.M. and Subramanian R., New approaches in deacidification of edible oils – a review. Journal of Food Engineering, 07- 09 – 2004, p.12 .



Refinación química^{50,51}.

La refinación química consta de las etapas de: Desgomado, Neutralización, Blanqueado o Decoloración y Desodorización.

- Desgomado: Se somete el aceite o grasa a un tratamiento ácido, bajo agitación y temperatura constante, se permite la sedimentación y se separa la posible fracción gomosa.
- Neutralización: Para eliminar los ácidos grasos libres, se alcaliniza la mezcla con sosa en cantidad y concentración apropiada con la grasa caliente con el fin de alcanzar pH de 7 y se deja a la mezcla reposar hasta que sedimente para separar la fase polar de la no polar.
- Blanqueado o decoloración: La eliminación casi completa de los colorantes puede llevarse a cabo calentando a unos 85°C y tratándolo con adsorbentes, como la tierra de diatomeas o carbón activado.
- Desodorización: Los compuestos volátiles con aromas indeseables, procedentes en su mayoría de la oxidación del aceite, se eliminan por destilación en corriente de vapor a presión reducida, sin embargo esta fase en ocasiones es eliminada por el tratamiento de blanqueado.

⁵⁰ Belitz H. y Grosch W., Química de los alimentos, Acribia, Zaragoza, España, 1997, p.699-720,976-986 .

⁵¹ Baduí Dergal S., Química de los alimentos, Alambra Mexicana, México, 1990. p.238-248 .



Refinación física.

Consiste de dos etapas. Pretratamiento y destilación neutralizante o desodorización.

- Pretratamiento: Esta etapa depende exclusivamente de la muestra y de sus características intrínsecas, dependiendo de la cantidad de fosfátidos contenidos.
 - Adición del agente desgomante, para convertir los fosfátidos no hidratables en hidratables.
 - Precipitación de fosfátidos hidratables.
 - Secado y decoloración.

- Destilación neutralizante: Es un proceso de destilación en el cual empleando presión baja, temperatura alta, y corriente de vapor saturado, se separan la mayoría de los ácidos grasos libres. La desodorización se emplea cuando el aceite crudo no contiene un grado significativo de ácidos grasos libres.

En cuanto a la refinación de aceites vegetales la mayoría de los especialistas prefieren la refinación química de la física, debido principalmente a la adición de hidróxido de sodio ya que al neutralizar los ácidos grasos libres en el aceite, se eliminan las trazas metálicas, así como también se presenta un fenómeno de desodorización y decoloración ya que además destruye un gran número de pigmentos y compuestos coloridos. Además, estudios como el de Fernando Ortiz⁵²,

⁵² Ortiz Ramirez V., Op. cit., p. 71 .



muestran que no existen diferencias significativas entre los rendimientos obtenidos de los procesos de refinación química o física.

Desacidificación enzimática.

La refinación mediante este sistema implica el uso sobre el aceite crudo de enzimas lipasas que interaccionen directa y específicamente con los ácidos grasos libres y los esqueletos de glicerol contenidos en la muestra, con el fin de sintetizar los triglicéridos correspondientes, el proceso por tanto depende de la cinética enzimática, la especificidad de las lipasas, la temperatura y disponibilidad del sustrato. La problemática radica en el uso de cristales de enzimas de costos elevados ya que es un sistema no acuoso y la formación de productos, susceptibles de oxidación.

Desacidificación por miscela.

Involucra la adición de hidróxido de sodio o potasio concentrado, con el fin de saponificar la mayor parte del material graso separando así el material no saponificable y su posterior reacidificación para la recuperación del aceite, las desventajas se ubican en la eliminación de los posibles esteroides contenidos en la muestra y el requerimiento de materiales resistentes para los grandes volúmenes manejados de álcali.

Desacidificación Biológica.

Se utilizan microorganismos selectivos que utilicen como sustrato los ácidos grasos libres contenidos en la muestra, utilizando comúnmente especies de *Pseudomonas* las cuales a determinado tiempo de acción se incrementa la temperatura y se separa por centrifugación el material



proteico, la desventaja que presenta es que los ácidos grasos de cadenas de carbono superiores a 12 átomos inhiben su acción.

1.9 ASPECTOS NUTRICIONALES DE LAS GRASAS.

Las grasas son un componente principal y esencial de la dieta humana junto con los carbohidratos y las proteínas, ya que constituyen una fuente de energía (9kcal/mol). En situaciones de deficiencia calórica, las grasas y los carbohidratos evitan la movilización proteica y mejoran la tasa de crecimiento. Algunos alimentos ricos en grasa son fuentes de vitaminas liposolubles, la ingestión de grasa además mejora la absorción de estas vitaminas y la palatabilidad del alimento.

La ingestión de colesterol y de grasas saturadas elevan el nivel de colesterol en el suero sanguíneo, lo que a su vez hace que se depositen placas arterioescleróticas en las paredes de las arterias. Esta teoría se basa en un gran número de estudios epidemiológicos, así como de experimentos a corto y largo plazo con animales y humanos^{53,54}. Sin embargo el colesterol es un componente necesario para mantener la vida y las funciones normales del cuerpo. Aproximadamente dos terceras partes del colesterol contenido en el cuerpo de las personas adultas es sintetizado en el hígado, y el resto es proporcionado por la dieta.

Los lípidos circulantes están estrechamente asociados a las proteínas formando macromoléculas complejas que actúan como principal vehículo

⁵³ Ziller S., **Grasas y Aceites Alimentarios**, Acribia, Zaragoza, España, 1996, p. 13 .

⁵⁴ Charnock J., **lipids and cardiac arrhythmia**, Progress Lipid Research, 33, 4, 1994, p.355, 385 .



de transporte de los lípidos. Estas lipoproteínas se clasifican en función de su densidad, en cuatro categorías: quilomicrones, proteínas de muy baja densidad (VLDL), lipoproteínas de baja densidad (LDL), y lipoproteínas de alta densidad (HDL), siendo más afines al transporte del colesterol las lipoproteínas de baja densidad y muy baja densidad por lo que el aumento del colesterol sérico está relacionado con el aumento en la ingestión de colesterol o ácidos grasos saturados en la dieta^{55,56}.

Diversidad de estudios han reflejado las relaciones entre el consumo de ácidos grasos insaturados y poliinsaturados de cadenas de carbono superiores a C₁₈ pertenecientes al grupo denominado Omega (identificados por las letras griegas: Ω, ω) y el consumo de esteroides de la disminución de lipoproteínas de baja y muy baja densidad. El aceite de semilla de uva de acuerdo con las referencias bibliográficas consultadas, representa una fuente importante de ácido linoleico, un ácido graso Omega 3 así mismo el segundo componente principal de este aceite es el ácido oleico, un ácido graso Omega 6.

Los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga, como el ácido linoleico son esenciales para el crecimiento y el buen estado de la piel evitando la resequead, el déficit inmunitario, y el retardo de crecimiento; en los niños se ha demostrado la necesidad de estos ácidos esenciales, los cuales se denominan así por que no pueden ser sintetizados de "novo" por el organismo y deben ser suministrados por la dieta. A nivel celular, las membranas son capaces de incorporar tanto

⁵⁵ Huang Y., et al, **Interrelationship between dietary protein cholesterol and n-6 polinsaturated, fatty acid metabolism**, Progress Lipid Research,32,1993, p.123-137 .

⁵⁶ Rice C. y Burdon, **Free radical-lipid Interactions and their pathological consequences**, Progress Lipid Research, 32, 1,1993, p.71-110 .



grasas saturadas como insaturadas sin embargo en el caso de las grasas saturadas, y la presencia de colesterol en éstas disminuyen la fluidez de las membranas ocasionando daños celulares incluso la muerte celular.

En el caso del ácido linoleico y oleico⁵⁷ se ha demostrado que son precursores de un grupo especial de prostaglandinas las cuales intervienen en funciones vitales para el organismo como son la síntesis de hormonas, la inmunidad, la constricción vascular, disminución del colesterol sérico y la regularización del dolor y las inflamaciones, sin embargo es el isómero cis el que contribuye con estos beneficios ya que los isómeros trans no presentan efecto positivo sobre la deficiencia de ácidos grasos.

Ácido oleico y ácido linoleico⁵⁸:

- Los ácidos linoleico y oléico: reducen las lipoproteínas de baja y muy baja densidad.
- Reducen las grasas séricas (de la sangre).
- Reducen la presión arterial en individuos normotensos e hipertensos.
- Reduce la viscosidad sanguínea y el aumento en la deformidad de los glóbulos rojos.
- Inhibe la agregación de plaquetas.

⁵⁷ Reichert R., Oilseed medicinals : In natural drugs, dietary supplement and in new functional foods, Food Science and Technology, 13, (2002), p.353-360 .

⁵⁸ Turgut Dunford N., Health benefits and processing of lipid-seed nutritionals, Food Technology, 55,11,2001, p.39-44 .



1.10 ACEITE VEGETAL COMESTIBLE.

Aceite vegetal comestible^{59,60}. - Se entiende por grasas y aceites que se componen de glicéridos de ácidos grasos y son de origen vegetal. Podrán contener pequeñas cantidades de otros lípidos, tales como fosfátidos, de constituyentes insaponificables y de ácidos grasos libres naturalmente presentes en las grasas o aceites.

El aceite vegetal comestible debe cumplir con las especificaciones:

Sensoriales:

Olor: Característico, ligero no desagradable y peculiar a las semillas de las cuales provenga el aceite, exento de olores extraños o rancios.

Sabor: Característico, ligero no desagradable y peculiar a las semillas de las cuales prevenga el aceite, exento de sabores extraños o rancios.

Apariencia: Líquido transparente y libre de cuerpos extraños a 293.15 K (20°C).

⁵⁹ **NMX-F-223-1985**, "vigente", Alimentos - aceite vegetal comestible.

⁶⁰ **CODEX STAN 019-1981**. "vigente", Norma del CODEX para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales del CODEX STAN. (REV. 2-1999).



Físicas y químicas:

El Aceite vegetal comestible debe cumplir con las especificaciones físicas y químicas anotadas en la Tabla 5.

ESPECIFICACIONES	MINIMO	MAXIMO
* Acidez (como ácido oléico), en %		0.06
Humedad y materia volátil, en %		0.05
Color (escala Lovibond)		35 A 4.5 R
* Índice de peróxido, en meq/kg		2.0
Prueba fría a 273 K (0°C), (horas)	5:30	
* Prueba caliente sin olores desagradables K (°C)	483 (210)	
* Horas (AOM) sin antioxidantes	10:00	
Contenido de jabón, en %		0.009
Impurezas insolubles, en %		0.0
Reacción de Kreiss (Rancidez)		Negativo
Antioxidantes, en % (principio activo) (véase 5.5)		

TABLA. 5, Especificaciones sobre los aceites vegetales de acuerdo a normatividad mexicana.⁶¹

El producto no debe contener ningún contaminante químico en cantidades que puedan representar un riesgo para la salud. Los límites máximos para estos contaminantes quedan sujetos a los que establezca la Secretaría de Salud.

⁶¹ NMX-F-223-1985, "vigente", Alimentos - aceite vegetal comestible.



Los aditivos permitidos por la Secretaría de Salud, en las cantidades que se señalan:

	% Max.
Tocoferoles	0.03
Galato de propilo	0.01
Galato de octilo	0.01
Acido tioldipropiónico y sus ésteres	0.01
Butilato de hidroxianisol	0.02
Butilato de hidroxitolueno	0.02
Resina de guayaco	0.01
Antioxidantes Sinérgicos	
Acido cítrico ó ácido fosfórico	0.005 % máx.

Y cualquier otro autorizado por la Secretaría de Salud.

TABLA, 6. Aditivos permitidos por la Secretaría de Salud.⁶²

⁶² Idem.



1.11 DETERMINACIONES EN GRASAS, COMÚNMENTE APLICADAS EN LA INDUSTRIA.

El control de la calidad de un aceite como el mantenimiento de sus características tanto fisicoquímicas como organolépticas es de suma importancia en la industria alimentaria por lo que se han determinado una serie de pruebas para conocer todos los factores implicados y las condiciones precisas en las que se encuentra la muestra en cuestión; útiles para la determinación o estimación del avance en el deterioro de un lípido.

Algunas de las pruebas para evaluar la calidad y las características de los aceites y grasas son las siguientes:

Determinación sensorial en grasas y aceites⁶³: El análisis se basa en el olor; es decir la característica organoléptica perceptible cuando la grasa se calienta a la temperatura especificada.

Determinación de humedad⁶⁴: Se basa en la eliminación de humedad por un aumento de temperatura.

Determinación de cenizas⁶⁵. La determinación del peso residual de la incineración de la muestra.

⁶³ NMX-F-473-1987, "vigente", Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales -determinación sensorial de impurezas indeseables.

⁶⁴ NMX-F-211-1987, "vigente", Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación de humedad y materia volátil.

⁶⁵ NMX-K-304-1972, "vigente", Método de prueba para la determinación de cenizas en aceites, grasas y ácidos grasos.



Determinación del índice de saponificación⁶⁶: Es la medida de los grupos reactivos alcalinos en aceites y ácidos grasos, se expresa como el número en miligramos de hidróxido de potasio que reaccionan con 1 g de muestra.

Determinación del índice de yodo por el método de Wijs⁶⁷: índice de yodo: Es la medida de la insaturación de las grasas y aceites y se expresa en términos del número de centigramos de yodo absorbido por gramo de muestra (por ciento de yodo absorbible). Este método se basa en la reacción del monocloruro de yodo en medio acético con los ácidos grasos, y en medir la cantidad de yodo que está presente libremente.

Determinación de rancidez en aceites y grasas (Método de Kreis)⁶⁸: La rancidez es el grado de descomposición común de las grasas, el cual se debe al ataque del oxígeno a los centros no saturados y esto se observa cuando los alimentos altos en grasa adquieren con el tiempo sabor y olor más fuertes.

Determinación del índice de peróxido⁶⁹: Indica los miliequivalentes de oxígeno en forma de peróxido por kilogramo de grasa o aceite. (IP). Este método se basa en la determinación de la solución de prueba de la cantidad de peróxidos contenidos por medio de una titulación.

⁶⁶ **NMX-K-555-1981**, "vigente", Aceites y ácidos - aceites secantes, ácidos grasos y ácidos grasos polimerizados - determinación del índice de saponificación.

⁶⁷ **NMX-F-152-S-1981**, "vigente", Alimentos para humanos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de yodo por el método de Wijs.

⁶⁸ **NMX-F-222-1975**, "vigente", Determinación de rancidez en aceites y grasas vegetales o animales.

⁶⁹ **NMX F-154-1987**, "vigente", Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de peróxido.



Determinación de ácidos grasos libres en aceites y grasas⁷⁰: Los ácidos grasos libres causantes de la acidez en grasas y aceites se extraen con alcohol caliente y se determinada por titulación con una base valorada hasta el cambio de color del indicador.

1.12 VIDA DE ANAQUEL.

El método más común consiste en seleccionar una simple condición abusiva, exponer el alimento a dicha condición durante diversos tiempos de almacenamiento, evaluar la calidad generalmente por métodos sensoriales y extrapolar los datos obtenidos a las condiciones de almacenamiento normales.

Sin embargo el estudio de la cinética correspondiente a un tipo específico de alimento no es fácil ya que los alimentos (que en su mayoría utilizan materia prima de origen natural) presentan variaciones intrínsecas en el alimento, imposibles de evitar. Por lo que generalmente se evalúa aleatoriamente el contenido de la materia prima en varios lotes destinados a la producción con el fin de obtener resultados representativos o lo más exactos posibles. De la misma forma, al realizar el estudio de la cinética de un alimento como el aceite, el objetivo fundamental es la delimitación de las variables involucradas en el deterioro del mismo (principalmente de la oxidación lipídica)⁷¹. Además de verificar y considerar en el caso de la aplicación de métodos

⁷⁰ **PROY-NMX-Y-302-SCFI-2003**, Determinación de ácidos grasos libres en grasas y aceites.

⁷¹ Labuza T. y Riboh D., **Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods**, Food Technology, 36, 1982, p.64-66 .



estadísticos que involucren el análisis sensorial, la variación de error y el nivel de confiabilidad del estudio diseñado.⁷²

La rapidez con que se oxida un aceite, depende principalmente de su contenido en enlaces dobles activos, pero también está influida por la presencia de ciertas sustancias naturales o artificiales, que pueden encontrarse en el aceite refinado por su adición industrial⁷³. A este tipo de especies químicas se les denomina antioxidantes y las más utilizadas en la conservación de aceites y grasas a nivel industrial, son: Butil Hidroxi Anisol (BHA) Número de identificación Europea (E320), Butil Hidroxi Toluol (BHT) Número de identificación Europea (E321) y TBHQ (Terbutilhidroquinona). De acuerdo con las normas internacionales Europeas y en el caso de la normatividad Mexicana las adiciones de estos antioxidantes de forma aislada o en conjunto no debe exceder los 200mg/kg^{74,75,76}.

⁷² Labuza T. y Schmidl M., Accelerated shelf-life testing of foods, Food Technology, 39, 1985, p.57-64 .

⁷³ Alton B. E., Op. cit., 40-57,135 .

⁷⁴ Hughes C., Op. cit., p.181-190 .

⁷⁵ Madrid, Los aditivos en los alimentos, Mundi-Prensa, Madrid-España, 1994, p.115-117 .

⁷⁶ NMX-F-223-1985, "vigente", Alimentos - aceite vegetal comestible.



CAPITULO II: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En el país no se cuenta con el desarrollo y aprovechamiento a nivel industrial del orujo de la uva para la obtención y refinación de aceite proveniente de la semilla de uva, a pesar de que la producción de uva anual en México es de 323 913 ton⁷⁷, esto representa un residuo agro-industrial considerable, el cual no se trata o se reutiliza para un proceso secundario, que además en el mejor de los casos se utiliza solo como forraje. De acuerdo con los estudios que se han realizado, el orujo de la uva contiene en su mayoría, ácidos: linoléico y oleico, es decir, se trata de una fuente alternativa de ácidos grasos esenciales.

Por ello el presente trabajo propone una alternativa, en el rubro de los alimentos la cual implique el aprovechamiento de la semilla de la uva, proveniente del orujo, para la obtención y refinación de aceite para consumo humano.

⁷⁷ **Siembras y cosechas perennes 2003**, Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), con información de las delegaciones de la SAGARPA en los Estados.



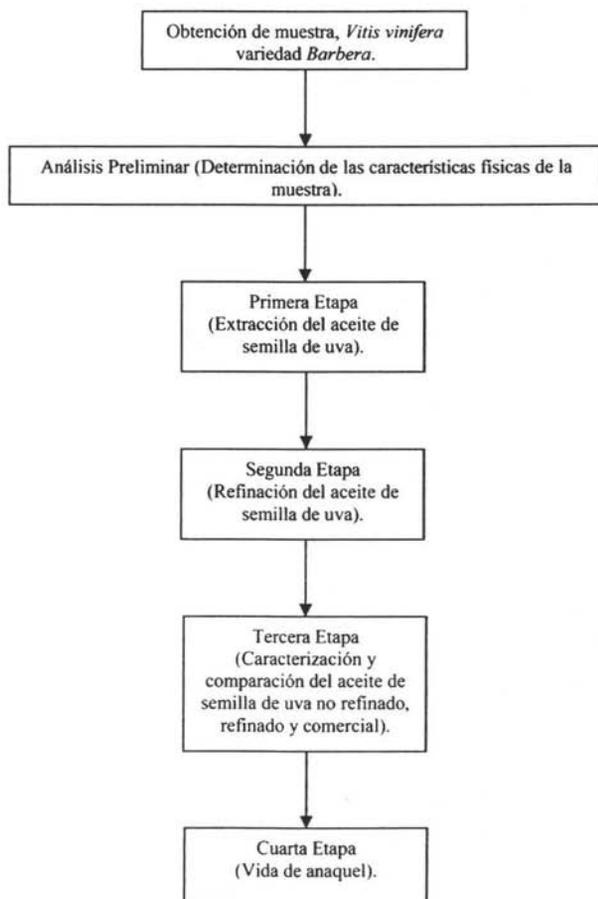
2.2 HIPÓTESIS:

“Si la semilla de la uva contenida en el orujo contiene ácidos grasos esenciales, los cuales son susceptibles de extraer y concentrar a partir de la materia prima utilizada, entonces, al obtener el aceite de la semilla del orujo de la uva y eventualmente realizar su refinación, se podrá obtener un producto apto para consumo humano”.



CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL**3.1 METODOLOGÍA.**

El proceso a manejar en el presente trabajo es el referido a la extracción por disolventes y la refinación química, debido a la naturaleza de la muestra ya que contiene una alta cantidad de celulosa y el contenido de grasa en la semilla no excede el 20% de material lipídico base seca, además se debe ubicar el proceso de acuerdo al destino y objetivo propuesto del estudio, lo cual conlleva a señalar directamente la repercusión del sistema de extracción y refinación del aceite hacia la adaptación del proceso dentro del ámbito industrial ya que uno de los objetivos del estudio es la factible utilización y aprovechamiento de un residuo real en la industria, como lo es el orujo de uva.

**ESQUEMA GENERAL**

FIGURA, 3. Esquema general.



ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA MUESTRA.

- Determinación de la cantidad de humedad de la muestra de orujo de uva.
- Contenido porcentual de la semilla de uva en la muestra de orujo.
- Determinación del contenido total de material lipídico en la semilla de uva.
- Determinación de la densidad del material lipídico.
- Determinación de la cantidad de humedad óptima en la muestra de orujo, para la separación de la semilla y la posterior extracción de aceite.

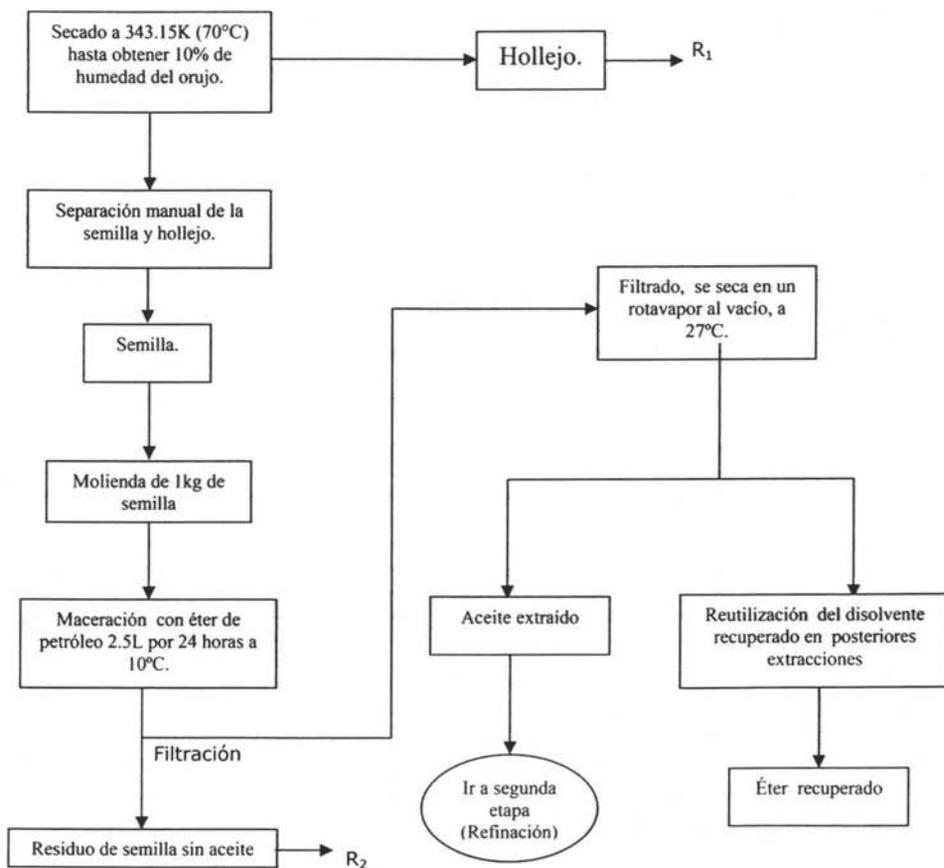
ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA MUESTRA.

Determinación de las características físicas de la muestra problema, para la obtención del aceite y su posterior refinación.



PRIMERA ETAPA.

Extracción del aceite de semilla de uva.



R₁ Hollejo y tallo, (Cáscara y tallo de la uva, puede ser utilizado para extracción de antioxidantes y emulsificantes "Material biodegradable").

R₂ Semilla sin aceite, material biodegradable, como parte complementaria de forraje.

FIGURA, 4. Esquema general de la primera etapa.



SECADO.

Se partió de la materia prima (orujo de uva, 3kg) el cual está constituido de cáscara y semilla, se introdujo la semilla en una secadora a 343.15K (70°C) hasta un contenido de humedad del 10%, para efectuar la molienda.

MOLIENDA.

Se tomó la semilla seca al 10% de humedad y se trituró en una licuadora a fin de disminuir el tamaño de partícula, una vez efectuada la molienda se procedió a la maceración de la semilla molida.

EXTRACCIÓN DEL ACEITE.

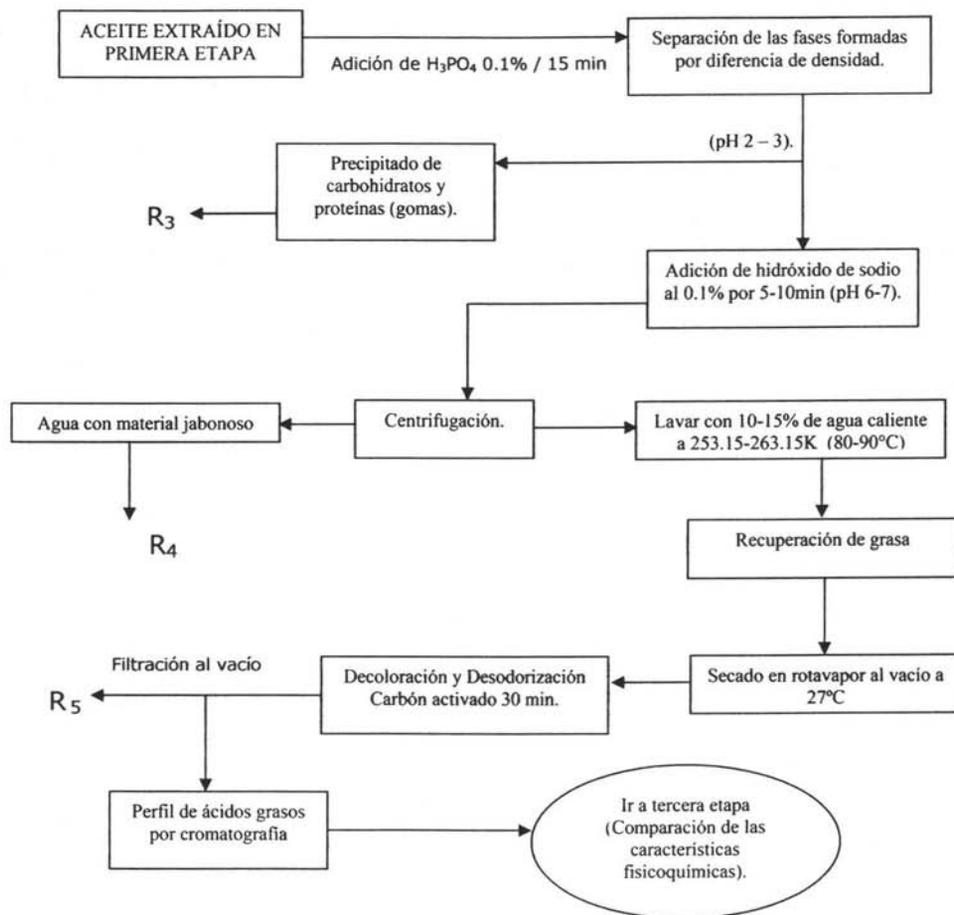
Se realizó mediante la maceración de 1kg de semilla de uva ya molida con 2.5L de éter de petróleo durante 24 horas a 10°C, una vez terminado el tiempo, se filtró el aceite obtenido para eliminar cualquier residuo de semilla.

SEPARACIÓN DEL DISOLVENTE.

Se separó el disolvente mediante destilación en rotavapor al vacío a 27°C.

**SEGUNDA ETAPA.**

Refinación del aceite de semilla de uva.



R₃ Incineración, (Evaluación de la cantidad acumulada del residuo para posible aplicación en fermentaciones, obtención de vinagre y otros productos secundarios, con respecto de los costos.)

R₄ Neutralizar y desechar en drenaje.

R₅ Recuperación del carbón activado para su reutilización.

FIGURA, 5. Esquema general de la segunda etapa.



Desgomado.

Precipitación de los carbohidratos y proteínas. Se adicionó ácido fosfórico en volumen igual a la cantidad de aceite crudo 0.1% en Etanol, a 323.15K (50°C) por 15 min.

Neutralización.

Eliminación de ácidos grasos libres, mucílagos, glicéridos neutros e impurezas. Se adicionó hidróxido de sodio al 0.1% en Etanol, por 5-10min, (en relación 1:1 del volumen adicionado del ácido, evaluando el pH, hasta la obtención de un valor de 7).

Lavado con agua.

Aquí la grasa o aceite procedente del tratamiento alcalino es lavada con 10-15% de agua caliente 323.15K (50°C), por centrifugación a 15000rpm y se efectuó la separación de las fases formadas.

Sección de secado.

El aceite recuperado se colocó en un rotavapor al vacío a 27°C, con el fin de eliminar las trazas de agua contenidas en el mismo.

Decoloración y desodorización.

Se colocó el aceite refinado con carbón activado en proporción de 1% con respecto al peso del aceite a 323.25K (50°C), por 30 min, posteriormente se filtró en caliente y al vacío para la separación del agente decolorante.



Cabe señalar que se realizó la refinación química antes mencionada utilizando agua destilada como disolvente de los reactivos involucrados en las fases de desgomado y neutralización, sin embargo, al efectuar la refinación del aceite en un medio mas denso que el aceite extraído, colocó físicamente a la fracción lipídica en contacto directo con el álcali utilizado por lo que se obtuvieron pérdidas de material oleoso de hasta 64% debido a una saponificación parcial de la muestra de aceite extraído en la fase de neutralización, condición que no se presenta en un medio Etanólico debido a que la densidad del etanol es menor que la fracción lipídica evitando así el contacto directo con el medio alcalino.

PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS^{78,79}.

Con el fin de obtener la comparación de la composición de ácidos grasos contenidos en el aceite extraído, se empleó la cromatografía de gases, utilizando estándares de ácidos grasos.

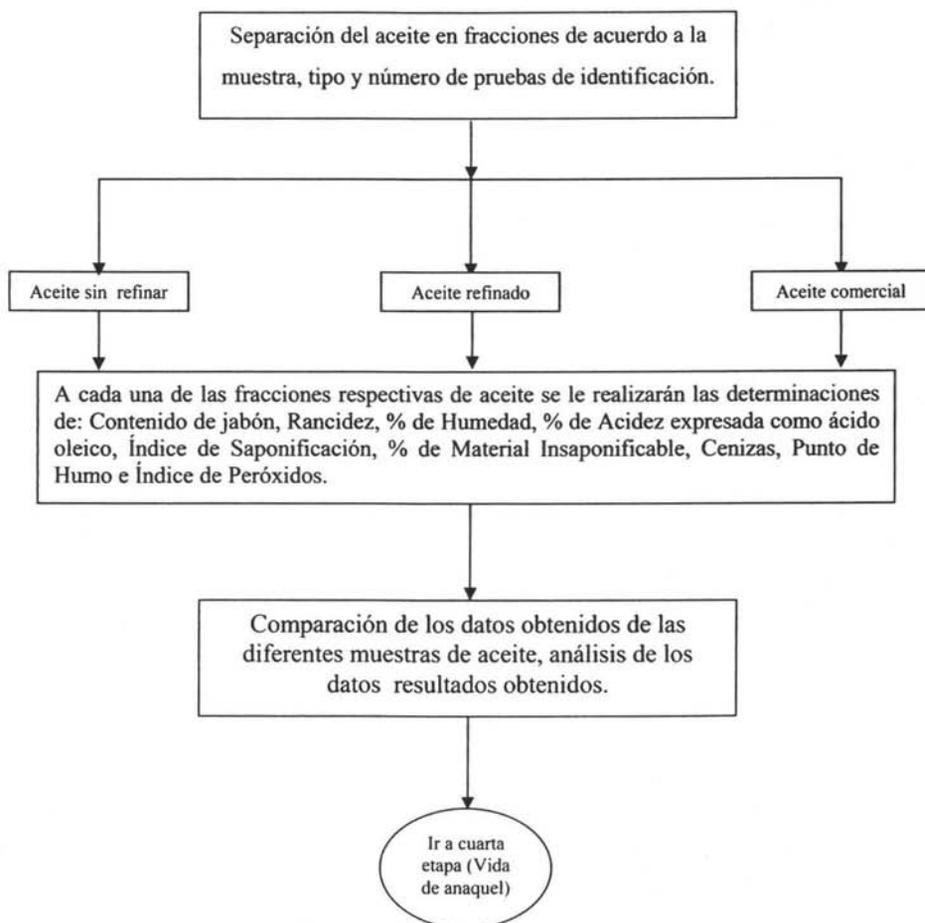
Para la preparación de la muestra se requiere la saponificación y esterificación de la muestra de aceite, la cual consistió en tomar 350mg de aceite, adicionando estándar interno ($C_o = 0.2\text{mg/mL}$), se evaporó con nitrógeno y el concentrado se saponificó (2mL de hidróxido de potasio en metanol al 5%), durante 1 hora a 353.15K (80°C), se enfrió y se llevó a cabo la metilación (2mL de ácido clorhídrico en metanol al 10% más 100 μL de trifloruro de boro durante 1 hora a 353.15K o (80°C), se realizó una extracción (4mL de agua más 3mL de tolueno-hexano, se agitó por 1 min. y se centrifugó por 10 min.), se retiró el sobrenadante y se colocó en un matraz aforado de 25 mL; al líquido restante se le realizan dos extracciones consecutivas (3 y 2mL de tolueno : hexano con 4 y 3 mL de agua respectivamente) retirando los respectivos sobrenadantes para así colectarlos en el matraz aforado de 25mL, por último se tomó 1 μL y se inyectó por triplicado al cromatógrafo de gases, bajo las condiciones indicadas anteriormente.

⁷⁸ AOAC –IUPAC Method, AOAC Official Method 965.49 Fatty Acids in Oils and Fats, American Oils Association Chemistry Official Methods of Analysis, (Oils and fat), Chapter 41, 1995 .

⁷⁹ AOAC –IUPAC Method, AOAC Official Method 963.22 Methyl Esters of Fatty Acids in Oils and Fats, American Oils Association Chemistry Official Methods of Analysis, (Oils and fat), Chapter 41, 1995 .

**TERCERA ETAPA.**

Análisis y comparación de las características químicas y fisicoquímicas del aceite de semilla de uva refinado, sin refinar y comercial.



FIGURA, 6. Esquema general de la tercera etapa.



Con el fin de obtener resultados factibles de reproducir bajo las mismas condiciones de trabajo, se realizó cada una de las pruebas por triplicado.

DETERMINACIÓN DE %HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL.

Se colocó a peso constante un matraz bola al cual se adicionaron 5g de la muestra de aceite. Posteriormente se colocó en un rotavapor al vacío a 303.15K (100°C), (observando la posible presencia, de burbujas), dejando por 15min y elevando la temperatura a 313.15K (110°C) por 5min más. El peso final del aceite se determinó por diferencia de peso.

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EXPRESADA COMO ÁCIDO OLEICO.

En un matraz Erlenmeyer de 125 o 150mL, se colocaron 0.5g de lípidos y se adicionaron 25mL de alcohol previamente neutralizado (utilizando fenolftaleína como indicador al 0.1%). Se calentó en un baño de agua en ebullición suave y se tituló en caliente con hidróxido de potasio en etanol (0.0025N).

ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN.

Se realizó la saponificación de 2g de lípidos mediante un equipo a reflujo durante 1 hr con solución alcohólica de KOH 0.5 M. Posteriormente se tituló con ácido clorhídrico valorado 0.5N, utilizando fenolftaleína como indicador. Realizando previamente un blanco de reactivos.



MATERIAL INSAPONIFICABLE.

Se transfirió el producto de la saponificación a un embudo de separación con ayuda de 50 mL de agua. Se obtuvieron tres porciones de 50mL de éter etílico y una vez recolectados los extractos etéreos se recuperó el disolvente mediante rotavapor al vacío y por diferencia de peso se determinó el material insaponificable.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE JABÓN.

Se preparó previamente la solución para análisis (acetona : agua : indicador azul de bromotimol). Se determinaron exactamente 4g de aceite el cual se calentó con agua en baño maría a ebullición. Se agregó posteriormente acetona y se observó si la mezcla presentaba la formación de dos fases.

DETERMINACIÓN DE CENIZAS.

Se pesaron de 3 a 5 gramos de muestra en un crisol, previamente colocado a peso constante y se calcinó la muestra, posteriormente se colocó la muestra calcinada en la mufla hasta conseguir cenizas blancas para efectuar el cálculo del porcentaje de cenizas.

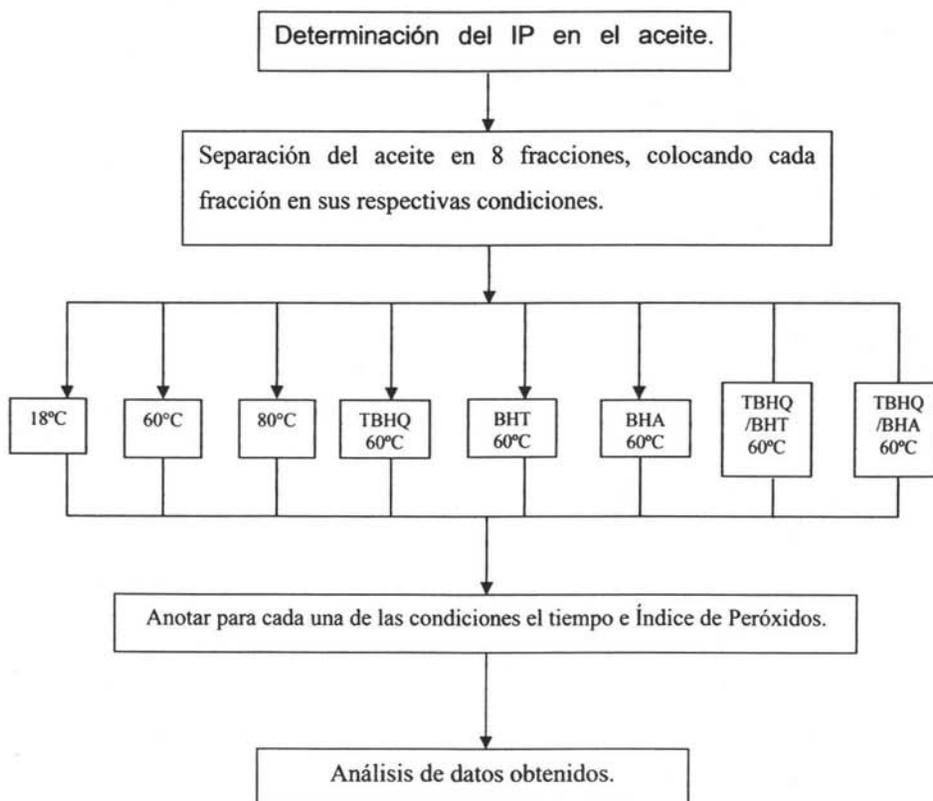
ÍNDICE DE PERÓXIDOS.

Se pesaron $2.5g \pm 0.1$ de la muestra y se disolvió en diclorometano, adicionando una disolución de yoduro de potasio, posteriormente se dejó en la oscuridad y se tituló con disolución valorada de tiosulfato de sodio, utilizando como indicador una solución de almidón.



CUARTA ETAPA.

Vida de anaquel.



FIGURA, 7. Esquema general de la cuarta etapa.
ADICIÓN DE ANTIOXIDANTES.



Una vez obtenido el aceite refinado y separado en 8 fracciones para la realización de las pruebas. Cinco de las fracciones separadas se utilizaron para las pruebas con antioxidantes de uso común en la industria alimentaria, (BHT, BHA, TBHQ, mezcla 1:1 de BHA / TBHQ, mezcla 1:1 de BHT / TBHQ) en concentración de acuerdo a la normatividad, (límite máximo 200ppm) colocando las muestras en condiciones prooxidantes y comparando el comportamiento sin la presencia de antioxidantes con el resto de las fracciones previamente separadas.

Cabe aclarar que en el caso de la introducción del producto en el ámbito internacional se debe atender a normas internacionales, sobre todo en el caso de los límites máximos permisibles de antioxidantes BHA, BHT y TBHQ, como son (175ppm, 75ppm y 120ppm) respectivamente, señalados en la norma: CODEX STAN 019-1981.

DETERMINACIÓN DEL INDICE DE PERÓXIDOS (IP).

Se determinó el IP para la muestra de aceite refinado. Con el fin de establecer el comportamiento y estabilidad del aceite bajo condiciones prooxidantes 353.15K (80°C), 333.15K (60°C), 291.15K (18°C), midiendo el índice de peróxidos hasta el crecimiento máximo, registrando para cada caso el tiempo bajo las condiciones especificadas.



CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS PRELIMINAR:

El análisis preliminar de la materia prima problema, constituye un fundamento indispensable antes de todo análisis químico a efectuar, ya que las características intrínsecas de la misma, determinarán el método más adecuado de examinación y tratamiento de la muestra. Dicho análisis requiere además de la obtención de datos representativos, con el fin de mostrar el comportamiento y/o las características generales del lote analizado.

Se determinó primeramente la humedad y el porcentaje de semilla de uva contenida en las muestras de orujo obteniendo los siguientes datos:

Humedad de la muestra de orujo: 49 – 51%

Semilla de uva contenida en la muestra de orujo: 85 – 90%

Con el fin de verificar la óptima extracción del aceite de la semilla, se realizó por triplicado una extracción por el método de Goldfish, obteniéndose que el extracto lipídico de la semilla de uva es del orden de 15 - 20.5%, así mismo, Santamaría Jiménez Sair⁸⁰, señala que el contenido de aceite se encuentra en el intervalo de 14 – 20%, por lo cual el resultado del procedimiento se considera representativo.

⁸⁰ Santamaría Jiménez S., Op. cit, p.69-70 .



Se determinó la humedad óptima de la semilla del orujo de la uva para la extracción, partiendo de la obtención de la mayor cantidad de grasa recuperada con el mínimo de disolvente orgánico utilizado en la maceración de 250g contenidos en la malla 60, proveniente de muestras con un contenido de humedad (20%, 15%, 10%, 5%).

Contenido de grasa total en 100g de semilla de uva: 15 – 20.5g

Porcentaje de humedad en la semilla de uva	Grasa recuperada por cada 100g de muestra de semilla de uva contenida en la malla 60
20%	10 – 11g
15%	13 – 15g
10%	15 – 19g
5%	14 – 18g
Relación disolvente : semilla (3:1)	

TABLA. 7, Datos obtenidos de la extracción de grasa de muestras con diferente contenido de humedad.

Se determinó que la humedad óptima requerida de la semilla del orujo de la uva para efectuar la molienda, se debe encontrar al 10% de humedad y se debe mantener una relación disolvente : semilla (3:1).

Si bien es cierto, se logra una disminución efectiva del tamaño de partícula a una humedad del 20% con un comportamiento homogéneo y con menos aumento de temperatura pero la presencia de mayor cantidad de humedad afecta la extracción ya que disminuye la acción del disolvente orgánico utilizado (éter de petróleo), mientras que debido



a la naturaleza de la semilla de uva, la cual es alta en fibra, a una humedad del 10 %, se presenta durante la molienda un calentamiento del equipo, favoreciendo la fricción de la materia prima y el aumento de la temperatura por lo que se presenta una disminución en el contenido de humedad de hasta un 5%, lo cual favorece la extracción vía disolventes orgánicos, sin daño a la semilla, como el obtenido si directamente se lleva a la desecación al 5% en la secadora.

Lo anterior coincide con lo reportado por Sair Santamaría Jiménez⁸¹, D Boskou⁸² y E. Bernardini⁸³, por lo cual se establece que la humedad óptima de la semilla del orujo de la uva, para efectuar la molienda es: 10% de humedad.

4.2 PRIMERA ETAPA:

Una vez secado el orujo al porcentaje de humedad establecido como óptimo y separada la semilla, se realizó la molienda, de la cual se separó la muestra molida contenida a partir de la malla 60 y se colocó en maceración con éter de petróleo en relación 3:1 (disolvente : semilla) por 24 horas con agitación constante. Se obtuvo, que por cada kg de semilla de uva base seca se extrae aceite no refinado de 150 – 190g. Lo anterior establece una adecuada extracción del aceite de semilla de uva ya que el análisis realizado por el método Goldfish realizado, señala que el contenido total de la fracción lipídica en la

⁸¹ Idem.

⁸² Boskou D., Op cit., p.61 .

⁸³ Bernardini E., Op cit., p.70 .



semilla de uva se encuentra en el intervalo de 15 - 20.5g por cada 100g de muestra.

En otras palabras: Por cada kg de semilla de uva con un contenido de humedad del 10% se obtendrá aproximadamente el 15 - 19 % ó 150 - 190g ó 166.66 - 211.11 mL de aceite refinado.

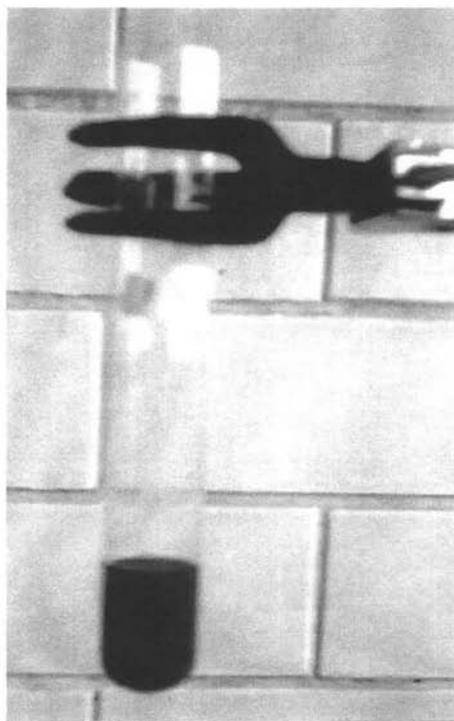


FIGURA.8 Fotografía del aceite de semilla de uva sin refinar.



Porcentaje de humedad de la muestra de orujo de uva	49 – 51%
Porcentaje de semilla de uva contenida en el orujo muestra	85 – 90%
Humedad óptima de la muestra para la extracción de la fracción lipídica mediante el uso del disolvente orgánico	10%
Densidad del aceite crudo extraído	0.9 g/ml
Porcentaje de fracción lipídica contenida en la semilla de uva base seca	15 – 20.5%
Porcentaje de fracción lipídica extraída mediante el uso del disolvente orgánico	14 -19%

TABLA. 8, Datos obtenidos del análisis preliminar y primera etapa.

4.3 SEGUNDA ETAPA:

Se determinó la concentración mínima requerida de ácido fosfórico, utilizando como referencia los estudios realizados por E. Bernardini⁸⁴, donde menciona un uso de ácido fosfórico de hasta 3%. Por lo que se realizaron diferentes concentraciones de medio ácido con el fin de identificar la concentración mínima a la cual se obtiene la máxima concentración de gomas, (las concentraciones utilizadas fueron: 10%, 2%, 1%, 0.5%).

⁸⁴ Idem.



Concentración de ácido fosfórico	Gramos de gomas eliminadas por cada 100g de aceite extraído
10%	1.2 - 1.3g
2%	1 - 1.3g
1%	1 - 1.3g
0.5%	0.7 - 0.9g

TABLA. 9, Determinación de la concentración óptima de ácido fosfórico a emplear en la etapa de desgomado.

La concentración de trabajo de la etapa de desgomado se estableció como ácido fosfórico al 1%, ya que fue la cantidad mínima a la cual se presentaba la misma y máxima cantidad de gomas eliminadas, resultando del orden de: 1 - 1.3%. Por lo que la cantidad de hidróxido requerido para la etapa de neutralización del ácido utilizado dependerá del número de moles presentes en el sistema y con base en la estequiometría y volumen correspondiente.

Se realizó la refinación química del aceite de semilla de uva, obteniendo los siguientes datos de las pérdidas intrínsecas del sistema de refinación con respecto al volumen inicial del aceite de semilla de uva extraído sin refinar:



Pérdidas por etapa			Pérdidas totales una vez refinado con respecto al aceite crudo tratado.
Desgomado	Neutralización	Decoloración y desodorización	
1.0 - 1.3%	1.5 - 2%	0.1 - 0.2%	2.6 - 3.5%

TABLA. 10, Pérdidas durante la refinación.

Con respecto a la cantidad de aceite extraído, una vez realizada la refinación, se pierden por cada 100g obtenidos aproximadamente 2.6 – 3.5 gramos, cabe aclarar que dichas pérdidas se encuentran constituidas no solo por ácidos grasos libres contenidos en la muestra sino material insaponificable.

Además la neutralización del aceite, presenta la característica de desodorizante ya que el aceite extraído de esta etapa contiene un olor característico de menor intensidad, confirmando lo expuesto por Ortiz Ramirez V. Fernando⁸⁵, donde en su trabajo señala este fenómeno al momento de realizar una refinación de aceite debido a la interacción del hidróxido con moléculas responsables de impartir olor.

⁸⁵ Ortiz Ramirez V. Fernando, Op cit., p. 79 .



En lo que se refiere a la decoloración mediante el uso de carbón activado, cabe señalar que no solo se presenta una disminución de la intensidad de color del aceite, sino además se presenta una disminución en el olor. Este tratamiento es de uso común en la industria alimentaria, basado en la decoloración por adsorción del compuesto decolorante (en este caso carbón activado), el cual se encuentra determinado por la afinidad del soluto, tiempo de contacto y la superficie de contacto.



FIGURA.9, Fotografía de la neutralización del aceite de semilla de uva.



ETAPA	TRATAMIENTO
Desgomado.	Ácido fosfórico al 1% en etanol, por 15 min, 323.15K (50°C), agitación.
Centrifugado a 15000rpm y separación de la gomas.	
Neutralización.	Hidróxido de sodio al 1% en etanol, 5 – 10 min, agitación.
Centrifugado a 15000rpm y recuperación de la fase lipídica.	
Lavado.	Agua destilada, 323.15K (50°C) en proporción de 10 – 15% .
Decoloración y desodorización.	Adición de carbón activado 1%, agitación a 323.15K (50°C).
Filtración.	
Secado en rotavapor al vacío a 27°C	

TABLA. 11, Condiciones óptimas de la refinación.

Una de las características de los aceites vegetales es la presencia específica esteroides, los cuales, son compuestos importantes dentro de los aceites debido a su intervención en la formación de peróxidos inhibiendo la acción de los posibles metales presentes. Diversos estudios han demostrado que un aumento en la ingesta diaria de esteroides contribuye a la disminución de colesterol sérico. Con el fin de determinar cualitativamente la presencia de compuestos similares a los esteroides, se realizó una cromatografía en placa fina a la cual se agregó una muestra de referencia con una cantidad conocida de esteroides (ver fig. 10).



CROMATOGRAFÍA EN PLACA FINA

Eluyente utilizado: (hexano: acetato de etilo, 90:10). La muestra se corrió en una campana de revelado. Éste se realizó mediante la adición de dos reactivos reductores (DPPH, ácido cérico), y calentamiento.



* REFERENCIA: Mezcla de esteroides compuesta por β -sitosterol y estigmasterol.

**MUESTRA: aceite de semilla de uva refinado.

FIGURA.10, Cromatografía en placa fina de aceite refinado.



La placa cromatográfica obtenida permite evaluar de forma cualitativa la presencia de compuestos de similar comportamiento a los esteroides utilizados como referencia, por lo que la muestra de aceite de semilla de uva refinado contiene esteroides.

4.3.1 PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS.

Con el fin de evaluar e identificar el contenido de ácidos grasos de la muestra de aceite de semilla de uva crudo y refinado, se realizó un perfil de ácidos grasos, para lo cual se tomaron por separado 10 g de aceite crudo y aceite refinado. Las muestras se colocaron en un matraz de 250ml, con 200ml de KOH 0.5M en etanol, en agitación constante, durante 32 horas, asegurando la saponificación completa de la muestra de aceite; una vez realizado esto se trasvasó a un embudo de separación de 500ml y se agregaron 150ml de hexano y 35ml de etanol para evitar la formación de espuma por los jabones presentes y se separaron las fases, desechando el disolvente orgánico y colocando el material saponificado en 300ml de ácido clorhídrico 0.5M por aproximadamente 12 horas. Una vez obtenido el material lipídico, se agregó éter de petróleo para concentrar mediante rotavapor al vacío.

Se realizó una cromatografía en placa fina del aceite recuperado con el fin de comprobar la presencia exclusivamente de ácidos grasos.



CROMATOGRAFÍA EN PLACA FINA

Eluyente utilizado: (hexano: acetato de etilo, 80:20). La muestra se corrió en una campana de revelado. Éste se realizó mediante la adición de dos reactivos reductores (DPPH, ácido sérico), y calentamiento.



*MUESTRA: aceite de semilla de uva refinado después de efectuada la saponificación completa y la reacidificación.

**MUESTRA: aceite de semilla de uva crudo después de efectuada la saponificación completa y la reacidificación.

FIGURA.11, Cromatografía en placa fina de aceite crudo y refinado una vez realizada la saponificación completa de la muestra.



Una vez obtenidas las muestras de aceite por separado, se esterificaron de acuerdo al método descrito por AOAC para realizar el perfil de ácidos grasos. Se utilizó el método de patrón interno (ácido linoleico), como patrón de área para cada curva con respecto a su concentración y el método de curva patrón como referencia, con el fin de identificar los picos del cromatograma y el factor de respuesta (F_r), las muestras, (aceite de semilla de uva no refinado, refinado y comercial), se inyectaron por triplicado cada una, obteniendo los datos: tiempo de retención y área total del pico correspondiente a cada ácido graso identificado, por lo que con lo anterior se obtuvieron los siguientes cromatogramas.

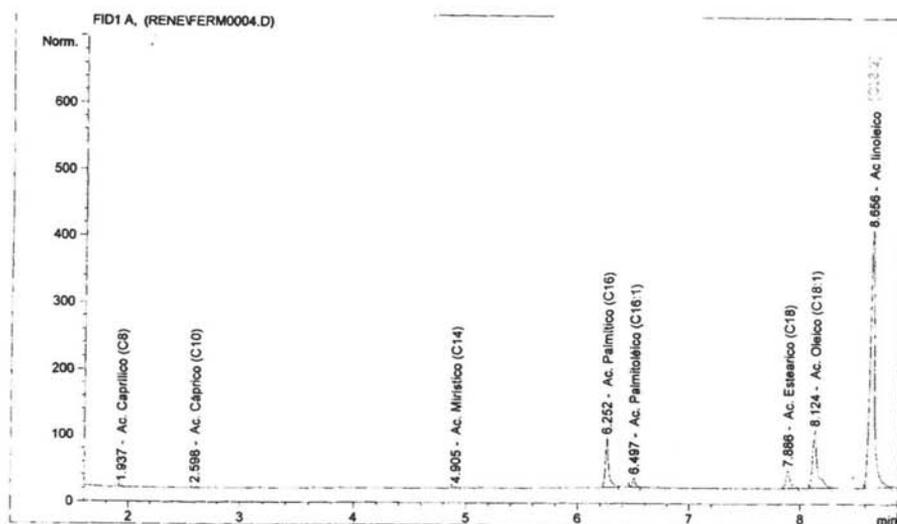


FIGURA. 12, Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva no refinado.

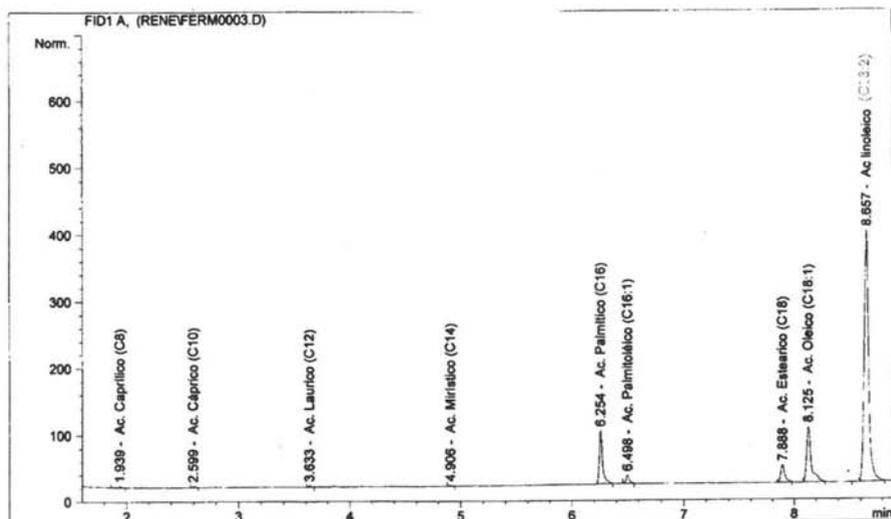


FIGURA. 13, Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva refinado.

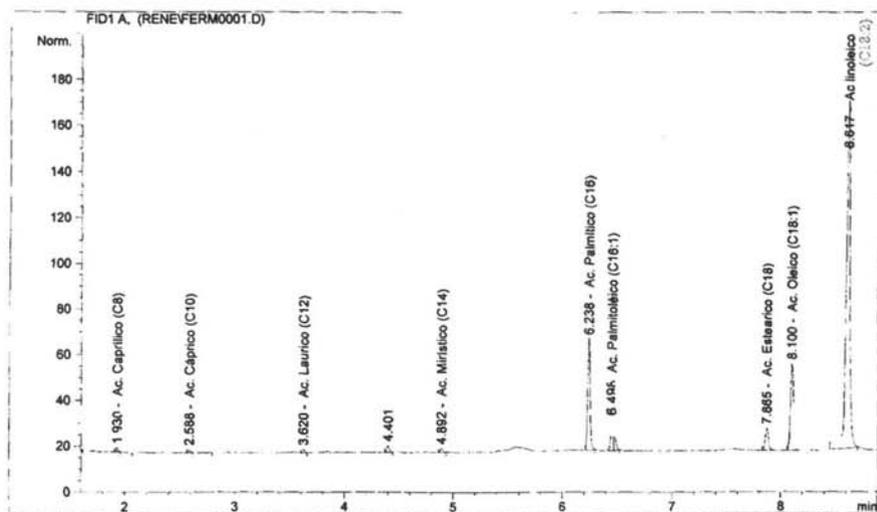


FIGURA. 14, Cromatografía de gases. Aceite de semilla de uva comercial.



Ejemplo de cálculo para las áreas obtenidas de los ésteres inyectados correspondientes a la muestra de aceite crudo.

La concentración inyectada de palmitato en la muestra patrón: 0.2mg/μL, Obteniendo un área de 74.17612

Por lo tanto: El factor de respuesta: $F_r = \frac{A_{ref}}{C_{ref}}$

$$F_r = \frac{74.17612}{0.2\text{mg}/\mu\text{L}} = 370.8806$$

Por lo que la concentración problema estará dada en función del factor de respuesta correspondiente al éster, a las mismas condiciones de inyectado. La muestra problema se inyectó, a una concentración de 0.2mg/μL, y se disolvió en 1000μL

$$C_{(\text{ÉSTER})} = \frac{A_{(\text{ÉSTER})}}{F_r}$$

$$C_{\text{palmitato}} = \frac{153.4194}{370.8806} = 2.0683\text{mg}$$

$$20\text{mg} \text{ — } 100\%$$

$$2.0683\text{mg} \text{ — } X$$

$$X = 10.3415\text{g de ácido palmítico}$$

por cada 100g muestra.



Ácido graso	Aceite crudo	Aceite refinado	Aceite comercial
Linoléico(C18:2)	69.74%	71.09%	71.33%
Oleico(C18:1)	11.15%	10.91%	9.96%
Palmitico(C16:0)	9.82%	10.47%	11.63%
Estearico(C18:0)	2.30%	2.36%	2.73%
Palmitoleico(C16:1)	1.24%	1.26%	1.35%
Caprico(C10:0)	0.22%	0.45%	0.36%
Caprílico(C8:0)	0.19%	0.43%	0.33%
Mirístico(C14:0)	0.15%	0.21%	0.16%
Laurico(12:0)	0.13%	0.31%	0.10%

TABLA. 12, Composición porcentual de los ácidos grasos en las muestras de aceite.

	Aceite crudo	Aceite refinado	Aceite comercial
Grasa poliinsaturada (g/100g):	69.74g	71.09g	71.33g
Grasa monoinsaturada (g/100g):	12.37g	12.18g	11.31g
Grasa saturada (g/100g):	12.84g	14.33g	15.34g

TABLA. 13, Composición lipídica de las muestras de aceite.



En las tablas 12 y 13, se muestran los contenidos porcentuales de los ácidos grasos de las distintas muestras de aceite (aceite de semilla de uva no refinado, refinado y comercial), al referirse a cada una de las muestras, se aprecian pequeñas variaciones cuantitativas en el contenido de cada uno de los ácidos grasos encontrados, sin embargo la discrepancia de los datos obtenidos no es significativa, por lo que en términos generales, es posible considerarlas como muestras equivalentes en el contenido porcentual de ácidos grasos, señalando al ácido linoléico como el componente de proporción mayoritaria.

4.4 TERCERA ETAPA:

Se realizaron las correspondientes determinaciones a cada una de las muestras de aceite de semilla de uva (aceite no refinado, refinado y comercial), con el fin de evaluar las características fisicoquímicas de las muestras.



Determinaciones	Aceite de semilla de uva sin refinar	Aceite de semilla de uva refinado	Aceite comercial refinado de semilla de uva
Coloración	Amarillo - ámbar	Amarillo claro	Verde claro
Densidad (g/ml)	0.90	0.88	0.88
Punto de humo (°C)	124 - 127 °C	124 - 125°C	124 - 126°C
Acidez titulable	0.00099%	0.00079%	0.0005%
% de Humedad	-	-	-
Cenizas (g/100 g muestra)	-	-	-
IS (mg de KOH/g muestra)	105.50	107.99	110.86
Material insaponificable (g/100g muestra)	5.26	2.44	2.03
% Contenido de jabón	-	-	-
Índice de Peróxidos (meq / kg muestra)	0.8	0.8	104.0
Estado físico del aceite	líquido	líquido	líquido
Contenido de ácidos grasos por cada 100g de aceite			
Linoléico(C18:2)	69.74%	71.09%	71.33%
Oleico(C18:1)	11.15%	10.91%	9.96%
Palmítico(C16:0)	9.82%	10.47%	11.63%
Estearico(C18:0)	2.30%	2.36%	2.73%
Palmitoleico(C16:1)	1.24%	1.26%	1.35%
Caprico(C10:0)	0.22%	0.45%	0.36%
Caprílico(C8:0)	0.19%	0.43%	0.33%
Mirístico(C14:0)	0.15%	0.21%	0.16%
Laurico(12:0)	0.13%	0.31%	0.10%

TABLA. 14, Determinaciones y comparación de los aceites.



Densidad, Coloración y Olor.

El aceite del orujo de la semilla de uva extraído (crudo), presenta una densidad de 0.9g/ml y una coloración ámbar, además se percibe un olor fuerte y característico del aceite. Por otro lado, una vez realizada la refinación, el aceite presenta una disminución de densidad como de coloración a amarillo claro y un olor aunque persistente en su característica, de menor intensidad al aceite crudo, ya que al realizar la refinación se eliminó material gomoso y algunos compuestos responsables de la impartición de coloración.

Punto de humo.

El aceite extraído y refinado a una temperatura de 124-125°C, presenta una descomposición, la cual es factible de ser observada a simple vista como humo. Esto indica que si bien es cierto que un alimento freído con este aceite alcanzaría una temperatura mayor al punto de ebullición del agua, el alimento también correría el riesgo de adquirir un sabor y olor desagradables, además de que se podría presentar una excesiva emanación de humo, debida a que en condiciones normales de cocinado y freído de los alimentos, la temperatura a la cual es elevado un aceite supera el punto de ebullición del agua, por lo que en este sentido no se aconsejaría como un producto susceptible de freído y cocción de los alimentos; sino por el contrario el aceite de semilla de uva se recomienda principalmente para la elaboración de bases de ensaladas y aderezos, preparación de mayonesas, formulación de emulsiones y en general en la preparación de alimentos a temperatura ambiente, enriqueciendo la ingesta de ácidos grasos esenciales en la dieta, con el



menor grado de alteraciones posibles, con el fin de conservar las características y funcionalidades principales del aceite.

Humedad.

Para el caso de la cantidad de humedad contenida en las tres muestras de aceite de semilla de uva manejadas (aceite sin refinar, aceite refinado, aceite comercial), no fue posible la detección del contenido de humedad y material volátil, ya que la humedad, el material volátil o ambos se encuentran en menor cantidad que la suficiente para ser detectada por el método descrito por la norma mexicana NMX-F-211-1987, que de acuerdo con ella es aceptable para consumo humano la calidad del aceite con base en el porcentaje de humedad y material volátil.

Acidez.

En el proceso de neutralización y lavado, se favorece la eliminación mayoritaria de los ácidos grasos libres, observando que el aceite extraído y refinado presenta una disminución de la acidez, en comparación con la muestra de aceite no refinado.

Contenido de jabón.

En cuanto al contenido de jabón el método descrito por la norma con concordancia a normas internacionales como CODEX, no se detecta la presencia de jabón. Una detección positiva de material jabonoso mostraría la posible deficiencia del lavado o la excesiva adición del álcali en el proceso de neutralización, los aceites vegetales comestibles (como



en el caso del presente estudio) no deben contener materiales jabonosos.

Material Insaponificable.

El material insaponificable se encuentra presente en las muestras de aceite, pero es posible observar la disminución del 50% de material insaponificable del aceite crudo al aceite refinado; lo cual indica que se efectuó adecuadamente la decoloración y desodorización. Si se compara con los límites máximos especificados para el aceite de semilla de oliva se encuentra que el valor máximo permitido, corresponde a 3g de material insaponificable por 100g de muestra, pero cabe señalar la necesidad de una regulación específica para el aceite de semilla de uva, debido a que por sus características y cualidades específicas, requiere de parámetros exclusivos y adecuados de aplicación a este producto.

Índice de saponificación.

En los resultados obtenidos de índice de saponificación no hubo diferencia significativa entre las muestras de aceite, de lo cual se puede decir que en el proceso de refinación efectuado no hay pérdidas del material saponificable una vez realizadas las etapas de acidificación, neutralización y lavados.

Contenido de cenizas.

No se detectó la presencia de cenizas contenidas por cada 100g de muestra para los casos de aceite no refinado, refinado y comercial, mediante el empleo del método descrito por la norma mexicana.



Contenido de ácidos grasos.

El aceite contiene principalmente ácido linoléico, oleico, palmítico, palmitoleico y esteárico los cuales en su mayoría son ácidos grasos insaturados, por lo que a temperatura ambiente el aceite es líquido, lo cual favorece su aplicación en los productos sugeridos (como aderezos, bases para mayonesas, etc.), ya que presentaría una difusión adecuada en los alimentos.

4.5 CUARTA ETAPA:

Con el fin de determinar la vida de anaquel del producto, se procedió a realizar el estudio, basándose en el IP formado en las muestras de aceite, colocadas bajo condiciones prooxidantes, en este caso, eligiendo como principal variable de estudio, el incremento de la temperatura, obteniendo los resultados que se muestran en las siguientes tablas. Así mismo se muestran además los datos obtenidos del IP de las muestras adicionadas con sus respectivos antioxidantes.

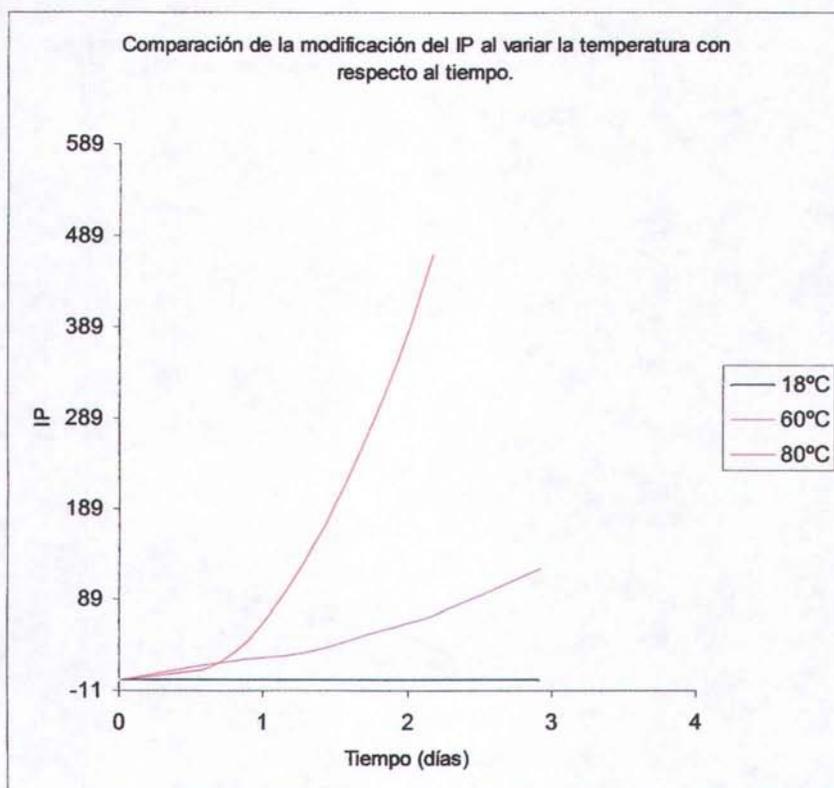


FIGURA. 15, Gráfico comparativo de la evolución del IP al variar la temperatura con respecto al tiempo.

En la figura 15 se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de formación de peróxidos; en el caso de la curva a 80°C, al transcurrir un tiempo de exposición de 1 día, el nivel de IP alcanzado es



aproximadamente de 130meq/kg, comparado con los estudios realizados por Yan Haw – Yu Lang⁸⁶, (los cuales colocan los aceites de maíz, soya, y olivo en freído a 90°C) alcanzan valores por debajo de los obtenidos por el aceite de semilla de uva al mismo tiempo de exposición, esto se debe a que en el caso del aceite del presente estudio contiene un porcentaje de ácido linoléico, del orden de 69 al 71% aproximadamente, por lo que lo hace mayormente susceptible de alteración oxidativa.

MEDICIÓN EFECTUADA A LAS 31 HORAS	ANTIOXIDANTES UTILIZADOS A 60°C				
	TBHQ 200 ppm	BHT 200 ppm	BHA 200 ppm	BHA/TBHQ 200 ppm totales (100 ppm ^{c/u})	BHA/BHT 200 ppm totales (100 ppm ^{c/u})
IP (meq/kg)	38.40	28.00	212.80	16.00	14.40

TABLA. 15, Determinación del IP en las muestras de aceite refinado con antioxidante a 60°C .

En la tabla 15, se observa que la adición de los antioxidantes a la muestra de aceite de uva refinado a 60°C, disminuye el fenómeno de formación de peróxidos en condiciones prooxidantes. La muestra con un contenido de 200ppm de BHA no presenta una adecuada protección sobre el aceite. Así mismo en lo que se refiere a la adición de 200ppm

⁸⁶ Haw Y. y Lang Y., A study on vegetable oil blends, Food Chemistry, 62, 2, 1998 .



de TBHQ a 60°C en el aceite refinado y la adición de 200ppm de BHT a 60°C en el aceite refinado, es clara la disminución del índice de peróxidos alcanzado en comparación con la muestra de aceite refinado sin antioxidantes a 60°C. La respuesta satisface los objetivos ya que se requiere como característica principal un producto apto para consumo humano, que además otorgue a la industria alimenticia una alternativa de producción, a partir de un residuo agroindustrial y por lo tanto es de suma importancia que los aditivos involucrados en la generación y conservación del producto, cumplan con las especificaciones y normativas establecidas, si bien es cierto que en lo que se refiere al terreno nacional es aceptable un contenido de BHT de 200ppm en el ámbito internacional es inaceptable una concentración de BHT por arriba de 75ppm y una concentración de TBHQ por arriba de 120ppm.

Por lo anterior, aún la mezcla con un contenido total de 200ppm BHA/BHT, representaría un problema de aceptación en el ámbito internacional, así que se realizó la mezcla de antioxidantes TBHQ/BHA con un contenido total de 200ppm en una proporción 50:50 y colocándola en el aceite refinado a 60°C, se obtuvo que la formación de IP a las condiciones dadas, se equipara con los datos obtenidos de la mezcla de BHA/BHT .

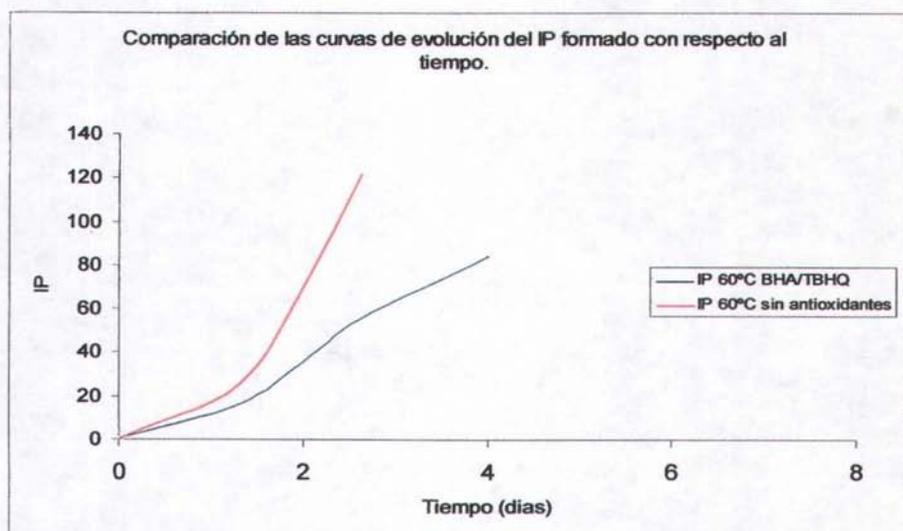


FIGURA. 16, Curvas de formación de IP en aceite de uva refinado, en presencia y ausencia de la mezcla de antioxidantes (60°C con 200ppm de BHA/TBHQ y 60°C sin antioxidantes).

	Temperatura 18°C Tiempo en alcanzar 20meq/kg de peróxidos
Muestra sin antioxidantes	1 día
Muestra con 200ppm en conjunto de BHA/TBHQ	4 días

TABLA. 16, Comparación del efecto de la mezcla sugerida de antioxidantes, sobre el aceite refinado.



Para el caso del aceite extra virgen de olivo, un nivel de IP de 20meq/kg al momento de la extracción es aceptable, mientras que en el caso del aceite de semilla de uva con la mezcla de antioxidantes sugerida, este nivel se alcanza aproximadamente a las 96 horas posteriores a la extracción y 24 horas después para el caso sin la mezcla de antioxidantes. Ello lleva a connotar una vez más la necesidad de una normatividad específica y adecuada, ya que la naturaleza fisicoquímica del aceite de semilla de uva no es equiparable con otro aceite vegetal regulado y de manejo industrial, ya que sus propiedades y características específicas denotan un sello distintivo en el producto. Una de las razones principales, es la composición mayoritaria de ácidos grasos insaturados, sin embargo la calidad del aceite de semilla de uva no es exclusiva de este rubro, ya que depende de la suma de todas las características del mismo, sin olvidarse del destino así como de la aceptación por parte del consumidor.

Si bien es cierto que el aceite no refinado es un producto factible de ser utilizado en la industria alimentaria como aceite virgen y que el aceite refinado representa un costo adicional al proceso; la refinación del aceite trae como consecuencia, la disminución del olor y el sabor en comparación con el del aceite no refinado, lo cual podría ser determinante en la adaptación del producto, en la elaboración de alimentos y su aceptación por parte del consumidor.



CONCLUSIONES.

- El método químico de refinación del aceite de semilla de uva, es un método que permite la obtención de aceite, apto para consumo humano, a partir de residuos agroindustriales del procesamiento de la uva.
- El aceite de semilla de uva, crudo y refinado cumplen con las especificaciones dispuestas por normas Nacionales así como normas dispuestas por CODEX STAN para aceites vegetales comestibles.
- El aceite crudo y refinado puede utilizarse como base de aderezos, mayonesas, emulsiones, preparación de platillos fríos o como sazónador de los alimentos.
- El aceite refinado de semilla de uva presenta coloración, olor y sabor en menor intensidad que el aceite crudo, lo cual podría repercutir significativamente en la aceptación del consumidor.
- La utilización de la mezcla de antioxidantes BHA/TBHQ (200 ppm en conjunto), presenta mayor efecto de protección sobre la velocidad de formación de peróxidos por el aumento de temperatura, en comparación con el efecto producido de forma independiente por los antioxidantes: BHA, TBHQ y BHT con una concentración de 200 ppm cada uno.



- La mezcla de antioxidantes BHA/TBHQ (200 ppm en conjunto), presenta el mismo comportamiento en la formación de peróxidos por aumento de la temperatura, que la mezcla de antioxidantes BHT/TBHQ (200 ppm en conjunto).
- La adición de la mezcla de antioxidantes BHA/TBHQ (200 ppm en conjunto) presenta un nivel de concentración de antioxidantes aceptable, de acuerdo a las especificaciones Nacionales así como normas dispuestas por CODEX STAN para aceites vegetales comestibles.
- El aceite refinado de la semilla de uva se encuentra formado principalmente por los ácidos: linoleico, oleico y palmítico, presentando una concentración aproximada de 71g de ácido linoleico, 10 g de ácido oleico y 10g de palmítico por cada 100g de aceite.
- Tanto la extracción como la refinación del aceite de semilla de uva representan una alternativa de utilización de un residuo industrial, aplicable para el orujo de la uva.
- El presente proyecto constituye una posible solución ante la problemática actual, sobre los residuos agroindustriales vinícolas, aprovechando un residuo para la obtención de un producto con valor agregado y apto para consumo humano.



RECOMENDACIONES.

- Realizar un estudio sobre la aplicación de antioxidantes no sintéticos en el producto final, con el fin de estimar su eficacia respecto a antioxidantes de uso común en la industria alimentaria y otorgar una alternativa para la conservación del aceite.

- Estudiar las posibilidades de los subproductos de proceso, obtenidos tanto en extracción como refinación del aceite y su aplicación como aditivos de la industria alimentaria.

- Se recomienda el estudio toxicológico sobre el máximo contenido permisible de peróxidos contenidos en la muestra.



ANEXO I

ETIQUETA DE INFORMACIÓN NUTRIMENTAL

INFORMACIÓN NUTRIMENTAL	
Tamaño de la porción: 5ml (4.4g)	
Número de porciones: 200	
Cantidad por porción	
Contenido Energético: 39.6kcal (165.797kJ)	
Grasa total de la porción:	4.400g
Grasa poliinsaturada:	3.350g
Grasa monoinsaturada:	0.576g
Grasa saturada:	0.474g
NOM-051-SCFI-1994	

INGREDIENTES: Aceite de semilla de uva refinado. Mezcla de antioxidantes: BHA/TBHQ (200ppm totales).



ANEXO II

REACTIVOS Y MATERIALES

REACTIVOS	ETAPA DE UTILIZACIÓN
Orujo de uva. Proporcionado por Casa Pedro DOMEQ (Baja California, México)	Primera etapa
Aceite comercial. Aceite Comestible puro de pepita de uva. Origen: Argentina, Lote 01	Primera etapa
Éter de petróleo (Reactivo analítico REASOL)	Primera etapa
Alcohol etílico (Reactivo analítico TÉCNICA QUÍMICA)	Primera etapa
Ácido fosfórico (Reactivo analítico REASOL)	Segunda etapa
Patrones de ácidos grasos (ácido linoléico y esteárico)	Segunda etapa
Patrones de ésteres metílicos de ácidos grasos (SUPELCO). FAME MIX GLC-50 (palmitoleato, oleato, cis-11-eicosenato, erucato). (SUPELCO) FAME MIX GLC-30 (caprilato, laurato, miristato, palmitato, caprato)	Segunda etapa
Cloruro de metileno. (Grado HPLC) Técnica Química	Segunda etapa
Trifluoruro de boro (BF ₃). (Grado HPLC) Técnica Química	Segunda etapa
Hidróxido de sodio (J.T BAKER)	Segunda y tercera etapa
Agua destilada	Segunda y tercera etapa
Hidróxido de potasio (KOH), (J.T BAKER)	Segunda y tercera etapa
Ácido clorhídrico (HCl). (Reactivo analítico REASOL)	Segunda, tercera y cuarta etapa
Cloruro de metileno (REASOL)	Tercera etapa
Fenoltaleína (Sigma)	Tercera etapa
Azul de Bromofenol (Sigma)	Tercera etapa
Floroglucinol	Tercera etapa
Ácido acético (REASOL)	Cuarta etapa
Almidón (Sigma)	Cuarta etapa
Tiosulfato de sodio (Sigma)	Cuarta etapa
TBHQ, BHT, BHA (Sigma)	Cuarta etapa



MATERIALES	ETAPA DE UTILIZACIÓN
Licuada Industrial	Primera etapa
Estufa MAPSA HDT-27	Primera y tercera etapa
Centrifugadora Beckman J2-21M/E	Segunda etapa
Cromatógrafo de gases: Agilent Technologies 6890N Network CGSystem	Segunda etapa
Rotavapor Büchi R205, Reflujo Poliscience 9101	Primera, segunda y tercera etapa
Mufa NEY 525	Tercera etapa

Condiciones del Cromatógrafo de gases:

Cromatógrafo de gases: Agilent Technologies 6890N Network CGSystem

Gas acarreador: Hidrógeno

Flujo del gas acarreador: 2.1mL/min

Gas del detector: Aire comprimido

Gas auxiliar del detector frontal: Nitrógeno

Disolvente utilizado: Tolueno-Hexano

Columna: INOWAX (Cross-Linked PEG) 30m X 0.32mm X 0.5 μ m

Comienzo de la rampa: 423.15K (150°C), mantenimiento por 1 min, hasta 498.15K (225°C), mantener 5 min. (Incremento de temperatura de 288.15K (15°C) / min

La segunda rampa con un incremento de 278.15 (5°C) /min hasta 533.15K (260°C)

Tiempo total de la corrida: 18min



ANEXO III

En la actualidad existe un compromiso cada vez más creciente sobre el uso adecuado de los recursos naturales, así como la problemática de la industria en general sobre los residuos y desperdicios asociados al tratamiento y transformación de la materia prima, ello ha venido a forzar la aplicación de conocimientos e innovación de sistemas que optimicen la producción industrial, con el menor número posible de residuos industriales.

México produce anualmente un aproximado de 126 506.15 toneladas de uva para destino industrial.

Del 20 – 30 % de la uva está compuesto por orujo, es decir:
25 301.23 – 37 951.845 toneladas de orujo de uva.

El orujo está compuesto por 80 – 90% de semilla, por lo tanto:
20 240.984 – 34 156.66 toneladas de semilla

A partir de la semilla se obtienen aproximadamente 13 – 18% de material lipídico: 2 631.32 – 6 148.19 toneladas de aceite refinado.

Por lo tanto es posible la obtención de:

2 990 145.36 – 6 986 589.64 litros de aceite refinado.

El orujo de la uva constituye un residuo agroindustrial significativo y mediante la utilización de dicho residuo como materia prima, es posible la subsecuente obtención de "aceite refinado de semilla de uva".



Si el litro de aceite se vendiera a \$10.⁰⁰

Se obtendrían:

\$29 990 145.36 - \$69 865 896.4 de la venta total del producto.

Precios de diversos aceites en venta al público.

ACEITE	PAÍS DE ORIGEN	PRECIO AL PÚBLICO*
Avellana	España	\$ 200 /L
Nuez	España	\$ 180 /L
Ajo	México	\$ 120 /L
Cacahuete	Argentina	\$ 170 /L
Ajonjolí	España	\$ 160 / L
Semilla de uva	Argentina	\$ 114 /L
Oliva	España	\$ 56 - 260 /L
Cártamo	México	\$ 18 - 20 /L
Maíz	México	\$ 15 - 22 /L
Soya	México	\$ 15 - 21 /L
Canola	México	\$ 14 - 130 /L
Girasol	México	\$ 10 - 12 /L
Canola y Girasol	México	\$ 10 - 12 /L

* Información obtenida mediante un sondeo de precios y productos del sur del D.F. en diferentes centros comerciales (Bodega Aurrera, Carrefour, Comercial Mexicana, Gigante, ISSSTE tienda, Liverpool, Samborns, Sam's Club, Tienda UNAM, y Wall - Mart).



BIBLIOGRAFÍA:

- Baduí Dergal S., **Química de los alimentos**, Alambra Mexicana, México, 1990
- Bailey Alton E., **Aceites y grasas industriales**, Reverté, Buenos Aires, Argentina, 1992
- Balderas Peralta R., **Extracción y caracterización del aceite de la semilla del tamarindo**, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1993
- Belitz H. D. y Grosch W., **Química de los alimentos**, Acibia, Zaragoza, España, 1997
- Bernardini E., **Tecnología de Aceites y Grasas**, Alambra, Madrid, España, 1981
- Castrejón Marbán Ma., **Refinación del bagazo del café soluble**, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1992
- Boskou D., **Química y Tecnología del aceite de oliva**, Dimitiros Boskou, Departamento de Química, Universidad de Aristóteles de Salónica, Salónica, Grecia, 1998
- Charley H., **Tecnología de los alimentos**, Limusa, México, 1999
- Díaz Cedillo E., **Aprovechamiento del orujo de uva horneado, en la alimentación de ovinos**, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1992
- Fennema Owen R., **Química de los Alimentos**, Acibia, Zaragoza, España, 2000
- García Ávila Ma., **Caracterización del aceite y residuos de extracción del fruto de Scheela liebmanni**, Tesis de licenciatura, UNAM, 1998
- Hidalgo L., **Tratado de viticultura**, Mundi-Prensa, Madrid, España, 1993



Hughes C., **Guía de aditivos**, Acribia, Zaragoza, España, 1994

Madrid A., **Los aditivos en los alimentos**, Mundi-Prensa, Madrid, España, 1994

Martínez de toda Fernández F., **Biología de la vid fundamentos biológicos de la viticultura**, Mundi-Prensa, Madrid, España, 1991

Navarro Pedreño, Moral Herrero, **Resíduos Orgánicos**, Universidad Alicante, España, 1995

Ortiz Ramirez V. F., **Extracción y caracterización de la grasa de la semilla de mango**, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1985

Producción análisis y control de los aceites y grasas, AMV Ediciones, Madrid, España, 1994

Sandoval Nolasco Ma., **Estudio del orujo de uva como posible fuente de fibra dietaria para consumo humano**, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1995

Santamaría Jiménez S., **Aprovechamiento de la semilla de uva como fuente de aceite y antioxidantes naturales**, Tesis de licenciatura, UNAM, México DF., 2002

Strasburger E., **Tratado de botánica**, Omega, Barcelona, España, 1994

Trost Gerard, **Tecnología del vino**, Omega, Barcelona, España, 1985

Weaver Robert J., **Cultivo de la uva**, Continental, México, 1981

Ziller Steve, **Grasas y Aceites Alimentarios**, Acribia, Zaragoza, España, 1996

**Artículos:**

Adawy El T. y Taha K. M., **Characteristics and composition of different seed oils and flours**, Food Chemistry, 74, 2001

AFP, **Desarrolla Brasil el biodiesel, nuevo combustible derivado de oleaginosas**, Periódico La Jornada, Economía, Viernes 25 de Marzo, 2005

Avance de siembras y cosechas perennes 2002, cierre preliminar, Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), con información de las delegaciones de la SAGARPA en los Estados

Basil S. K. y Dawson H., **Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes**, Journal American Oils Chemical Standar, 62, 5, 1985

Bhosle M. y Subramanian R., **New approaches in deacidification of edible oils – a review**, Journal of Food Engineering, 07- 09 – 2004

Bonilla F., Mayen M., Merida M., Medina M., **Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants**, Food Chemistry, 66, 1999

Charnock J.S., **Lipids and cardiac arrhythmia**, Progress Lipid Research, 33, 4, 1994

Goñi I., Martín N., Saura F., **In vitro digestibility and intestinal fermentation of grape seed and peel**, Food Chemistry, 90, 2005

Haw Yan y Lang Yu, **A study on vegetable oil blends**, Food Chemistry, 62, 2, 1998

Huang Y., Koba K., Horrobin D., Sugano M., **Interrelationship between dietary protein cholesterol and n-6 polyunsaturated, fatty acid metabolism**, Progress Lipid Research, 32, 1993



Jaworski J. y Cahoon E., **Industrial oils from transgenic plants**, Current Opinion, 6, 2003

Jayaprakasha K., Tamil S., Sakariah K., **Antibacterial and antioxidant activities of grape (Vitis vinifera) seed extracts**, Foods Research International, 36, 2003

Labuza T. y Riboh D., **Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods**, Food Technology, 36, 1982

Labuza T. y Schmidl M., **Accelerated shelf-life testing of foods**, Food Technology, 39, 1985

Liangli L., Kequan K. y Parry J., **Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry and hemp seed oil**, Food Chemistry, 91, 2005

Lu Yinrong, Foo Yeap, **The polyphenol constituents of grape pomace**, Food Chemistry, 65, 1999

Martínez J., Siddhuraju P., Francis G., Dávila G., Becker K., **Chemical composition, toxic / antimetabolic constituents, and effects of different levels, in four provenances of Jatropha curcas L. from México**, Food Chemistry, 2005

Molero A., Pereyra C., Martínez E., **Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction**, The Chemical Engineering Journal, 61, 1996

Moure A., Cruz J., Franco D., Domínguez M., Sineiro J., Domínguez H., Núñez Ma., Parajó C., **Natural antioxidants from residual sources**, Food Chemistry, 72, 2001

Naz S., Sheikh H., Siddiqi R., Asad Sayeed S., **Oxidative stability of olive, corn and oil under different conditions**, Food Chemistry, 88, 2004



Pekic B., Kováč V., Alonso E., Revilla E., **Study of the extraction of proanthocyanidins from grape seeds**, Food Chemistry, 61, 1-2, 1998

Ponnampalam E., Trout G., Sinclair A., Egan A., Leury B., **Comparison of the color stability and lipid oxidative stability of fresh and vacuum package lamb muscle containing elevated omega-3 and omega-6 acid levels from dietary manipulation**, Meat Science, 58, 2000

Poysa V., Woodrow L., **Stability of soybean seed composition and its effect on soymilk and tofu yield and quality**, Food Research International, 35, 2002

Ramadhas A., Muraleedharan C., Jayaraj S., **Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil**, Renewable Energy, 2005

Rice C. y Burdon, **Free radical-lipid Interactions and their pathological consequences**, Progress Lipid Research, 32, 1, 1993

Sano T., Oda E., Yamashita T., Naemura A., Ijiri Y., Yamakoshi J., Yamamoto A., **Anti-thrombotic effect of proanthocyanidin, a purified ingredient of grape seed**, Trombosis research, 115, 2005

Reichert Robert D., **Oilseed medicinals : In natural drugs, dietary supplement and in new functional foods**, Food science and technology, 13, 2002

Saito M., Hosoyama H., Ariaga T., Kataoka S., Yamaji N., **Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins**, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46, 1998

Spanos G. y Wrolstad R., **Phenolic of apple, pear, and grape juices and their changes with processing and storage**, Journal Of Agriculture and Food Chemistry, 40, 1992



Turgut Dunford N. **Health benefits and processing of lipid-based nutritionals**, Food Technology, 55, 11, 2001

Valiente C., Arrigoni E., Esreban R., Amado R., **Grape pomace as a potencial food fiber**, Journal of Food Science, 60, 4, 1995

Verleyen T., Sosinska U., Ioannidou S., Verhe R., Dewettinck K., Huyghebaert A., Greyt W., **Influence of vegetables oil refining process on free and esterified sterole**, Journal American Oils Chemical Standar, 79, 10, 2002

Normas:

AOAC –IUPAC Method, **AOAC Official Method 965.49 Fatty Acids in Oils and Fats**, AOAC Official Methods of Analysis, (Oils and fat) , Chapter 41, 1995

AOAC –IUPAC Method, **AOAC Official Method 963.22 Methyl Esters of Fatty Acids in Oils and Fats**, AOAC Official Methods of Analysis, (Oils and fat) , Chapter 41, 1995

CODEX STAN 019-1981, Norma del CODEX para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales del CODEX STAN. (REV. 2-1999)

NMX-F-152-S-1981, "vigente", Alimentos para humanos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de yodo por el método de Wijs

NMX-F-154-1987, "vigente", Alimentos – aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de peróxido

NMX-F-211-1987, "vigente" Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación de humedad y materia volátil



NMX-F-222-1975, "vigente", Determinación de rancidez en aceites y grasas vegetales o animales

NMX-F-223-1985, "vigente", Alimentos - aceite vegetal comestible

NMX-F-473-1987, "vigente", Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación sensorial de impurezas indeseables - olor

NMX-K-304-1972, "vigente", Método de prueba para la determinación de cenizas en aceites, grasas y ácidos grasos

NMX-K-555-1981, "vigente", Aceites y ácidos - aceites secantes, ácidos grasos y ácidos grasos polimerizados - determinación del índice de saponificación

PROY-NMX-Y-302-SCFI-2003, Determinación de ácidos grasos libres en grasas y aceites

Fuentes de Internet:

<http://faostat.fao.org/>