

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CUAUTITLAN**



**EXTRACCION REFINACION Y CARACTERIZACION
FISICA Y QUIMICA DE ACEITE DE PULIDURAS
DE ARROZ.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A**

LETICIA JOSEFINA ORTIZ VELAZQUEZ

DIRECTOR DE TESIS: M. EN C. MARTIN MANUEL TREJO BURGUEÑO

México, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

J U R A D O

PRESIDENTE:

M. en C. Santiago Flores de Hoyos.

VOCAL:

Q. Consuelo Yepes Izquierdo.

SECRETARIO:

Q.I. Virginia Fernández Ramírez.

1er. SUPLENTE:

Q.F.B. José Luis Ruíz Guzmán.

2o. SUPLENTE:

I.B.Q. José Luis Morales Pineda.

C O N T E N I D O

| | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| I. RESUMEN. | 1 |
| II. GENERALIDADES. | 4 |
| II.1. Introducción y Objetivo. | 5 |
| II.2. Antecedentes. | 6 |
| II.3. Panorama de la Industria Aceitera. | 21 |
| II.4. Características del Aceite de Puliduras de Arroz. | 25 |
| III. MATERIALES Y METODOS. | 30 |
| III.1. Recepción de Materia Prima. | 32 |
| III.2. Extracción y Desolventizado. | 33 |
| III.3. Refinación de Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor. | 37 |
| III.4. Determinación Propiedades Físicas y Químicas de Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y de Aceite de Oliva. | 39 |
| III.5. Separación de los Constituyentes del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor por Técnicas Cromatográficas. | 44 |
| III.6. Espectroscopías de Resonancia Magnética-Nuclear e Infrarrojo; y Cromatografía de Gases. | 52 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSION. | 56 |
| IV.1. Materia Prima. | 57 |
| IV.2. Extracción y Desolventizado de Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor. | 59 |

| | Pág. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| IV.3. Refinación de Aceite Crudo de Salvado de Arroz del Primer Pulidor. | 61 |
| IV.4. Comparación Propiedades Físicas y Químicas del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor con Aceite de Puliduras de Arroz. | 66 |
| IV.5. Comparación Propiedades Físicas y Químicas del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor con Aceite de Oliva. | 66 |
| IV.6. Análisis y Comparación de los Espectros de Resonancia Magnética Nuclear e Infrarrojo de los Aceites de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y de Oliva. | 72 |
| IV.7. Cromatografía de Gases del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor; comparación de los porcentajes de Acidos Grasos de éste con Aceite de Puliduras de Arroz y de Oliva. | 81 |
| IV.8. Separación y Análisis de la Estructura de las entidades constitutivas del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor. | 85 |
| V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. | 93 |
| VI. BIBLIOGRAFIA. | 98 |

I. RESUMEN.

Uno de los aspectos operativos de la Tecnología de Alimentos es la prospección y evaluación de productos naturales, -- susceptibles de adecuarse para la alimentación humana. De esta forma, se presenta el hecho, de que en el "modo" actual de procesamiento de los cereales se originan productos de variada importancia económica y alimentaria. El caso del proceso de Beneficio del Arroz Palay (*Oryza sativa*), con la variedad de productos y subproductos es un ejemplo.

Las Puliduras de Arroz, que se dividen en Salvado y Pulido de Arroz dependiendo del cono pulidor del que provengan, -- son un subproducto que se obtiene en el Beneficio del Arroz Palay, y en México es empleado en la alimentación animal, ó constituye un problema su disposición (26,47). La producción estimada de puliduras para los últimos años (1976-1978) es del orden de 40,000 a 50,000 toneladas. Las características físicas y composición química de este material, lo sitúan como fuente potencial de nutrimentos en la Alimentación Humana, de entre los cuales se puede obtener aceite comestible, (1,48).

En el presente trabajo se obtuvo un Aceite refinado de Puliduras de Arroz del Primer Pulidor, por lo que es más correcto llamarle Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor. A este aceite se le determinaron sus propiedades Físicas (Densidad y Color), Químicas (Índice de Acidéz, Índice de Saponificación, Índice de Yodo e Índice de Peróxidos), y Espectroscópicas (Resonan

cia Magnética Nuclear e Infrarrojo). Paralelamente se determinaron las mismas propiedades en Aceite de Oliva marca Comercial. - La comparación de las propiedades del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor con el Aceite de Oliva, mostró que existe - - gran similitud entre ambos aceites.

Por último se trató de separar e identificar las entidades constitutivas de este aceite, por técnicas Cromatográficas y Espectroscópicas (RMN. IR), de donde se logró aislar la fracción más concentrada, la cual se identificó como una mezcla de Triglicéridos de baja polaridad, cuyo porcentaje de Acidos grasos se asemeja a el porcentaje de Acidos grasos que presenta el Aceite de Palma.

II. GENERALIDADES.

II.1. INTRODUCCION Y OBJETIVO.

El arroz es considerado uno de los cereales más importantes del mundo, ya que investigaciones (1,46) hechas al respecto revelan que cerca de la mitad de la población del globo se alimenta casi exclusivamente de él, tal es el caso de China, Japón, la India, las regiones tropicales de Asia y las Islas Filipinas, en donde constituye la ración diaria normal de las grandes masas; en Occidente también tiene gran importancia, por ejemplo en México forma parte de uno de los tres cereales básicos (Trigo, Maíz, Arroz) para la Alimentación, puesto que es una de las principales fuentes de Calorías debido a su contenido de Carbohidratos.

El arroz se consume usualmente como "Arroz Blanco", para lo cual, después de la cosecha el grano se somete a un descascarado y pulido. En este procedimiento llamado "Beneficio del Arroz" se obtiene como producto principal el arroz blanco y subproductos tales como la Cascarilla y las Puliduras principalmente. Dichos subproductos tienen poca utilización (1,26,47) y generalmente se consideran un desperdicio. En México éstos constituyen un problema para las instalaciones industriales, debido al volumen que ocupan y al costo que representa desalojarlos (47).

La cascarilla está formada principalmente por celulosas y hemicelulosas, por lo que se ha sugerido (1) usarle como combustible. Las puliduras contienen nutrimentos tales como pro

teínas (9.8% a 15%) y grasas (7.7 a 22%) los cuales pueden aprovecharse con diferentes fines.

El OBJETIVO del presente trabajo es obtener un Aceite-Refinado de Puliduras de Arroz, específicamente de la fracción conocida como SALVADO de Arroz; su evaluación como aceite comestible por comparación de sus propiedades Físicas, Químicas y Espectroscópicas con un Aceite de Oliva Comercial; y la separación y análisis de sus entidades constitutivas.

II.2. ANTECEDENTES.

A) Origen del Arroz.

El arroz se ha cultivado desde tiempos inmemoriales, por lo que existen diferentes opiniones sobre su origen; por ejemplo, Grist (2) señala que en China se han descubierto ciertas especies que proceden del Tercer milenio antes de Cristo; a su vez, Ting (3) y J. Norman Efferson (4) establecen que el cultivo de este cereal data de 3000 años A.C.; sin embargo existe un manuscrito japonés (56), que señala que la siembra de arroz constituía una ceremonia religiosa muy importante 5000 años A.C., de lo que se deduce que su origen se encuentra en Asia y que data de 5000 años A.C. Con respecto a la propagación de su cultivo se piensa que éste se extendió primero a Asia y Oceanía, para posteriormente desplazarse hacia Africa, Europa y América. En el caso de México, Preciado Castillo (5) establece que su culti-

vo comenzó inmediatamente después de la conquista.

B) Clasificación Taxonómica.

Desde un punto de vista taxonómico, el Arroz se clasifica como se aprecia en el Cuadro I, donde se observa que pertenece al género Oryza, en el cual se agrupan 25 especies distribuidas a través de regiones tropicales y subtropicales de Asia, - Africa, América del Sur, América Central y Australia, sin embargo únicamente dos de estas especies se cultivan, Oryza glaberrima y Oryza sativa, donde la primera está confinada a ciertas regiones de Africa. La principal diferencia entre estas dos especies es la presencia de pericarpios rojos en Oryza glaberrima.

Enfocándose a las variedades de Oryza sativa, éstas se dividen usualmente en tres subespecies, que son:

- Japónica, cuyos granos son cortos, preferida en la mayoría de los pueblos Asiáticos.
- Indica, de granos largos, de consumo común en México y otros países de Latinoamérica.
- Javánica, de granos intermedios en longitud, consumida en Java.

El arroz (Oryza sativa) es una planta herbácea anual - que tiene una caña de 0.90 a 1.39 metros de altura, con tres o - cuatro nudos, de acuerdo con la variedad; sus hojas son largas - lineales y de bordes ásperos. La semilla se produce en espiguillas llamadas "panojas" (11).

CUADRO I

CLASIFICACION TAXONOMICA DE LA PLANTA (11)
DE ARROZ

| | |
|-----------------|-------------------------|
| REINO | VEGETAL |
| SUBREINO | CORMOFITAS |
| GRUPO | FANEROGAMAS |
| CLASE | ANGIOSPERMAS |
| SUBCLASE | MONOCOTILEDONEAS |
| FAMILIA | GRAMINEA |
| GENERO | ORYZA |

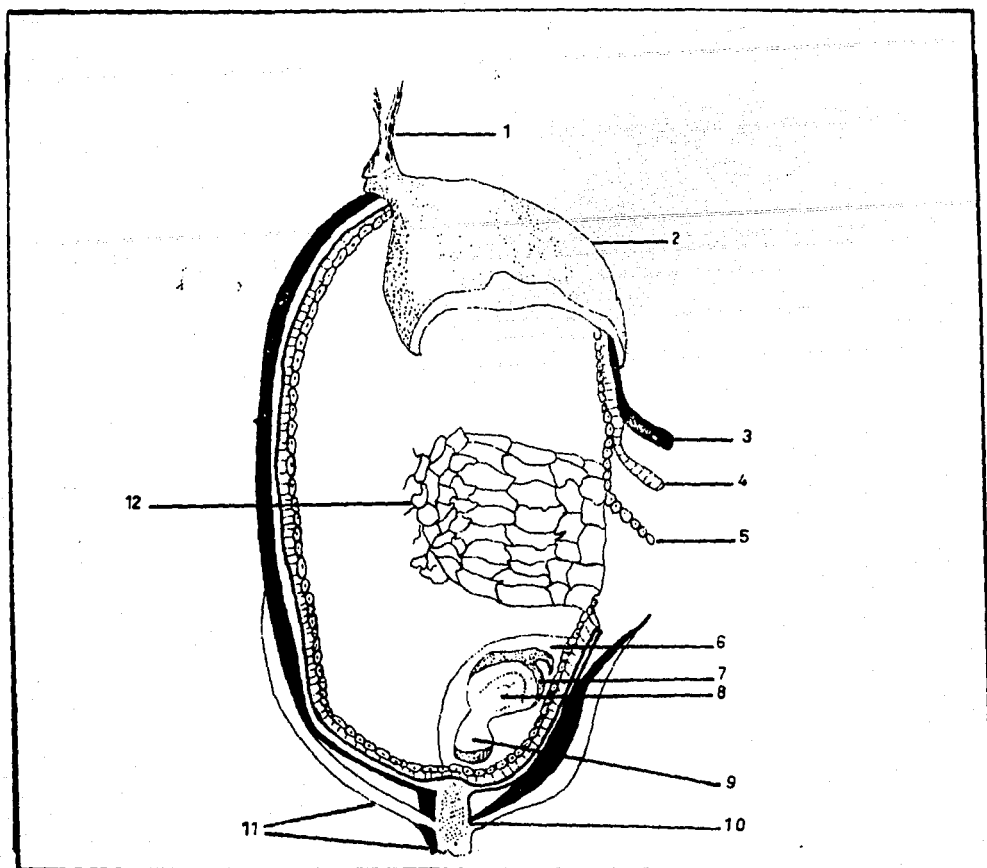
C) Estructura del Grano de Arroz.

Anatómicamente el grano es un carióspside cubierto, ligeramente más pequeño que el trigo, está envuelto por las glumas (lema y palea) que constituyen la cáscara. El carióspside se encuentra dividido en varias partes (Fig. 1) cuya distribución en peso es la siguiente:

- Pericarpio 1 a 2%; Aleurona más testa de 4 a 6%; Gérmen de 2 a 3%, y Endospermo de 89 a 94%. En la fracción de Gérmen la distribución en peso es: epiblasto 0.26%; coleorhiza 0.18%; plúmula 0.34%; radícula 0.18% y escutelo 1.18 a 1.4%, (7).

Cada una de las principales partes del grano se encuentran a su vez subdivididos en varios tejidos y regiones (1):

- El pericarpio es una capa fibrosa que está formada por 6 subcapas de células, las cuales tienen un grosor de 2 micras y dan tinción positiva para proteínas, hemicelulosa y celulosa.
- El Télgmen que se encuentra por debajo del pericarpio está formado por material graso.
- La capa de Aleurona que continúa del Télgmen está formado por siete subcapas de células, el grosor de esta capa depende de la variedad de arroz de que se trate. Las células que la componen constan de pequeños gránulos de proteínas rodeadas de material graso.
- El embrión o gérmen está localizado en el lado ventral del carióspside, rodeado por la Aleurona. Está compuesto por dife--



- | | | |
|---------------|--------------------|-------------------------|
| 1) ARISTA | 5) CAPA ALEURONICA | 9) RADICULA |
| 2) LEMA | 6) ESCUTELO | 10) RAQUIS |
| 3) PERICARPIO | 7) EPIBLASTO | 11) GLUMAS ESTERILES |
| 4) TEGMEN | 8) PLUMULA | 12) ENDOSPERMO AMILACEO |

Fig. 1 ANATOMIA DE UN GRANO DE ARROZ.

rentes partes: Escutelo, Plúmula (hojas en estado embrionario), Radícula (raíz embrionaria) rodeada por la Colerrhiza, y Epi--blasto. Las células que componen el Gérmen están formadas por proteínas y grasas.

- El endospermo está formado por células que contienen gránulos de almidón y algunas proteínas.

D) Beneficio del Arroz.

Después de la cosecha, para que el grano pueda ser destinado a consumo humano, se deben retirar las glumas que están - en íntimo contacto con él, para lo cual, éste se pasa a máquinas descascaradoras de rodillos, en donde sufre una trituración y separación de cascarilla; al grano así tratado se le conoce como - "Arroz Moreno". La cascarilla que se elimina de esta forma re--presenta del 20 al 22% del peso total del grano, (ver Fig. 2).

El arroz moreno puede emplearse en la alimentación co--mo fuente de Hidratos de Carbono, sin embargo, el pericarpio y - el gérmen contienen glicéridos que por acción enzimática se des--componen fácilmente. La descomposición de estos glicéridos impi--de el almacenamiento del arroz moreno por tiempo prolongado, y - por otra parte, su color café no es aceptado por el consumidor - que tradicionalmente prefiere el arroz blanco, es por esto, que--para dar brillantez y blancura al grano, se debe eliminar el pe--ricarpio y el gérmen, sometiéndolo al procedimiento llamado - - "blanqueo ó pulido", que es un método abrasivo que se lleva a ca

bo en cuatro etapas en los llamados conos pulidores. De esta forma, en el primero y segundo pulidor se elimina casi la totalidad del pericarpio y gérmen, mientras que en el tercero y cuarto pulidor se separa el resto del pericarpio junto con algunas partes del endospermo. Por lo tanto, en el Beneficio del Arroz se origina un producto principal que es el Arroz Pulido (Arroz Blanco), y varios subproductos, que son: Cascarilla, Puliduras (salvado y pulido), Salvadillo, Granillo y Puntilla -- (siendo las fracciones más importantes, en cuanto a cantidad, la Cascarilla y las Puliduras, (ver Fig. 2).

Durante el Beneficio del Arroz (Molienda y Pulido) se manifiestan grandes pérdidas de nutrimentos, especialmente --entre otros--, Lípidos (84.9 a 86.5%) y Proteínas (6.0 a 29.4%), -- como puede apreciarse en el Cuadro II. Estos nutrimentos que se pierden en el Beneficio del Arroz, se encuentran distribuídos, principalmente, en la Cascarilla y las Puliduras (ver Cuadro III).

E) Subproductos más importantes del Beneficio del -- Arroz (Composición y Usos).

La Cascarilla que se obtiene durante el Beneficio del Arroz (20 a 22%), está constituida, principalmente, por celulosas, hemicelulosas y algunas proteínas. Entre los usos que se sugieren para la Cascarilla están: elaboración de Furfural; como material aislante; elaboración de tablas comprimidas; como --

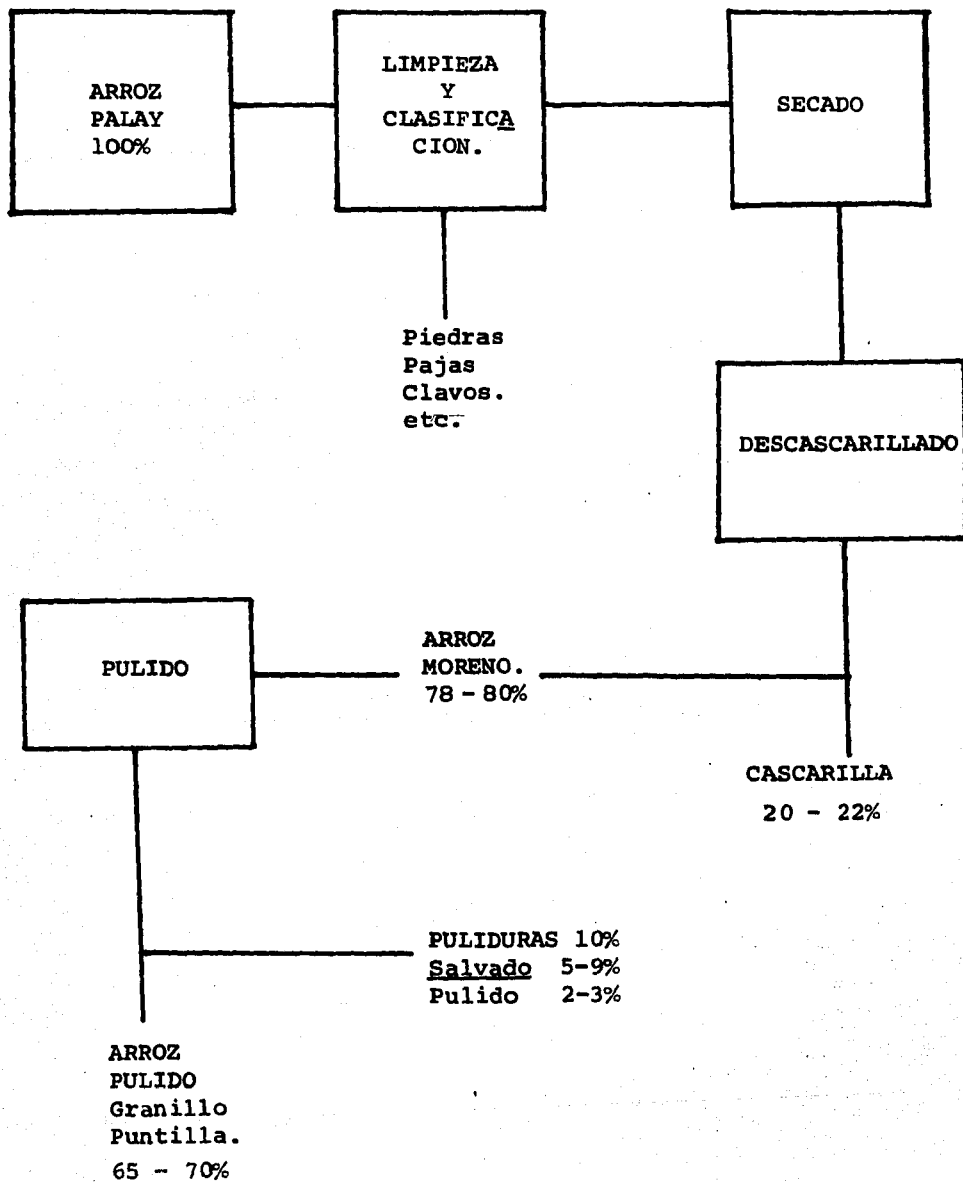


FIG. 2. BENEFICIO DEL ARROZ POR EL METODO CONVENCIONAL.

CUADRO II

COMPOSICION DE ARROZ MORENO Y PULIDO (porcentaje libre de Humedad) (32)

| | MORENO | | | PULIDO | | | PERDIDAS SOBRE MOLIENDA Y PULIDO | | |
|-------------------------|--------|-------|-----------|--------|-------|-----------|----------------------------------|-------|-----------|
| | PLATT | K & W | ROSE-DALE | PLATT | K & W | ROSE-DALE | PLATT | K & W | ROSE-DALE |
| EXTRACTO ETereo | 2.45 | 2.0 | 2.23 | 0.37 | 0.3 | 0.4 | 84.9 | 84.6 | 86.5 |
| FIBRA CRUDA | 0.88 | 1.0 | 0.6 | 0.16 | 0.2 | 0.4 | 81.8 | 79.1 | 33.3 |
| CENIZAS | 1.22 | 1.9 | 1.19 | 0.36 | 0.4 | 0.9 | 70.5 | 78.5 | 24.1 |
| PROTEINAS | 8.67 | 8.9 | 9.54 | 8.15 | 7.9 | 6.7 | 6.0 | 11.4 | 29.4 |
| EXTRACTO NO NITROGENADO | 89.67 | 77.0 | 86.34 | 90.79 | 79.0 | 91.4 | 4.7 | 6.5 | 5.5 |

CUADRO III

COMPOSICION DEL ARROZ Y SUBPRODUCTOS DEL ARROZ (26)
(% en Base Seca)

| COMPONENTES | ARROZ MORENO | ARROZ PULIDO | PULIDURAS | CASCARILLA |
|-------------------------|--------------|--------------|-----------|------------|
| PROTEINA | 10.1 | 7.2 - 8.0 | 12 - 15 | 2.70 |
| LIPIDOS | 2.4 | 0.39 | 20 - 22 | 0.90 |
| EXTRACTO NO NITROGENADO | 86.6 | 90.80 | 58 | 34.10 |
| FIBRA CRUDA | 0.9 | 0.1 | 3 - 3.6 | 36.10 |
| CENIZAS | 1.2 | 0.5 | 7 - 12 | 20.10 |

cama para aves; como combustible; etc. (1).

Uno de los subproductos más importantes del Beneficio del Arroz son las Puliduras, las cuales se clasifican en SALVADO Y PULIDO, que provienen respectivamente del primer y segundo pulidor, y del tercero y cuarto pulidor.

El término descriptivo que sugiere la "FAO" para cada fracción es la siguiente:

- SALVADO; subproducto de la molienda del arroz consistente en las capas exteriores del grano con parte del gérmen (8).
- PULIDO; subproducto de la molienda del arroz consistente en las capas interiores del grano con parte del gérmen y una pequeña porción del interior almidonoso (8).

La cantidad de Salvado que se remueve varía de 5 a 9% en peso del arroz palay molido, mientras que la cantidad de pulido obtenido varía entre 2 y 3% del peso del arroz palay. En general se toma como cantidad de puliduras un 10%, variando esta cantidad en función de los molinos.

Los análisis reportados sobre composición de puliduras difieren debido a los diferentes procesos de molienda, por lo que, los resultados pueden considerarse como representativos al mostrar el intervalo de valores observados con diferentes condiciones de molienda, (ver Cuadro IV). Las puliduras contienen cierta cantidad de nutrimentos, principalmente, proteínas (9.8 - 15%) y Lípidos (7.7-22%), los cuales pueden aprovecharse con di-

CUADRO IV

ANALISIS APROXIMADO DE PULIDURAS DE ARROZ (1)
(%)

| H ₂ O | PROTEINAS | FIBRA CRUDA | EXTRACTO ETereo | CENIZAS | EXTRACTO NO NITROGENADO | PENTOSAS | CELULO SA | FECHA |
|------------------|-----------|-------------|-----------------|----------|-------------------------|----------|-----------|---------|
| 9.1-10.4 | 9.8-15.4 | 5.7-20.9 | 7.7-16.4 | 7.1-15.2 | 36.7-46.1 | ---- | ---- | 1916 |
| 9.6 | 13.4 | 11.7 | 10.7 | 10.6 | ---- | 10.0 | ---- | 1916 |
| 9.4 | 12.8 | 12.5 | 15.1 | 11.3 | ---- | 11.4 | ---- | 1916 |
| 10.1 | 12.1 | 12.4 | 11.4 | 9.7 | 44.2 | 12.4 | ---- | 1927 |
| 14.7 | 12.9 | ---- | 22.4 | 9.3 | ---- | 8.7 | 11.4 | 1928 |
| 12.5 | 13.9 | 14.1 | 10.1 | 11.4 | 38.7 | ---- | ---- | 1928 |
| 11.7(a) | 12.5 | 6.3 | 19.8 | 10.4 | 39.3 | ---- | ---- | 1935 |
| 10.2-14.3 | 11.6-15.1 | ---- | 13.1-19.4 | 8.9-12.5 | 34.2-44.5 | ---- | 8.2-12.3 | 1948 |
| 11.1 | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 20.6 | ---- | ---- | ---- | 1948 |
| 8.9 | 12.8 | 13.4 | 13.4 | ---- | 41.0 | ---- | ---- | 1949 |
| 10.3 | 11.3 | 9.6 | 16.2 | 14.3 | ---- | ---- | ---- | 1949 |
| 8.4 | 13.6 | 16.0 | 10.1 | 10.3 | 41.0(a) | ---- | ---- | 1952 |
| 9.8-11.0 | 11.5-15.0 | ---- | 12.7-15.4 | 8.0-10.0 | ---- | ---- | 5.0-12.0 | 1967 |
| 10.6-11.8 | 13.4-14.0 | ---- | 15.2-20.4 | 7.8-10.2 | ---- | ---- | ---- | 1967 |
| 10.7 | 12.1 | ---- | 13.0 | 8.9 | ---- | ---- | 5.9 | 1967 |
| 8.0-10.0 | 12.0-15.0 | 3.0-36.1 | 20.0-22.0 | 7.1-20.1 | 34.0-58.0 | ---- | ---- | 1978(b) |
| 8.4-14.7 | 9.8-15.4 | 3.0-36.0 | 7.7-22.4 | 7.1-20.6 | 34.2-46.1 | 8.7-12.4 | 5.0-12.3 | RANGO |

(a) Supuestamente libre de cascarilla, con cantidades considerables de almidón (endospermo).

(b) VILLAGOMEZ-ZAVALA, D.L. (26).

ferentes fines. De esta forma, se han sugerido diferentes usos por diversos autores, por ejemplo:

- Morrison (10) y Angladette (11) proponen usarlo como alimento para ganado y aves, pudiéndose usar en rumiantes tales como -- ovinos, bovinos, bueyes, etc. y también en animales monogástricos, como Caballos y Puercos.

En Tailandia sugieren usarlo como alimento para peces (12); para extracción y recuperación de fitina (9,13,14,15,16); Talwal kar (9) propone su uso como fertilizante; Houston (17) propone la producción de concentrados proteícos; Lynn-Wood (27) propone su incorporación en la elaboración de alimentos convencionales para consumo humano, como pan, galletas, pastas y productos de confitería (18).

- El gran porcentaje de Lípidos (7.7 a 22.4) en las puliduras, sugiere la obtención de un aceite comestible, tal es el caso de Japón, el cual, lo ha extraído y comercializado ampliamente (19).

F) Aspectos Económicos.

El sector industrial que Beneficia el arroz palay en México está constituido por 63 molinos, los cuales se localizan en las zonas productoras del grano, que son: Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Morelos, Estado de México, Puebla, Veracruz y Campeche. De acuerdo a los datos de producción Nacional de Arroz Palay, se ha observado una

tendencia al aumento desde el año de 1964, como puede apreciarse en el Cuadro V, en donde en los últimos años se tiene una disponibilidad estimada de 40,000 a 50,000 toneladas de Puliduras -- (1976-1978).

CUADRO V

PRODUCCION NACIONAL DE ARROZ PALAY Y⁽⁴²⁾
PULIDURAS DE ARROZ

| AÑO | ARROZ PALAY (Ton) | PULIDURAS (a) (Ton) | CASCARILLA (a) (Ton) |
|------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| 1964 | 274,430 | 27,443 | 54,886 |
| 1965 | 377,531 | 37,753 | 74,444 |
| 1966 | 372,227 | 37,222 | 74,444 |
| 1967 | 417,887 | 41,788 | 83,576 |
| 1968 | 347,249 | 34,724 | 69,449 |
| 1969 | 394,936 | 39,493 | 78,986 |
| 1970 | 405,385 | 40,538 | 81,076 |
| 1971 | 368,589 | 36,858 | 73,716 |
| 1972 | 374,831 | 37,483 | 77,966 |
| 1973 | 450,564 | 45,056 | 90,112 |
| 1974 | 489,000 | 48,900 | 97,800 |
| 1975 | 728,000 | 72,800 | 145,600 |
| 1976 | 500,000 | 50,000 | 100,000 |
| 1977 | 514,041 | 51,404 | 102,308 |
| 1978 | 396,511 | 39,651 | 79,302 |

(a) Disponibilidad Estimada.

II.3. PANORAMA DE LA INDUSTRIA ACEITERA EN MEXICO.

Durante los años de 1890 a 1899 se establecieron en la zona Norte del país las primeras fábricas de jabón, que dieron origen a las primeras fábricas de aceite ya que producían su propia materia prima; pero hasta la década de los cuarentas logra consolidarse la industria del aceite y de las grasas comestibles. Actualmente los aceites y grasas, así como los triglicéridos tienen un amplio uso en la industria alimentaria y química, por ejemplo:

- a) En la producción de grasas vegetales para cocinar.
- b) En la producción de grasas especiales utilizadas en la deshidratación de la leche.
- c) En la fabricación de cremas para helados.
- d) Para la elaboración de quesos, margarinas, pasteles pastas y galletas.
- e) Para la fabricación de productos no alimenticios como el jabón y una pequeña parte en especialidades químicas farmacéuticas, y
- f) En la elaboración de harinas (tortas) para la alimentación del ganado.

Debido a que, la producción Nacional de oleaginosas en la actualidad es insuficiente, (ver Cuadro VI) por la creciente demanda de aceites y grasas que necesita el país, se han rea

lizado reuniones a diversos niveles para resolver la demanda de- éstas (20). Entre las soluciones que se han planteado se encuen tran:

- a) Mantener la producción agrícola de oleaginosas capáz de abag tecer las necesidades nacionales.
- b) Dejar un excedente que permita salvar contingencias origina- das por fenómenos metereológicos.
- c) Ocupar el total de la capacidad de trabajo de la Industria - Aceitera.
- d) Exportar (si se presenta el caso) los remanentes de aceites, grasas y pastas oleaginosas.
- c) Garantía del precio de las semillas oleaginosas al campesino.
- f) Búsqueda de nuevas fuentes de aceites y grasas.

Alternativas: Dentro del parámetro de la búsqueda de- nuevas fuentes de aceites y grasas, se ha visto, que las Pulidu- ras de arroz al ser un subproducto, poco utilizado, de la molien da de este grano, es una fuente susceptible de aprovechamiento - en la extracción de aceite. Además se ha observado (39) que el- contenido de lípidos en las puliduras de las principales varieda des de arroz cultivadas en la República Mexicana es relativamen- te satisfactorio (ver Cuadro VII).

CUADRO VI

DATOS ESTADISTICOS SOBRE PRODUCCION Y CONSUMO DE DIVERSOS ACEITES COMESTIBLES (42)

| | DISPONIBILIDAD MATERIA PRIMA (Ton) | PRODUCCION DE ACEITE (Ton) | COMERCIO EXTERIOR | | CONSUMO APARENTE | |
|---------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------|-------------------|------------------------|
| | | | IMP. (Ton) | EXP. (Ton) | NACIONAL (Ton) | PER- CAPITA (Kg) |
| PROMEDIO AÑOS 70/74 | | | | | | |
| ACEITE SEMILLA DE ALGODON | 680,401 | 142,182 | 4,179 | ---- | 119,383 | 2.19 |
| ACEITE DE SOYA | 520,544 | 93,698 | 21,623 | ---- | 115,361 | 2.11 |
| ACEITE DE CARTAMO | 295,982 | 103,594 | ---- | ---- | 103,594 | 1.90 |
| AÑO 1975 | | | | | | |
| ACEITE SEMILLA DE ALGODON | 323,011 | 53,297 | 42,0 | ---- | 53,339 | 0.88 |
| ACEITE DE SOYA | 620,571 | 111,703 | 10,108 | ---- | 121,811 | 2.02 |
| ACEITE DE CARTAMO | 526,511 | 184,280 | ---- | ---- | 184,280 | 3.06 |
| AÑO 1976 | | | | | | |
| ACEITE SEMILLA DE ALGODON | 457,012 | 75,407 | 11,0 | ---- | 75,408 | 1.20 |
| ACEITE DE SOYA | 666,739 | 120,013 | 3,070 | ---- | 123,083 | 1.97 |
| ACEITE DE CARTAMO | 237,026 | 82,959 | ---- | ---- | 82,959 | 1.33 |

CUADRO VII**% DE EXTRACTO ETereo EN PULIDURAS DE (39)
DIFERENTES VARIEDADES DE ARROZ**

| VARIEDAD | LOCALIDAD DEL CULTIVO | % EXTRACTO (a) ETereo |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| URUAPAN | MICHOACAN | 14.2 |
| JOJUTLA | VERACRUZ | 22.1 (b) |
| ZAPATA | MORELOS | 18.1 |
| JOJUTLA | MORELOS | 19.1 |
| FANEY | SINALOA | 15.0 |

(a) % en Base Seca.

(b) Extracto Etéreo semi-sólido a temperatura ambiente.

II.4. CARACTERISTICAS DEL ACEITE DE PULIDURAS DE ARROZ.

Cuando las puliduras se remueven del grano de arroz, el contenido de ácidos grasos del aceite es usualmente menor al 3%.- Sin embargo, después de la molienda, empieza a funcionar una enzima lipolítica presente en las puliduras, la cual incrementa el porcentaje de ácidos grasos hasta un 60-70% después de un mes (29), y el aceite se vuelve extremadamente rancio. Un alto porcentaje de ácidos grasos se traduce en grandes pérdidas de aceite durante la refinación, sin embargo, este inconveniente se resuelve fácilmente si el aceite se extrae inmediatamente después de la obtención de las puliduras ó por inactivación de la lipasa lipolítica presente, por medio de tratamiento térmico (29).

El aceite extraído de puliduras frescas, presenta un color amarillo-verdoso, el cual cambia hasta café conforme se incrementa la acidez del aceite. Una característica importante del aceite crudo de puliduras de arroz, es la presencia de cera (1-4%), la cual no se encuentra en otros aceites vegetales. El aceite crudo no puede usarse con propósitos comestibles ni industriales hasta que no se remueva la cera, la que se elimina fácilmente durante la refinación, (49). Esta cera es muy útil para propósitos comestibles e industriales.

El aceite refinado presenta un color amarillo claro, casi inodoro y de sabor suave y agradable (1), con alto contenido en Acido Linoléico (ácido grado esencial) y bajo contenido en Aci

do Linolénico, lo que lo hace un aceite altamente estable en comparación con otros aceites vegetales (aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de algodón, etc). además contiene altos porcentajes de antioxidantes naturales (46.4 mg/100 g.). Sus propiedades, tales como Punto de Fuego, de Flama y de Humo son comparables a otros aceites de gran calidad comestible (21), además este aceite de puliduras de arroz solidifica con menor facilidad que el aceite de algodón y cacahuete. En los Cuadros VIII y IX se presenta una comparación de las propiedades y composición del aceite de Puliduras de Arroz con otros aceites comerciales.

Los usos que sugiere la literatura para este aceite -- son los siguientes:

- Como aceite comestible, ya sea como grasa para pastelería, como aceite de cocina, para ensaladas o para productos emulsificados, y en el caso de frituras puede ser usado de la misma forma que otros aceites comestibles (1).
- Para la elaboración de jabones (1); como antienmohecedor y anticorrosivo de acero y tuberías, previamente combinado con -- agentes desecantes (22); para textiles y acabado de pieles, -- previa sulfonación del aceite (23).

De acuerdo a los datos de producción Nacional de Arroz Palay se tiene una disponibilidad estimada de 40,000 a 50,000 toneladas de puliduras, que rendirían aproximadamente un promedio-

de 7000 a 9000 toneladas de aceite (con puliduras que presenten un 18% E.E. aprox.).

CUADRO VIII

PROPIEDADES REPRESENTATIVAS DE ACEITE DE ARROZ REFINADO⁽²⁷⁾
Y ACEITES COMESTIBLES

| PROPIEDADES | ACEITE DE ^(a) ARROZ SIN INVERNIZAR | ACEITE DE ARROZ IN VERNIZADO | Y ^(b) | X ^(c) |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|
| % Acidos Grasos Insolubles en Acetona. | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| I. de Peróxido | 0.10 | 0.05 | 0.03 | 0.02 |
| I. de Yodo | 0.6 | 0.6 | 2.6 | 1.2 |
| Materia Insapo- nificable. | 100-105 | 100-105 | 115-117 | 110-114 |
| I. de Saponifi- cación. | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 |
| Color Lovibond | 190.0 | 190.0 | 187-192 | 187-194 |
| | 2.0R | 1.5R | 0.5R | 1.7R |

- a) Refinado, Blanqueado y Deodorizado (sin antioxidantes)
b) Aceite Comercial, mezcla Algodón y Soya (sin antioxidantes)
c) Aceite de Soya Comercial (con antioxidantes).

CUADRO IX

COMPOSICION REPRESENTATIVA DE ACEITE DE ARROZ Y ACEITES COMESTIBLES (27)

| | ACEITE DE ARROZ (a) | x ^(b) | y ^(c) |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|
| PROPIEDADES | | | |
| Alfa Tocoferol, mg/100 g. | 46.4 | 17.5 | 27.9 |
| Tocoferoles totales, mg/100 g. | 81.3 | 124.0 | 88.3 |
| Fosfolípidos % P ₂ O ₅ | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
| COMPOSICION DE ESTERES DE ACI- DOS GRASOS EN % | | | |
| C ₁₄ Mirístico | 0.49 | 0.23 | 0.50 |
| C ₁₆ Palmítico | 13.80 | 9.09 | 15.76 |
| C ₁₈ Esteárico | 2.01 | 3.80 | 3.27 |
| C ₁₈ Oléico | 43.60 | 46.30 | 31.70 |
| C ₁₈ Linoléico | 36.60 | 37.60 | 47.20 |
| C ₁₈ Linolénico | 1.77 | 4.01 | 1.91 |
| C ₂₀ Araquidónico | 0.91 | trazas | trazas |

- (a) Refinado, Blanqueado y Deodorizado (sin antioxidantes).
 (b) Aceite Comercial, mezcla Algodón y Soya (sin antioxidantes)
 (c) Aceite de Soya Comercial (con antioxidantes).

**III. MATERIALES Y
METODOS.**

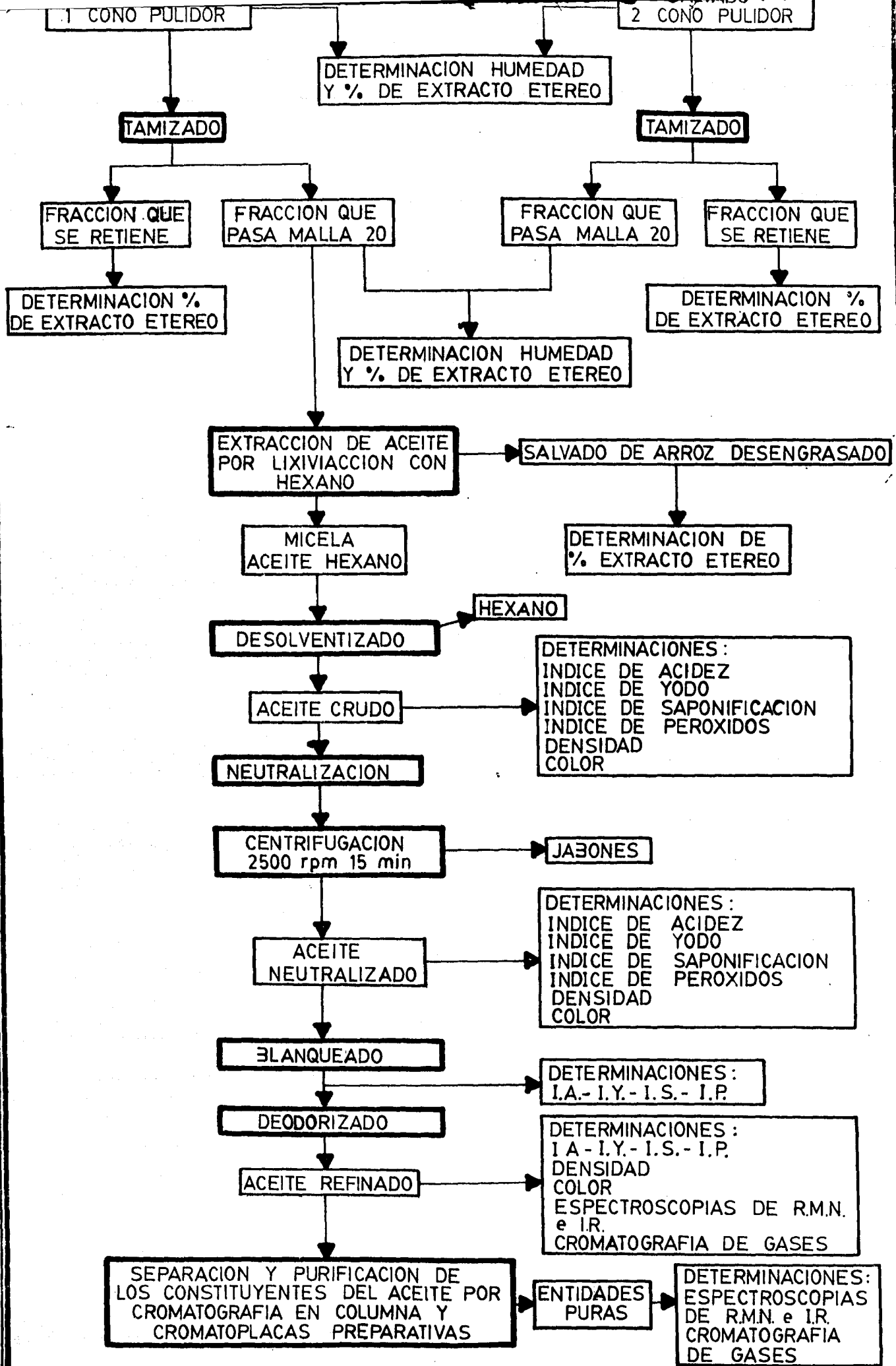
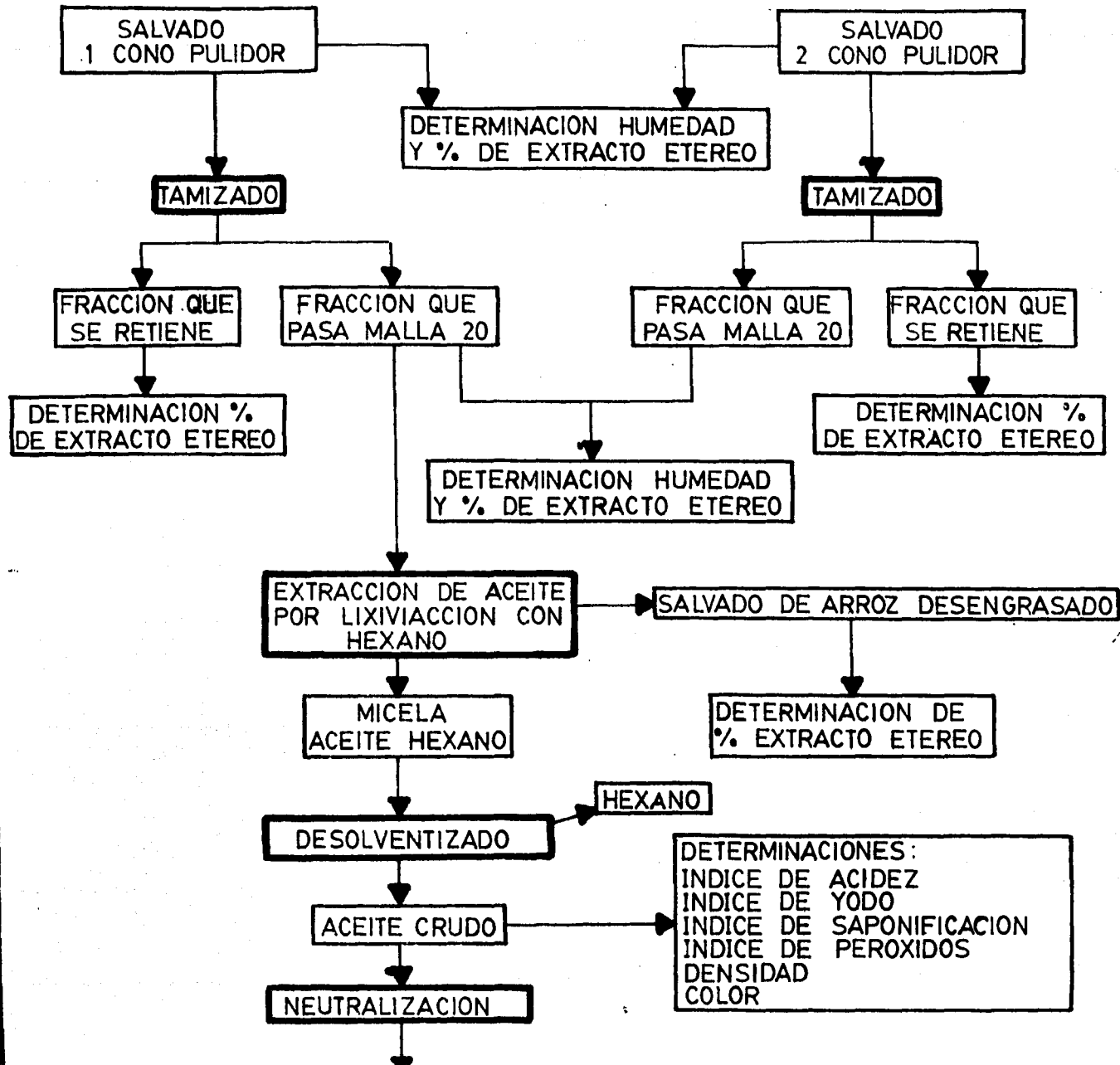
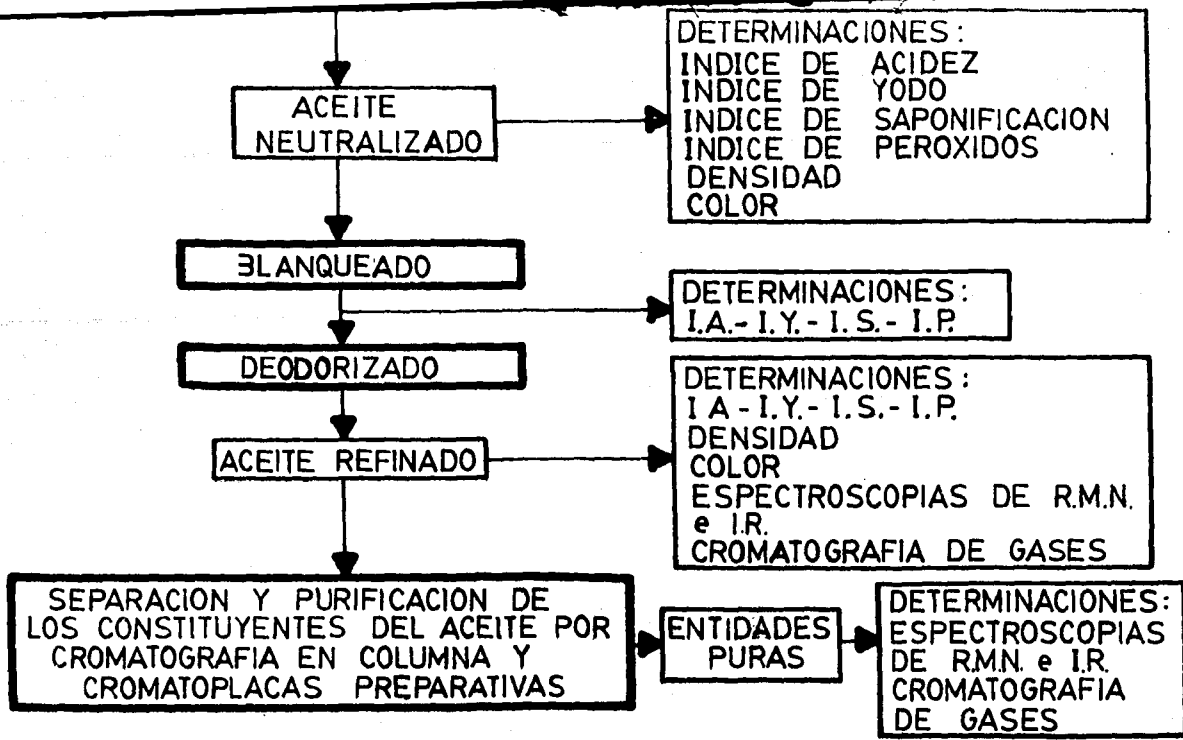


FIG. 3 DIAGRAMA GENERAL DE EXPERIMENTACION





III.1. RECEPCION DE MATERIA PRIMA.

La materia prima consistió en Puliduras de Arroz del 1° y 2° cono pulidor, conocidas como SALVADO de Arroz de los respectivos pulidores. Esta procedió del Beneficio de la variedad Morelos A-70, llevado a cabo en los molinos localizados en Morelos Puente de Ixtla. El Salvado se colectó directamente de la salida de los respectivos conos pulidores, en sacos de 30 Kg. -- aprox., para transportarse al Laboratorio, donde permaneció 24 horas a temperatura ambiente (25° centígrados), y posteriormente se almacenó en refrigeración a 4°C. Las determinaciones sobre materia prima fueron las siguientes:

A) Tamizado.

- i) Tamíz marca DUVESA, malla 20; 20 cm. diámetro.
- ii) Balanza Granataria marca OHAUS, modelo 700.

El tamizado del Salvado de cada pulidor se hizo con el fin de retirar la mayor parte de la cascarilla. Se tomaron muestras, por cuarteo, de 1 Kg., las cuales se tamizaron manualmente en un período de 15 minutos.

B) Humedad.

- 1) Termobalanza marca CENCO.

La determinación de humedad se hizo en muestras de 5 - grs. c/u, por triplicado, a 25°C.

C) % de Extracto Etéreo.

1) Extractor Soxhlet.

Se determinó el % de Extracto Etéreo en Salvado del 1° y 2° cono pulidor, en muestras sin tamizar y tamizadas, para estimar la potencialidad de obtención de aceite. Las determinaciones se hicieron por triplicado, en muestras de 7 grs. c/u, siguiendo el método de Soxhlet (33), con un tiempo de extracción de 6 horas. La relación para determinar el porcentaje de Extracto Etéreo fue la siguiente:

$$\% \text{ Extracto Etéreo} = \frac{P_c - P_s}{P_c} \times 100$$

P_c = Peso de la muestra sin desengrasar.

P_s = Peso de la muestra desengrasada.

III.2. EXTRACCION Y DESOLVENTIZADO (Obtención de Aceite Crudo de Salvado de Arroz del 1° Pulidor).

A) Extracción.

i) Equipo de extracción por solvente, diseñado y --
construido en este Laboratorio (57), con capacidad para 3 lts. -
de Hexano/1 Kg. de materia prima como máximo. (ver Fig. 4).

ii) Parrilla de Calentamiento THERMOLYNE, modelo - -
1000.

iii) Cartuchos de papel Filtro poro mediano de 35. ±

1 cm. x 13 + 2 cm.

- iv) Balanza Granataria marca OHAUS, M700.
- v) Hexano grado Técnico EGON-MEYER.
- vi) Salvado del 1° Pulidor que pasa malla 20.

La extracción se llevó a cabo en el equipo mencionado con los materiales y condiciones señalados en el Cuadro X. El rendimiento de extracción se calculó de acuerdo a la siguiente relación.

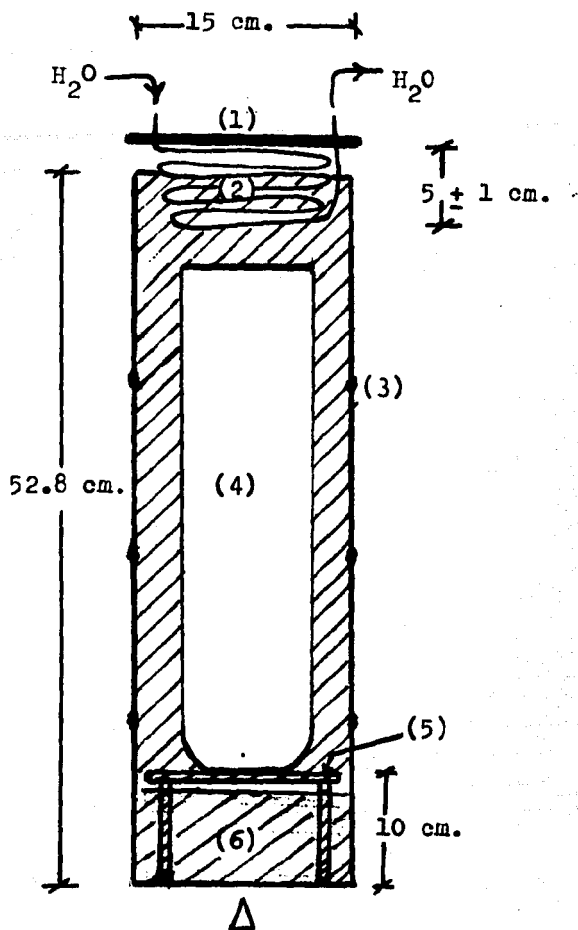
$$\text{Eficiencia de Extracción} = \frac{\text{grs. aceite extraído}}{\text{grs. aceite en muestra}} \quad (100)$$

B) Desolventizado.

- i) Rotavapor R-BRINKMANN INSTRUMENTS.
- ii) Parrilla de Calentamiento THERMOLYNE, modelo -- 1000.
- iii) Bomba de vacío, marca KOBLENZ (Presión máxima, - 30 lb/in²; vacío, 24 pulgadas de mercurio máximo).
- iv) Termómetro TAYLOR, rango -20°C a 110°C.
- v) Baño de vapor.

El desolventizado del aceite se llevó a cabo en lotes de 3 lts. en un rotavapor a vacío, controlando la temperatura -- del baño a 35°-45°C.

Fig. 4 ESQUEMA DEL EXTRACTOR DE ACEITE (57)



- (1) TAPA
- (2) REFRIGERANTE: 1 m. de tubo de Cobre \varnothing 1/4"
- (3) BOTE DEL No. 12 con Soldadura de Estaño-Plomo.
- (4) CARTUCHO DE PAPEL FILTRO
- (5) PARRILLA DE SOSTEN; 10 x 13 cm.
- (6) FRENTE DEL DISOLVENTE

CUADRO X

EXTRACCION DE ACEITE DEL SALVADO DE ARROZ DEL
PRIMER PULIDOR TAMIZADO MALLA 20

| CONDICIONES: | |
|-----------------------------|-------------|
| SOLVENTE | HEXANO |
| TIEMPO DE EXTRACCION (t) | 6 HORAS |
| TEMPERATURA DEL HEXANO | 32°C. |
| TIPO DE EXTRACCION | LIXIVIACION |
| SOLVENTE/SALVADO (vol/peso) | 3 lts/1 Kg. |

III.3. REFINACION (Obtención de Aceite Refinado de Salvado de -
Arroz del 1° Pulidor).

A) Neutralización.

- i) Centrifuga DAMON IEC. Modelo "K".
- ii) Termómetro TAYLOR.
- iii) Parrilla calentamiento THERMOLYNE modelo 1000.
- iv) KOH marca MERCK.
- v) HCl marca J.T. Baker.
- vi) Fenoftaleína al 1%, marca J.T. Baker.

Se determinó el índice de Acidez (58) del aceite crudo de Salvado de Arroz del 1° Pulidor, para determinar la cantidad de KOH 2.5N. necesaria para neutralizar el % de ácidos grasos libres en el aceite. El aceite se calentó a 35°C con objeto de tener todos los componentes de éste en fase líquida; la adición de la KOH se hizo poco a poco, en porciones de 5 ml., hasta completar el volumen necesario para la neutralización, con agitación lenta para evitar la formación de una emulsión; posteriormente se dejó reposar el aceite durante 1 hr. para dejar que se asentaran los jabones formados; por último se filtró y se centrifugó a 2500 rpm. durante 15 min.

B) Blanqueado.

- i) Matraz Kitazato 500 ml. PYREX.
- ii) Embudo Büchner (diám. 9 cm.) PIMSA.

iii) Bomba de vacío, marca KOBLENZ.

iv) Celita, marca J.T. BAKER.

v) Papel filtro WHATMAN # 1 y # 54.

En un embudo büchner, adaptado a un Kitazato a vacío, se formó una capa de Celita de aproximadamente 3 cm. de espesor, a través de la cual se filtraron 100 ml. de aceite neutralizado de Salvado de Arroz del 1° Pulidor.

C) Deodorizado.

i) El deodorizado se llevó a cabo en un sistema cerrado elaborado en este Laboratorio, el cual, involucra el siguiente material:

- Matraz de Bola de 500 y de 125 ml., fondo plano, boca esmerilada 24/40 PYREX.
- Codo macho-macho 24/40 QUICKFIT.
- Llave de Paso, PYREX 4.
- Codo macho-hembra 24/40 con salida de vacío. QUICKFIT.
- Tapones de hule # 2 y # 5.

ii) Bomba de vacío, marca KOBLENZ (Presión máxima, - 30 lb/in²; vacío, 24 pulgadas de mercurio máximo).

iii) Parrilla de calentamiento THERMOLYNE Modelo 1000.

iv) Mechero BUNSEN.

v) H₂O Destilada.

vi) 150 ml. de Aceite Neutralizado y Blanqueado de -
Salvado de Arroz del Primer Pulidor.

Se armó el aparato como se muestra en la Fig. 5. Se -
procedió a hacer vacío en el sistema, y se calentó el agua desti-
lada hasta ebullición, manteniendo la llave de Paso cerrada, pos-
teriormente se abrió ésta permitiendo pasar una corriente de va-
por que burbujeó, aprox. 2 min. en el aceite. El procedimiento-
anterior se repitió 3 veces, después de lo cual, el aceite se su-
mergió en un Baño de hielo, durante 20 minutos, para evitar que-
el aceite caliente estuviera en contacto con el aire, lo que pro-
piciaría la formación de peróxidos (34).

III .4. DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR Y DEL -- ACEITE DE OLIVA.

A) PROPIEDADES FISICAS.

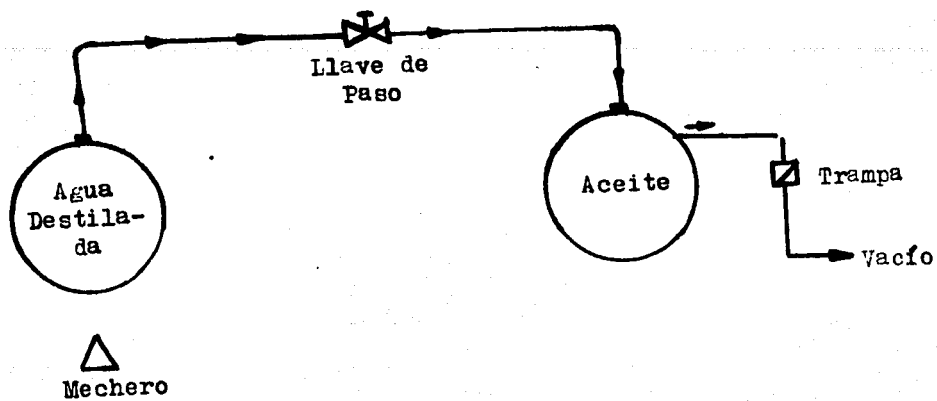
A.1) Densidad.

i) Balanza Mohr-Westphal.

ii) Termómetro TAYLOR, (-20° a 110°C).

Se determinó la densidad tomando muestras de 30 ml. de
aceite, a una temperatura de 25°C, siguiendo el método de Mohr--
Westphal (35). Las determinaciones de Densidad en cada aceite -
se llevaron a cabo por triplicado.

Fig. 5 ESQUEMA DEL SISTEMA UTILIZADO PARA LA SEPARACION DE ACEITE DE SALVADO DE ARROZ*



* Sistema a nivel Laboratorio.

A.2) Color.

- i) Espectrofotómetro Spectronic 710 marca ---
BAUSH & LOMB.
- ii) Celdas de Sílica, 10 mm. (light path 10 mm.;
wide P-E cover) marca PERKIN ELMER.

La determinación de color, en los aceites, se hizo cal
culando las coordenadas de cromaticidad según el Sistema CIE --
(36).

B) PROPIEDADES QUIMICAS.

B.1) Índice de Acidéz. (58)

- i) KOH 0.1 N.
- ii) Alcohol etílico neutralizado a la fenofta--
leína.
- iii) Fenoftaleína al 1%.

La determinación de Índice de Acidéz se hizo por tri--
plicado, tomando muestras de aceite de 5 grs, las cuales se disol
vieron en 50 ml. de alcohol etílico neutralizado y posteriormen--
te se titularon con KOH 0.1 N. El índice de acidéz se calculó -
como % de Acido oléico según la siguiente relación:

$$\% \text{ de Acido Oléico} = \frac{N \times V \times \text{meq}}{\text{Peso muestra}}$$

donde: N = Normalidad de KOH.

V = ml. de KOH gastados en la titulación.

meq = miliequivalentes del ácido oléico (0.282)

B.2) Índice de Yodo. (58)

- i) Reactivo de Hanus (58).
- ii) Cloroformo.
- iii) Yoduro de Potasio el 15%.
- iv) Almidón al 1%.
- vi) Agua destilada.

La determinación del Índice de Yodo se hizo por tripli cado, tomando muestras de 0.5 grs. de aceite disueltas en 10 ml. de Cloroformo, haciéndolas reaccionar con el Reactivo de Hanus, - durante 30 min. en la obscuridad, posteriormente se les añadió - 10 ml. de yoduro de potasio y 100 ml. de agua (hervida y fría), - y se titularon con Tiosulfato de sodio 0.1 N. usando almidón co- mo indicador. Paralelamente se hizo un blanco usando todas las- sustancias, menos el aceite. El Índice de Yodo se calculó según la siguiente relación:

$$\text{Índice de Yodo} = \frac{(T - P) \times 12.695}{\text{Peso muestra}}$$

donde: T = ml. de tiosulfato de sodio 0.1 N. gastados en la ti- tulación del blanco.

P = ml. de tiosulfato de sodio 0.1 N. gastados en la ti- tulación del problema.

N = Normalidad del Tiosulfato de sodio (0.1 N.)

43

B.3) Índice de Saponificación. (58)

- i) KOH 0.5 N. en solución alcohólica.
- ii) HCl 0.5 N.
- iii) Fenoftaleína al 1%.

La determinación del Índice de Saponificación se hizo por triplicado, tomando muestras de 5 grs. de aceite, las cuales se reflujaaron, durante 30 min, con 50 ml. de KOH 0.5 N. y titulando con HCl 0.5 N. Paralelamente se hizo un blanco usando todas las sustancias, menos el aceite. El Índice de Saponificación se calculó según la siguiente relación:

$$\text{Índice de Saponificación} = \frac{(T - P) \times 28.05}{\text{Peso Muestra}}$$

donde: T = ml. de HCl gastados en la titulación del Blanco.

P = ml. de HCl gastados en la titulación del Problema.

B.4) Índice de Peróxidos. (58)

- i) Mezcla ácido acético glacial y cloroformo en relación 3:2.
- ii) Tiosulfato de sodio 0.1 N.
- iii) KI al 15%.
- iv) Almidón al 1%.

La determinación del Índice de Peróxidos se hizo por triplicado. Se tomaron muestras de 3 grs. de aceite, y se di-

solviéron en 10 ml. de mezcla acético cloroformo, se les adicionó 1 ml. de KI y se agitaron durante 20 seg., posteriormente se dejaron reposar 40 seg. a temperatura ambiente (25°C), después de lo cual, se les adicionó 100 ml de agua destilada y se titulaban con tiosulfato de sodio 0.1 N., usando almidón como indicador hasta desaparición del color azul. El Índice de Peróxidos se calculó según la siguiente relación:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{a \times N \times 1000}{\text{Peso Muestra}}$$

donde: a = ml. de tiosulfato de sodio 0.1 N. usados en la titulación.

N = Normalidad del tiosulfato de sodio (0.1 N).

III.5. SEPARACION DE LOS CONSTITUYENTES DEL ACEITE REFINADO DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR, POR TÉCNICAS CROMATOGRAFICAS.

El Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor se sometió a diferentes técnicas cromatográficas (ver Fig. 6) con objeto de encontrar un método adecuado para separar y purificar sus entidades constitutivas.

El material utilizado fue el siguiente:

- i) Placas de Sílice de 5 cm. x 2 cm.
- ii) Placas de Sílice de 20 cm. x 20 cm.
- iii) Placas preparativas de Sílice de 20 cm. x 20 cm. x

2 mm.

- iv) Sílice en Polvo, malla 60 - 200 J.T. BAKER.
- v) Sulfato Cérico como revelador J.T. BAKER.
- vi) Sulfato de Sodio Anhidro marca J.T. BAKER.
- vii) Hexano grado técnico marca ECON-MEYER, bidestilado.
- viii) Acetato de Etilo grado técnico, marca MONTERREY, bi
destilado.
- ix) Benceno grado técnico, marca J.T. BAKER, bidestila-
do.
- x) Algodón.
- xi) Cámara de Revelado de 22 cm. x 22 cm. x 11 cm.
- xii) Aplicador preparativo.
- xiii) Parrilla de calentamiento, THERMOLYNE modelo 1000.
- xiv) Columna para Cromatografía de 6 x 122 cm.
- xv) Rotavapor R-BRINKMANN INSTRUMENTS.
- xvi) Bomba de vacío, marca KOBLENZ (Presión máxima, 30 -
1b/in²; vacío, 24 pulgadas de mercurio máximo).
- xvii) Matraces Erlenmayer de 125 ml. PYREX, para colec- -
ción de las muestras de la cromatografía en Columna.
- xviii) Termómetro TAYLOR (rango: -20° a 110°C).

ACEITE REFINADO DE SALVADO DE ARROZ
DEL PRIMER PULIDOR

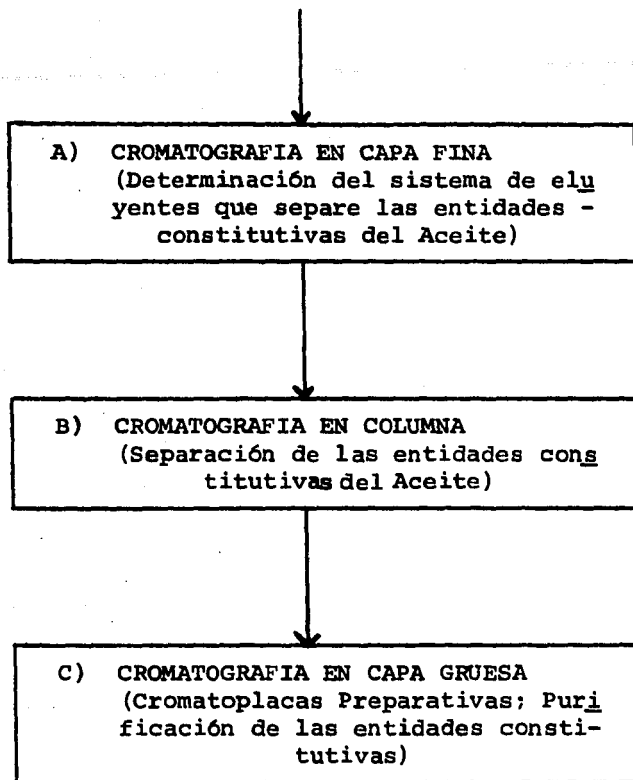


Fig. 6. DIAGRAMA GENERAL QUE MUESTRA LA METODOLOGIA USADA PARA SEPARAR Y PURIFICAR LOS CONSTITUYENTES DEL ACEITE DE - SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR.

A) Cromatografía en Capa Fina.

El Aceite Refinado de Salvado de Arroz del Primer Pulido se sometió a Cromatografías en Capa Fina, con objeto de determinar el sistema de eluyentes que separara mejor sus constituyentes, por lo que, los sistemas utilizados fueron:

- 100% Hexano.
- 100% Benceno.
- 100% Acetato de Etilo.

- 90% Hexano - 10% Benceno.
- 80% Hexano - 20% Benceno.
- 60% Hexano - 40% Benceno.
- 40% Hexano - 60% Benceno.
- 20% Hexano - 80% Benceno.

- 95% Hexano - 5% Acetato de Etilo.
- 90% Hexano - 10% Acetato de Etilo.
- 85% Hexano - 15% Acetato de Etilo.
- 80% Hexano - 20% Acetato de Etilo.
- 75% Hexano - 25% Acetato de Etilo.
- 70% Hexano - 30% Acetato de Etilo.

- 80% Benceno - 20% Acetato de Etilo.
- 60% Benceno - 40% Acetato de Etilo.
- 40% Benceno - 60% Acetato de Etilo.
- 20% Benceno - 80% Acetato de Etilo.

B) Cromatografía en Columna.

El Aceite refinado de Salvado de Arroz del Primer Pulido se sometió a Cromatografía en Columna, con objeto de separar sus entidades constitutivas.

La Columna, en la cual, se llevó a cabo dicha separación, se empacó en Húmedo con Hexano y 850 grs. de Sílice en Polvo (ver Fig. 7), para cromatografiar 15 grs. de Aceite.

El Cromatograma se desarrolló con los siguientes sistemas de eluyentes:

- 100% Hexano.
- 95% Hexano - 5% Acetato de Etilo.
- 90% Hexano - 10% Acetato de Etilo.
- 85% Hexano - 15% Acetato de Etilo.
- 80% Hexano - 20% Acetato de Etilo.
- 75% Hexano - 25% Acetato de Etilo.
- 70% Hexano - 30% Acetato de Etilo.
- 60% Hexano - 40% Acetato de Etilo.
- 50% Hexano - 50% Acetato de Etilo.
- 100% Acetato de Etilo.

De la Cromatografía en Columna se colectaron 700 muestras de 100 ml. c/u, las cuales se concentraron por destilación a presión reducida, en un Rotavapor. Para determinar en qué momento era necesario cambiar el sistema de eluyentes, se llevó a

cabo como control cromatografías en capa fina de las muestras -
colectadas.

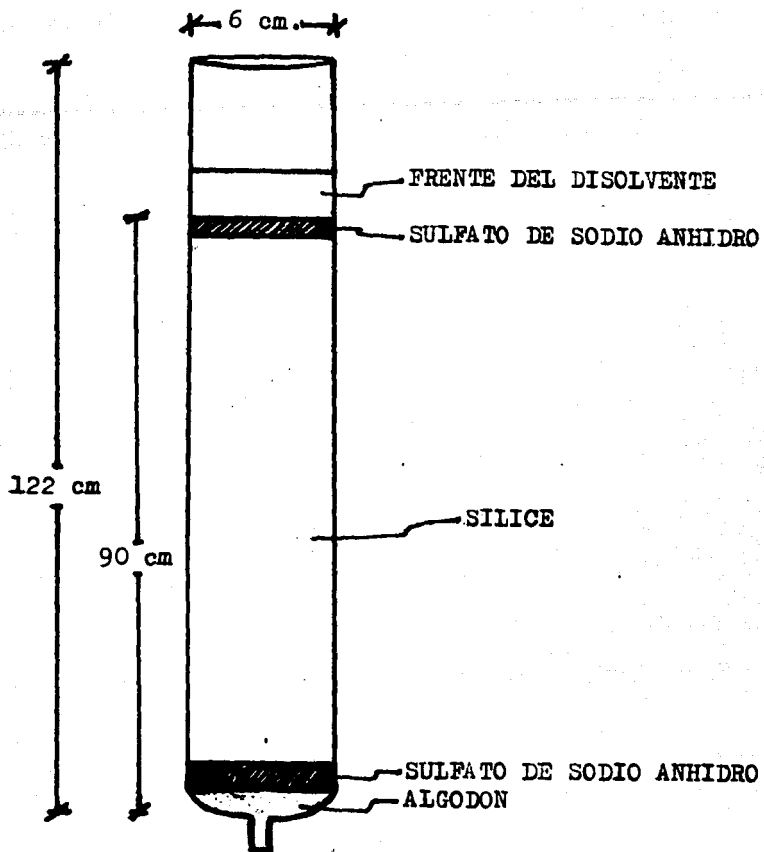


Fig. 7 DIMENSIONES Y CARACTERISTICAS DE LA COLUMNA EN LA CUAL SE DESARROLLO EL CROMATOGRAMA DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ REFINADO DEL PRIMER PULIDOR.

C) Cromatografía en Capa Gruesa (Cromatoplasmas Preparativas).

La Cromatografía en Cromatoplasmas Preparativas (20 cm. x 20 cm. x 2 mm.) tuvo por objeto purificar las entidades que -- previamente se separaron por Cromatografía en Columna.

El procedimiento general que se utilizó fue el siguiente:

Se disuelven 100 mg. de muestra en un mínimo de disolvente (en caso de que la muestra sea sólida ó poco fluida), y se aplica sobre la placa -de modo uniforme- a lo largo de una línea recta, hasta que se consuma toda la muestra, dejando secar entre cada aplicación. El cromatograma se desarrolla por cromatografía ascendente, y se deja secar la placa durante 2 horas. Para revelar, se usa Sulfato Cérico en Solución con Acido Sulfúrico concentrado, aplicado por aspersion en los cantos de la placa. Se marca la zona en la cual se encuentra la entidad pura y se separa la Sílice raspándola de la placa. Por último se extrae ésta lavando la Sílice con disolvente y concentrando por destilación-simple.

Para comprobar la pureza de la entidad, ésta se somete a Cromatografía en capa fina, usando como testigo la muestra de donde procede.

52

III.6. ESPECTROSCOPIAS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR E INFRA-ROJO; Y CROMATOGRAFIA DE CASES.

Las Espectroscopías de RMN e IR, así como la Cromatografía de Gases, tuvieron por objeto analizar las estructuras -- del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, de sus entida des puras y del Aceite de Oliva, respectivamente.

A) ESPECTROSCOPIA DE LA RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Debido a que los aceites están constituídos, principal mente, por mezclas de hidrocarburos, éstos se sometieron a Espec troscopías de Resonancia Magnética Nuclear, con el fin de Identi ficar y Cuantificar los tipos de protones presentes, lo que a su vez, permitió calcular los Indices de Yodo respectivos.

Los Espectros de Resonancia Magnética Nuclear se deter minaron en espectrómetros VARIAN HA-100, y VARIAN HA-60, a 100 - MHz y a 60 MHz, empleando deuterocloroformo como disolvente y te trametilsilano como referencia interna. Las unidades de despla zamiento químico están dadas en partes por millón (ppm) con res pecto a la referencia interna.

El método empleado para determinar el Índice de Yodo - (37) fué el siguiente:

La señal en 5.3 ppm. se debe a los protones olefínicos y al hidrógeno del carbono central de la glicerina, en tanto que

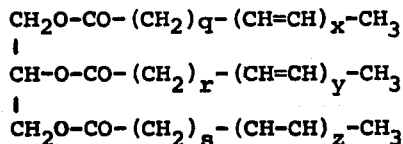
los protones de los dos metilenos de la glicerina aparecen en 4.2 ppm. Las integraciones de estas señales son "L" y "K" respectivamente, mientras que los demás grupos de señales se integran bajo la señal "M"; con estos datos y las siguientes relaciones se puede calcular el Número de protones olefinicos y el Número total de protones:

$$1) \text{ Area por protón} = K/4$$

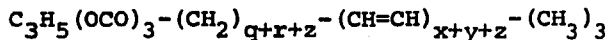
$$2) \text{ No. de protones Olefinicos} = \frac{L - K/4}{K/4} = V$$

$$3) \text{ No. Total de protones} = \frac{L + K + M}{K/4} = T$$

La fórmula general de un triglicérido puede representarse de la siguiente forma:



que condensada queda:



El Peso Molecular del Triglicérido será:

$$\text{PM} = 173.1 + 14.072(q+r+s) + 26.038(x+y+z) + 45.1 \text{ y el}$$

número total de protones (T):

$$T = 5 + 2(q+r+s) + 2(x+y+z) + 9$$

a partir de esto se tiene que es posible calcular tanto el Peso Molecular, como el Indice de Yodo:

$$V = 2(x+y+z)$$

$$(q+r+z) = \frac{T - V - 9 - 5}{2}$$

$$PM = 218.2 + \frac{14.072}{2} (T-V-14) + \frac{26.038}{2} (V)$$

$$4) \dots PM = 120 + 7.0135(T) + 6.006(V)$$

$$5) \dots \text{Indice de Yodo} = \frac{126.91 \times 100(V)}{PM} = \frac{12691(V)}{PM}$$

B) ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

La espectroscopia en el Infrarrojo tuvo por objeto -- identificar los grupos funcionales presentes en el Aceite de Sal-- vado de Arroz del Primer Pulidor, en sus entidades puras, y en -- el Aceite de Oliva respectivamente.

Los espectros de Infrarrojo fueron determinados en un-- Espectrómetro PERKIN-ELMER 521, utilizando cloroformo como disol-- vente.

C) CROMATOGRAFIA DE GASES.

El Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y sus entidades puras se sometieron a Cromatografía de gases con el -- fin de identificar y cuantificar los diferentes ácidos grasos -- presentes en ellos, respectivamente.

Para analizar los ácidos grasos por cromatografía es -- necesario que éstos se separen del triglicérido, para lo cual, -- se hizo la transesterificación por medio del reactivo BF_3 /meta-- nol (59).

La Cromatografía de Gases se efectuó en un Cromatógra-- fo VARIAN 750, utilizando una columna con las siguientes condi-- ciones: 20% DEGS Chromosorb WHP, 80/100, 8 pies, 1/8' acero ino-- xidable. Las temperaturas registradas fueron: para la Columna - 195°C; para el Detector 205°C; para el Inyector 230°C. El flujo de Nitrógeno fue de 25 ml/min. La velocidad de la Carta fue de 0.1 in/min.

IV. RESULTADOS Y
DISCUSION

IV.1. MATERIA PRIMA.

El proceso de tamizado llevado a cabo en el Salvado de Arroz del primero y segundo Pulidor, generó dos fracciones en cada uno, que fueron:

- La fracción retenida en malla 20, (10.7 y 8.1% en peso respectivamente) de aspecto granuloso.
- La fracción que pasa malla 20, que se presentó en mayor proporción (89.3 y 91.9% en peso respectivamente) de aspecto harinoso.

El tamizado por malla 20 del salvado de Arroz del 1° y 2° Pulidor, permitió incrementar el contenido de Extracto Etéreo de 18.7 a 20.10% y de 14.3 a 16.1% respectivamente (Cuadro XI) - debido a que este proceso retiró gran parte de Cascarilla y Granillo, los cuales están constituidos, en su mayoría, por fibra - cruda y carbohidratos respectivamente.

El incremento observado en el porcentaje de Extracto -- Etéreo, permitió escoger el Salvado de Arroz del Primer Pulidor, tamizado por malla 20, como la mejor fuente de obtención de aceite.

Se observó que la humedad en el Salvado del Primero y Segundo Pulidor no varió mucho con el proceso de Tamizado (Cuadro XI).

RESULTADOS DE TAMIZADO EN SALVADO DE ARROZ DEL PRIMERO Y SEGUNDO PULIDOR

| MUESTRA | % PESO | % EXTRACTO ETereo | HUMEDAD | ASPECTO |
|-------------------------------------------------------------|--------|-------------------|---------|----------------------------------------------------------------|
| SALVADO DE ARROZ DEL <u>PRI</u> MER PULIDOR SIN TAMIZAR. | 100% | 18.7% | 8.2% | HARINOSO |
| SALVADO DE ARROZ DEL SE- GUNDO PULIDOR SIN TAMIZAR | 100% | 14.3% | 8.2% | HARINOSO |
| FRACCION RETENIDA: | | | | |
| SALVADO DE ARROZ DEL <u>PRI</u> MER PULIDOR. | 10.7% | 7.16% | ---- | GRANULOSO: (Presencia de Cascari lla y Gra- nillo) |
| SALVADO DE ARROZ DEL SE- GUNDO PULIDOR. | 8.1% | 5.0% | ---- | |
| FRACCION QUE PASA MALLA- 20: | | | | |
| SALVADO DE ARROZ DEL <u>PRI</u> MER PULIDOR. | 89.3% | 20.10% | 8.1% | HARINOSO (más fino que en- el Salvado - sin tamizar) |
| SALVADO DE ARROZ DEL SE- GUNDO PULIDOR. | 91.9% | 16.0% | 8.1% | |

IV.2. EXTRACCION Y DESOLVENTIZADO DE ACEITE DE SALVADO DEL PRIMER PULIDOR.

El proceso de Extracción de Aceite, por lixiviación con Hexano, llevado a cabo, en Salvado de Arroz del Primer Pulidor, tamizado por malla 20, arrojó una eficiencia de extracción de 80.12% (Cuadro XII). Dicha extracción efectuada con los materiales descritos (III.2) constituyó un método eficaz a nivel laboratorio, ya que la literatura (39) reporta eficiencias de - - 90.15% para sistemas más especializados.

Se observó que la extracción de aceite rindió un Salvado desengrasado con un color amarillo más claro, en comparación con el Salvado sin desengrasar, así como, un aspecto menos pastoso.

El desolventizado del Aceite, se llevó a cabo a temperaturas de 35-45°C., a vacío, ya que se observó que a temperaturas mayores a 60°C. se producía un aceite crudo de color café -- obscuro, difícil de blanquear. El incremento en color en el Aceite se debe, principalmente, a que a temperaturas mayores a 60°C. se destruyen los antioxidantes naturales, con lo que se propicia el aumento en la acidéz del aceite, y dicho incremento es proporcional al aumento del color (1).

CUADRO XII

EXTRACCION DE ACEITE DEL SALVADO DE ARROZ
DEL PRIMER PULIDOR TAMIZADO MALLA 20

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| HUMEDAD DEL SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR TAMIZADO MALLA 20 | 8.1% |
| EXTRACTO ETereo EN SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR SIN TAMIZAR | 18.7% |
| EXTRACTO ETereo EN SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR TAMIZADO MALLA 20 | 20.10% |
| EFICIENCIA DE EXTRACCION | 80.12% |
| EXTRACTO ETereo EN SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR TAMIZADO MALLA - 20 DESENGRASADO | 4.52% |
| RECUPERACION DE HEXANO | 59.71% |

IV.3. REFINACION DEL ACEITE CRUDO DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMERO PULIDOR.

El aceite crudo de Salvado de Arroz del Primer Pulidor se sometió a Refinación (Neutralización, Blanqueado y Deodorizado) debido a que presentó partículas insolubles en suspensión que le proporcionaban turbidez, así como, un índice de acidez relativamente alto de 8.69%.

Neutralización.- Mediante la adición de KOH 2.5N. se disminuyó la acidez del aceite de 8.69% hasta 0.36% en ácido oléico (Cuadro XIII). Este proceso arrojó pérdidas de aceite en un 38.8% en peso, las cuales se consideraron normales para este tipo de aceite, ya que la literatura reporta (39) porcentajes aceptables entre 20 y 40% para aceite de Puliduras de Arroz.

Blanqueado y Deodorizado.- El proceso de blanqueado proporcionó un aceite completamente translúcido y de un color Amarillo-Naranja ligeramente más claro que el del aceite neutralizado (Cuadro XIV) debido a que la filtración a través de Celita retiró partículas en suspensión, así como colorantes naturales presentes en el aceite. Los procesos de Blanqueado y Deodorizado mostraron pérdidas de aceite en porcentajes menores a la unidad, por lo que las mayores pérdidas durante la Refinación fueron por concepto de neutralización.

En los Cuadros XIV y XV se muestran los cambios en --

las propiedades físicas y químicas del Aceite durante las diferentes etapas de la Refinación. Se observó una disminución en la densidad del aceite crudo de 0.900 a 0.899 en el aceite neutralizado, lo cual se debió a que durante la neutralización, la formación de jabones englobó partículas insolubles que posteriormente se arrastraron junto con ellos, durante la centrifugación. Se observó además, la disminución del Índice de Acidez de 8.69% a 0.34%, lo que implica que la refinación se llevó a cabo de forma satisfactoria, puesto que en la literatura se reportan límites de Índice de Acidez para aceite refinado de Puliduras de Arroz de 0.3 a 1% (1). Se apreció también, que los Índices de Saponificación y Yodo, se incrementaron durante la refinación (Cuadro XV) lo que demuestra que la refinación fue satisfactoria, ya que aumentó el porcentaje de material graso y eliminó substancias diferentes a éste (proteínas, ceras, colorantes, etc.).

Se observó un aumento en el Índice de Peróxidos durante el Blanqueado y el Deodorizado, lo que implica que estos procesos causan una oxidación sobre el aceite, sin embargo, en forma general el método de Refinación usado no incrementó el Índice de Peróxidos del Aceite refinado (13.3%) por arriba del que mostró el Aceite crudo (14.87%).

CUADRO XIII

NEUTRALIZACION DE ACEITE DE SALVADO DE ARROZ
DEL PRIMER PULIDOR

| | |
|---------------------------------------------------------|--------|
| INDICE DE ACIDEZ DEL ACEITE CRUDO ^(a) | 8.69% |
| INDICE DE ACIDEZ DEL ACEITE NEUTRALIZADO ^(a) | 0.36% |
| PERDIDAS DE ACEITE (% en Peso) | 38.82 |
| GRAMOS DE ACEITE CRUDO | 485.0 |
| GRAMOS DE ACEITE NEUTRALIZADO | 300.03 |

(a) Reportado en porciento de Acido Oléico.

CUADRO XIV

PROPIEDADES FISICAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ
DEL PRIMER PULIDOR

| | ACEITE CRUDO | R E F I N A C I O N | | |
|------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | ACEITE NEUTRALIZADO | ACEITE BLANQUEADO | ACEITE DEODORIZADO |
| DENSIDAD 25°C | 0.9000 | 0.8999 | 0.8999 | 0.8999 |
| COLOR | NARANJA | AMARILLO- NARANJA | AMARILLO- NARANJA | AMARILLO- NARANJA |
| COORDENADAS DE CROMATICIDAD (a) | X = 0.556 Y = 0.432 | X = 0.473 Y = 0.423 | X = 0.470 Y = 0.420 | X = 0.470 Y = 0.420 |

(a) Según Sistema CIE (36).

CUADRO XV

INDICES DE ACEITE DE SALVADO DE
ARROZ DEL PRIMER PULIDOR.

| INDICE | ACEITE CRUDO | R E F I N A C I O N | | |
|----------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | ACEITE NEUTRALIZADO | ACEITE BLANQUEADO | ACEITE DEODORIZADO |
| ACIDEZ (% en Acido Oléico) | 8.69% | 0.36% | 0.35% | 0.34% |
| SAPONIFICA- CION | 162.39 | 168.31 | 173.07 | 173.07 |
| YODO | 94.36 | 96.66 | 98.33 | 98.33 |
| PEROXIDOS | 14.87 | 5.65 | 12.33 | 13.30 |

IV.4. COMPARACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR CON ACEITE DE PULIDURAS DE ARROZ.

En el Cuadro XVI se aprecian las propiedades físicas y químicas de ambos aceites en su forma Cruda y Refinada; se observa que las diferencias en Densidad y Color son muy pequeñas, y -- que los Indices de Acidéz, Saponificación y Yodo se encuentran -- dentro de los límites establecidos en la literatura para Aceite -- de Puliduras de Arroz.

IV.5. COMPARACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR CON ACEITE DE OLIVA.

Para comparar el Aceite de Salvado de Arroz del Primer-Pulidor con Aceite de Oliva, se analizaron previamente dos muestras de Aceite de Oliva de tipo comercial (Marcas "Ybarra" y "El Florido"). En los Cuadros XVII y XVIII, se presentan las propiedades físicas y químicas de estos aceites, donde se aprecia -- que la densidad y el color son casi iguales entre ambos, mientras que en sus propiedades químicas se observa una gran diferencia en el Índice de Acidéz, el cual, es considerablemente más alto en el Aceite de Oliva "El Florido" (2.29%), que en el Aceite "Ybarra" - (0.82%). Los Indices de Yodo y Saponificación son ligeramente diferentes entre ellos, sin embargo se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura (Cuadro XVIII). Dicho análisis

mostró que el Aceite de Oliva "Ybarra" tiene un mejor grado comercial que el Aceite "El Florido", ya que sus valores se encuentran dentro de los límites estipulados y además el Índice de acidez es considerablemente más bajo en el Aceite "Ybarra" que en el aceite "El Florido".

Al comparar las propiedades físicas del aceite de Oliva con el aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor (Cuadro XIX) se observa que presentan una densidad muy similar, así como coordenadas de cromaticidad que caen dentro del mismo rango de color (Amarillo-Naranja). El Índice de Acidéz del aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor (0.34%) es ligeramente menor -- que el del Aceite de Oliva (0.82%), lo que implica que es un aceite con un buen grado de neutralización.

En el Cuadro XIX se aprecia que el Índice de Saponificación es ligeramente mayor en el aceite de Oliva que en el aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, mientras que el Índice de Yodo de éste último, es mayor que el del aceite de Oliva.

En forma general se observó que ambos aceites presentan propiedades químicas y físicas muy similares.

COMPARACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ
DEL PRIMER PULIDOR CON ACEITE DE PULIDURAS DE ARROZ

| | ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR | | ACEITE DE PULIDURAS DE ARROZ (39) | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| | CRUDO | REFINADO | CRUDO | REFINADO |
| DENSIDAD 25°C | 0.9000 | 0.8999 | 0.9215 | 0.9120 a 0.9270 |
| COLOR | NARANJA (a) | AMARILLO- (a) NARANJA | - - - | AMARILLO 35 (b) ROJO 6 |
| INDICE DE ACIDEZ | 8.69% | 0.34% | 3 - 8.5% | 0.24 - 0.34% |
| INDICE DE SAPONIFICACION | 162.39 | 173.07 | 179 - 188 | 175 - 192 |
| INDICE DE YODO | 94.36 | 98.33 | 92 - 109 | 90 - 115 |

68

(a) Método C.I.E. (36)

(b) Determinación con Colorímetro Lovybond.

CUADRO XVII

PROPIEDADES FISICAS DE ACEITE DE OLIVA

| | ACEITE EL FLORIDO (a) | ACEITE YBARRA (a) | VALORES LIMITE (28) |
|----------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|
| DENSIDAD 25°C | 0.9110 | 0.9120 | 0.915 0.920 |
| COLOR | AMARILLO- NARANJA | AMARILLO- NARANJA | AMARILLO- VERDE A AMARILLO- NARANJA |
| COORDENADAS DE CROMATICIDAD | X = 0.503 Y = 0.455 | X = 0.501 Y = 0.460 | - - - - |

(a) Nombre Comercial.

CUADRO XVIII
INDICES DE ACEITE DE OLIVA

| INDICE | ACEITE EL FLORIDO (a) | ACEITE YBARRA (a) | V A L O R E S (28) | |
|----------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|-----------|
| | | | LIMITE | COMERCIAL |
| ACIDEZ (b) | 2.29% | 0.82% | 0.3 - 1% | - - - |
| SAPONIFICACION | 192.60 | 194.76 | 185 - 186 | 194 - 195 |
| YODO | 88.33 | 85.20 | 79 - 90 | 80 - 86 |
| PEROXIDOS | 5.03 | 5.03 | - - - | - - - |

(a) Nombre Comercial

(b) Reportado en porciento de Acido Oleico.

CUADRO XIX

COMPARACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS
DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR Y ACEITE
DE OLIVA

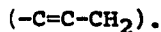
| PROPIEDADES | ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PU- LIDOR. | ACEITE DE OLIVA |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| DENSIDAD 25°C | 0.8999 | 0.9110 - 0.9120 |
| COLOR | AMARILLO-NARANJA | AMARILLO-NARANJA |
| COORDENADAS DE CROMATICIDAD | X = 0.470 Y = 0.420 | X = 0.501 - 0.503 Y = 0.455 - 0.460 |
| INDICE DE ACIDEZ | 0.34% | 0.82 - 2.29% |
| INDICE SAPONIFICACION | 173.07 | 192.60 - 194.76 |
| INDICE DE YODO | 98.33 | 85.20 - 88.33 |

IV.6. ANALISIS Y COMPARACION DE LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR E INFRARROJO DE LOS ACEITES DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR Y DE OLIVA.

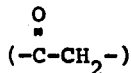
A) Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

En las Figuras 8 y 9, se muestran los espectros de Resonancia Magnética Nuclear para el Aceite de Salvado de Arroz -- del Primer Pulidor y Aceite de Oliva, a los cuales se les asignaron las siguientes señales:

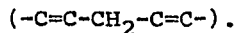
- La señal centrada en 0.85 ppm. se debe a los grupos metilo terminales ($-\text{CH}_3$).
- La señal centrada en 1.25 ppm., que es la de mayor intensidad en el espectro, se refiere a los grupos metileno flanqueados por átomos de Carbono saturados ($-\text{CH}_2-$).
- La señal centrada en 2.05 ppm. corresponde a grupos metileno unidos a Carbonos con Doble ligadura.



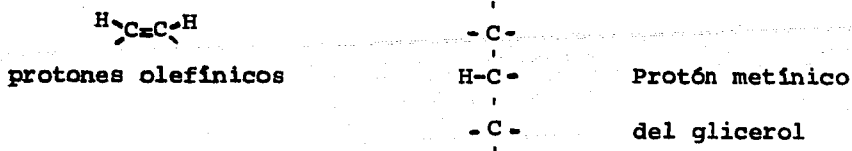
- La señal centrada en 2.3 ppm. corresponde a los metilenos alfa al grupo Carboxilo.



- La señal centrada en 2.8 ppm. corresponde a los grupos metileno doblemente alílicos



- La señal centrada en 5.35 ppm. está referida a los protones -- olefinicos y al metínico del Glicerol.



Con la asignación de las señales a los espectros, se observó que tanto en Aceite de Salvado de Arroz como en el Aceite de Oliva, se presentó la estructura típica de un Triglicérido.

Las integraciones de las áreas L, K y M necesarias para calcular los Indices de Yodo para cada aceite, son las siguientes:

a) Para Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor.

L = 15 unidades de área

K = 8 unidades de área

M = 192 unidades de área

b) Para Aceite de Oliva.

L = 7 unidades de área

K = 5 unidades de área

M = 96 unidades de área

En el Cuadro XX se muestran los Indices de Yodo para -

ambos aceites, calculados por RMN y método de Hanus. Se observa que el Índice de Yodo por RMN. es menor que, el que se reporta - por método de Hanus, lo que se debe a que el método de RMN. es más directo que el método de Hanus ya que cuantifica los protones olefínicos, mientras que en el de Hanus se deben halogenar - las dobles ligaduras y titular el exceso de halógeno que no reacciona.

B) Espectros en el Infrarrojo.

En las Figuras 10 y 11 se observan los espectros en el Infrarrojo para el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y para el Aceite de Oliva respectivamente, a los cuales se les asignaron las siguientes bandas:

- La banda a 2950 cm^{-1} correspondiente a un ν C-H alifático.
- La banda a 2860 cm^{-1} correspondiente a la señal que proporcionan los metilos ($-\text{CH}_3$).
- La banda a 3010 cm^{-1} correspondiente a los grupos con dobles ligaduras
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$$
- La banda a 1760 cm^{-1} correspondiente al grupo Carbonilo ($\text{C}=\text{O}$)
- La banda a 1470 cm^{-1} correspondiente a un δ C-H de metilos y metilenos ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$)
- La banda a 1380 cm^{-1} correspondiente a los grupos metilo.
- La banda a 1150 cm^{-1} correspondiente a un ν C-O.

La asignación de las bandas a los espectros en el Infrarrojo mostraron que tanto el aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor como el Aceite de Oliva presentaron los grupos típicos de un Triglicérido, como son, el grupo Carbonilo del éster, las uniones C-C con dobles ligaduras característicos de los ácidos grasos insaturados, y los metilos y metilenos del resto de la cadena de estos últimos.

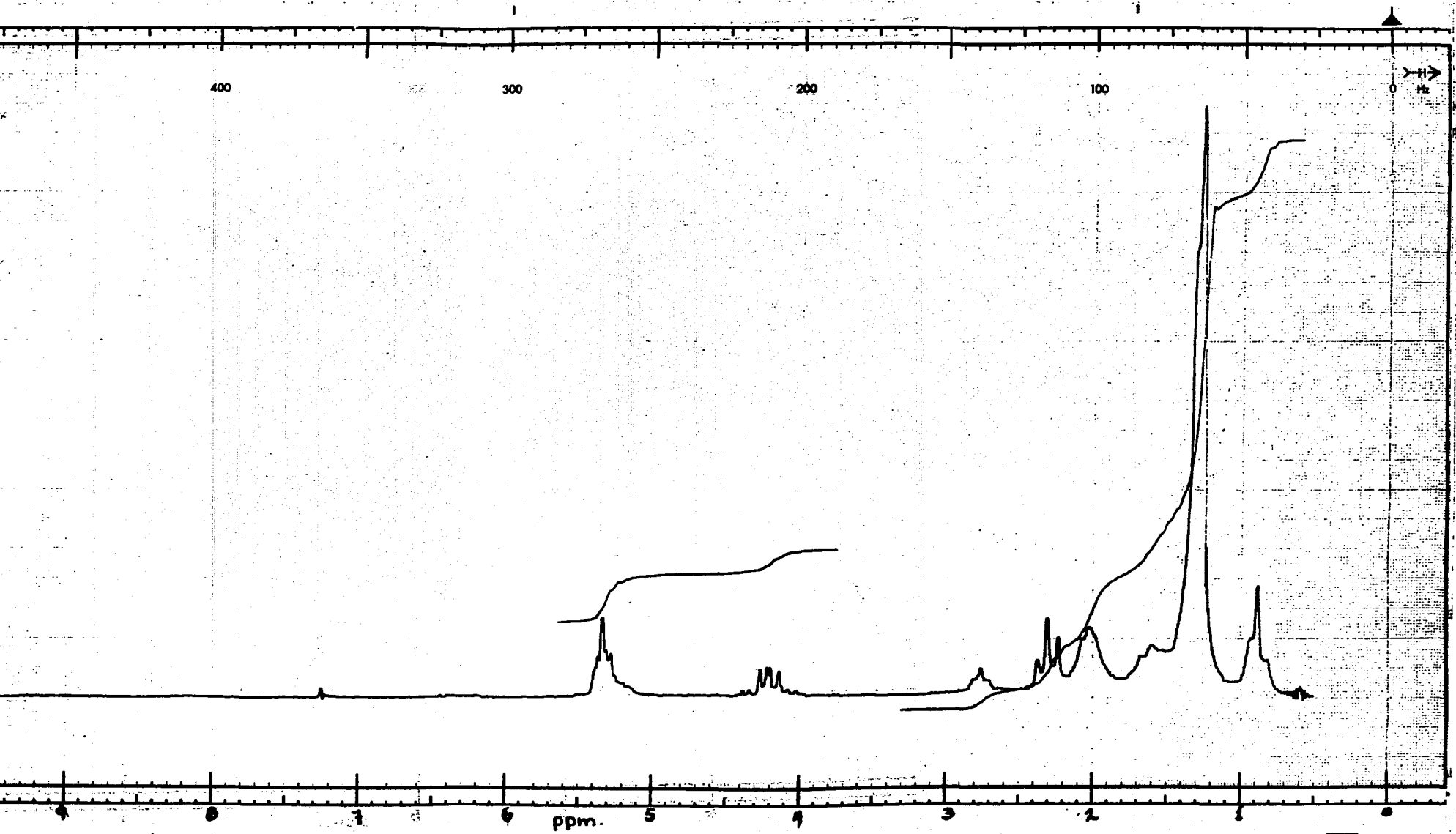
Por otro lado, no se observó banda en la región de 3200 a 3600 cm^{-1} correspondiente a las señales del grupo "OH", lo que implica que no existen mono o diglicéridos en los Aceites, que son estructuras típicas de un aceite rancio.

A PARTIR DE
ESTA PAG.

FALLA DE
ORIGEN.

APARTIR DE
ESTA PAG.

FALLA DE
ORIGEN.



4000Hz

200 (m)

1000

1000000

2000

100

500

500000

1000

50

250

250000

800

40

200

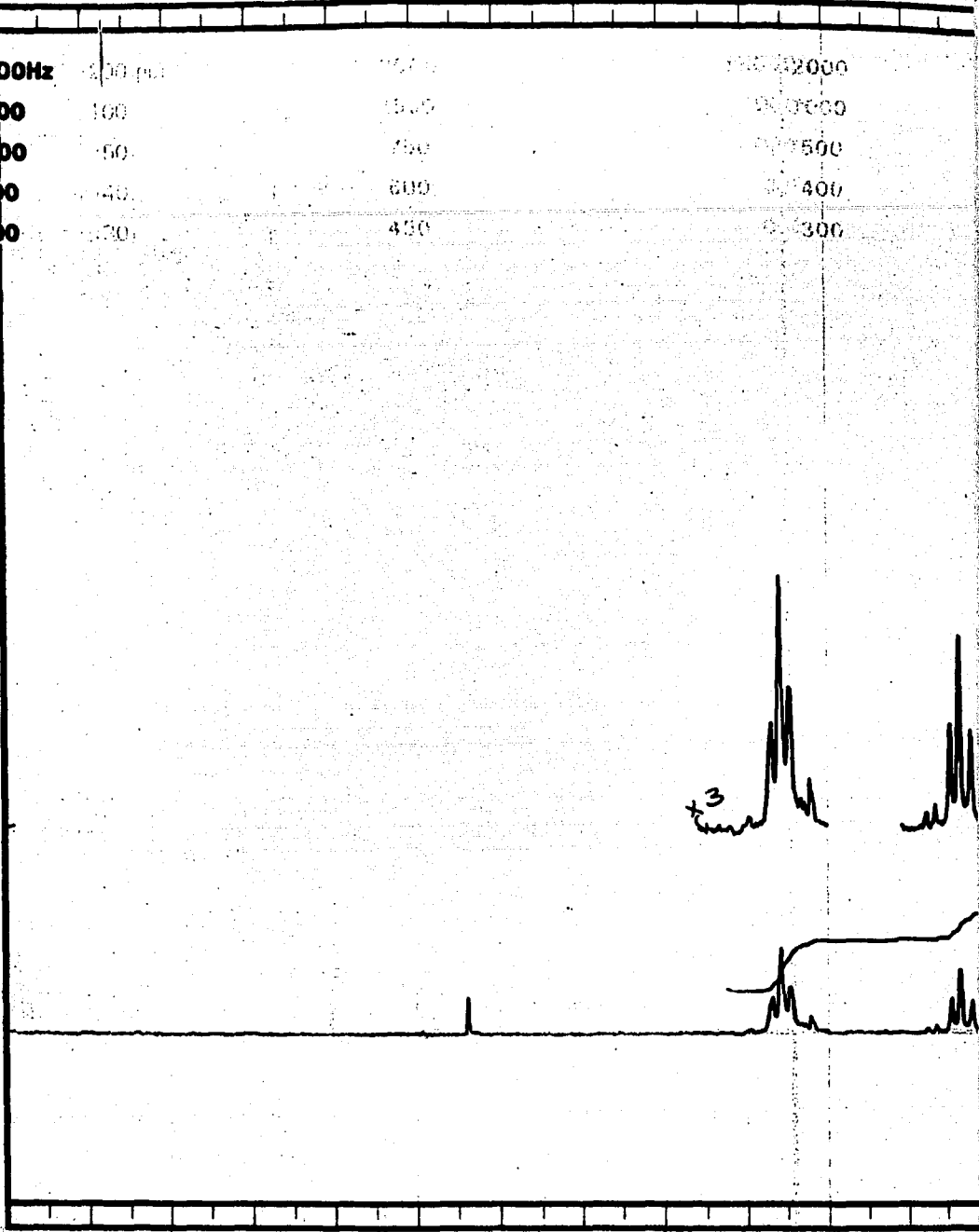
200000

600

30

150

150000



3

ppm.

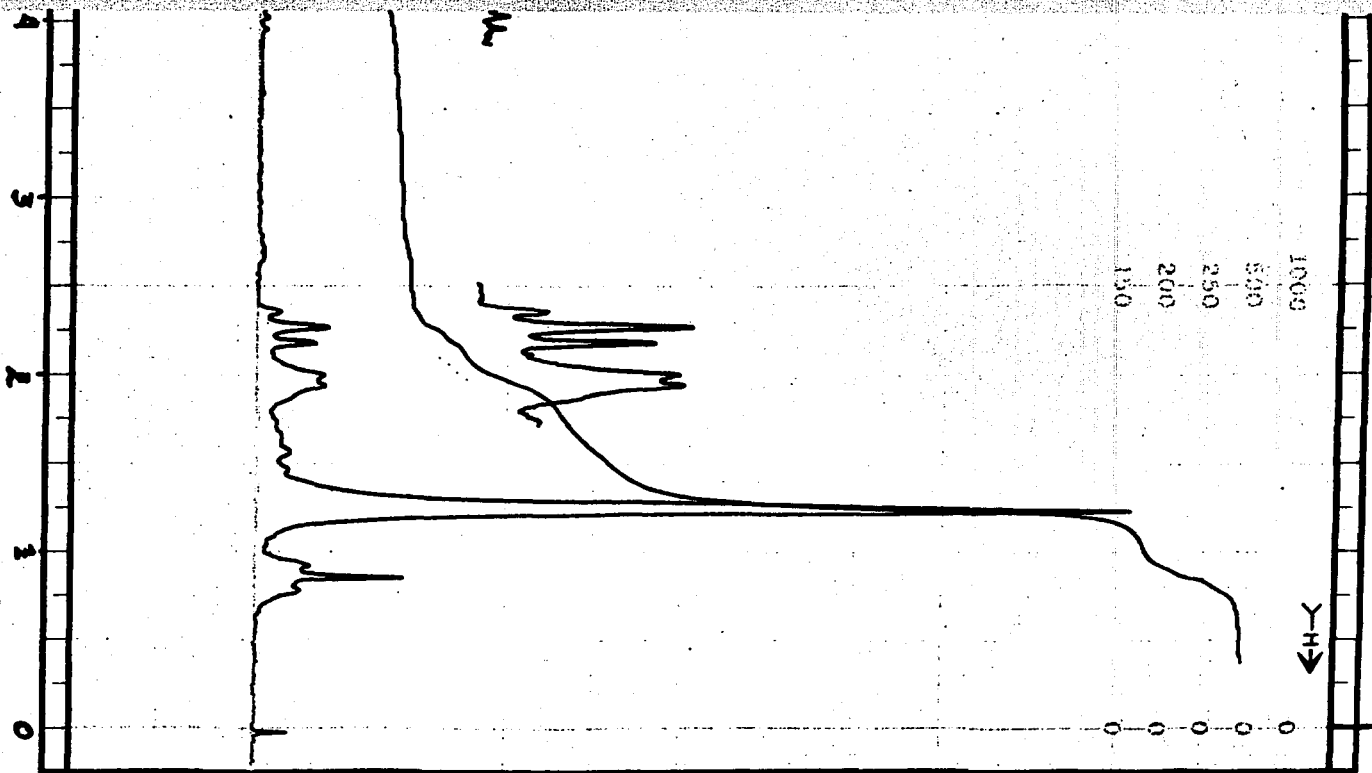


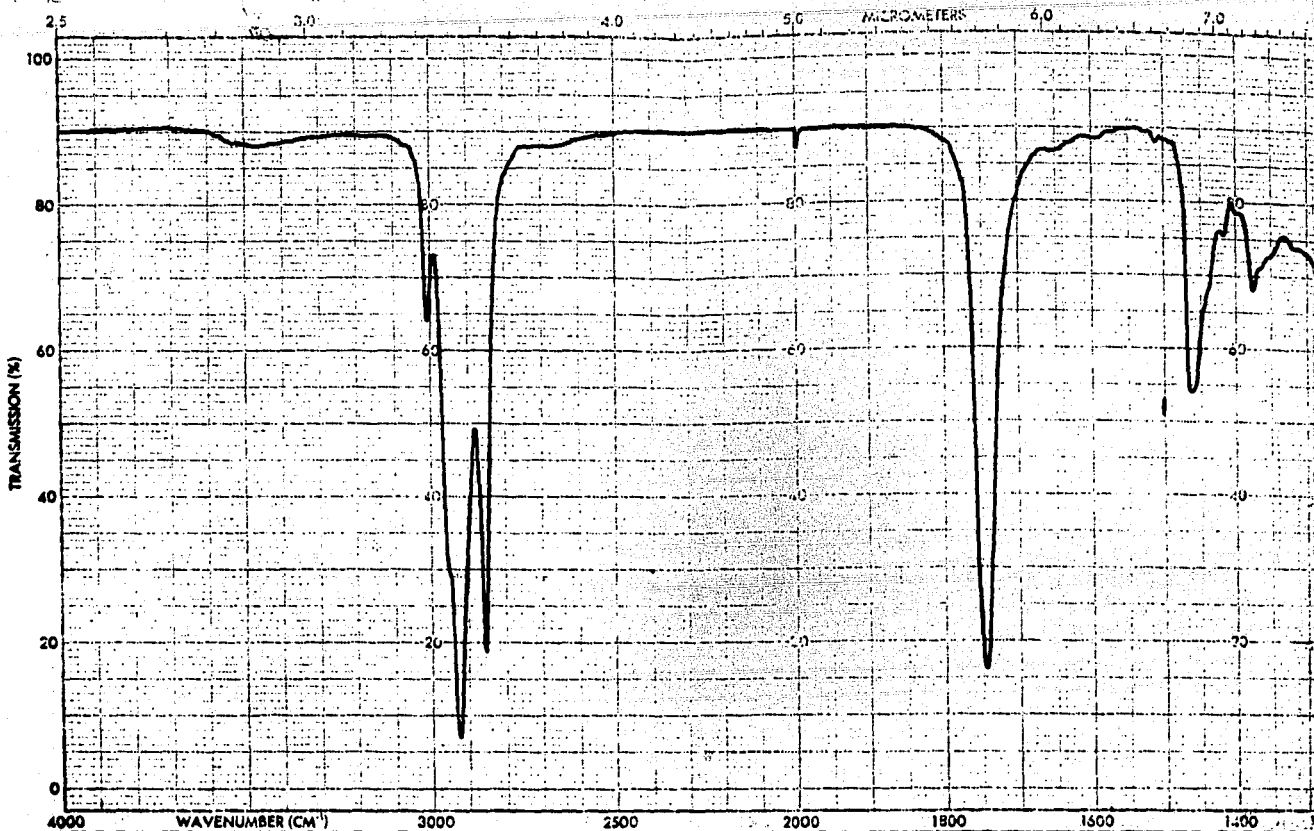
Fig. 9 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE UNA MUESTRA COMERCIAL DE ACEITE DE OLIVA.

CUADRO XX

INDICES DE YODO

| MUESTRA | INDICE DE YODO | |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| | METODO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR | METODO DE HANUS |
| ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PU- LIDOR | 94.8 | 98.3 |
| FRACCION CROMATOGR- FIADA "IA" | 24.8 | --- |
| ACEITE DE OLIVA (a) | 78.7 | 85.20-88.33 |

(a) Marca Comercial.



SAMPLE

511

REMARKS

SOLVENT

CONCENTRATION

CELL PATH

REFERENCE

ABSCISSA

REP. SCAN

EXPANSION

HIGH LIMIT

SUPPRESSION

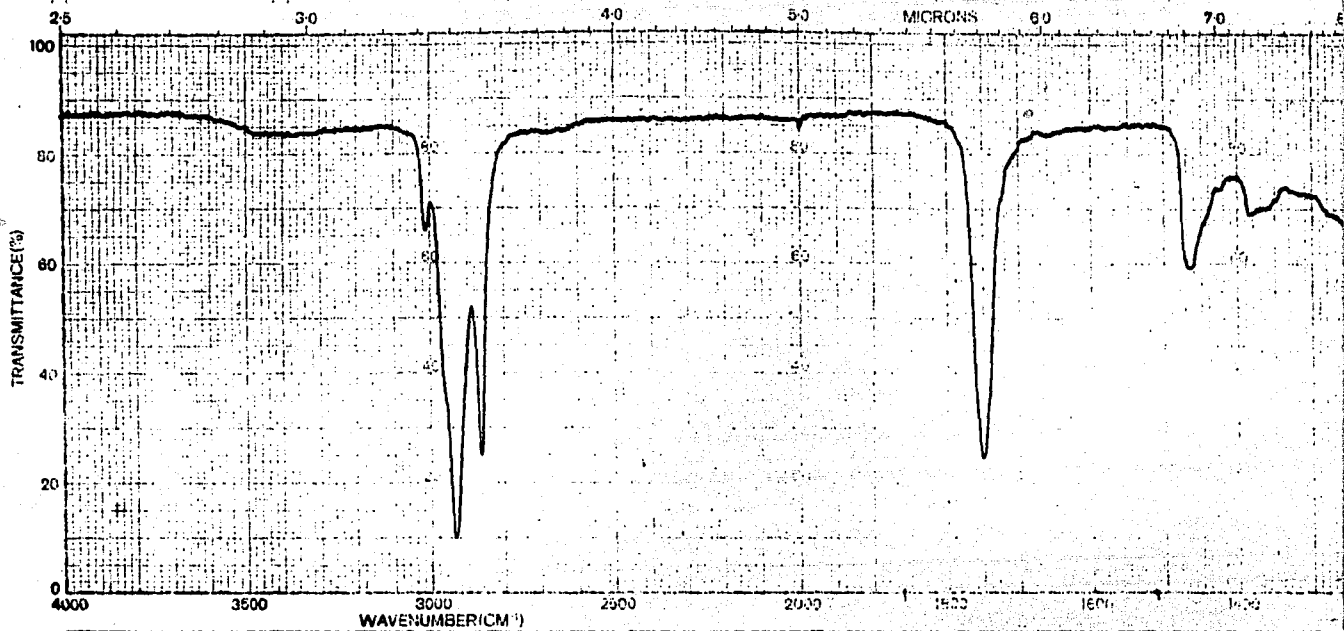
LOW LIMIT

TIME DRIVE



Fig. 10 ESPECTRO EN EL INFRAROJO DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER FULIDOR

| | | | | | |
|-------------------|----|--------------------|---|--------------------|------|
| WAVENUMBER (CM⁻¹) | | ORDINATE | | PERKIN-ELMER* | |
| 1000 | | 800 | | CHART NO. 283-1251 | |
| SCAN TIME | 12 | EXPANSION | / | KT | / |
| RESPONSE | / | SINGLE BEAM | / | ABS | / |
| SPLIT PROGRAM | // | PRZ SAMPLE CHOPPER | / | OPERATOR | DATE |
| | | | | REF. NO. | |



SAMPLE *1. 21. 2*
 ORIGIN *1. 21. 2*

SOLVENT
 CONCENTRATION *1. 21. 2*
 CELL PATH *1. 21. 2*
 REFERENCE *1. 21. 2*

REMARKS

MADE BY WEST GERMANY

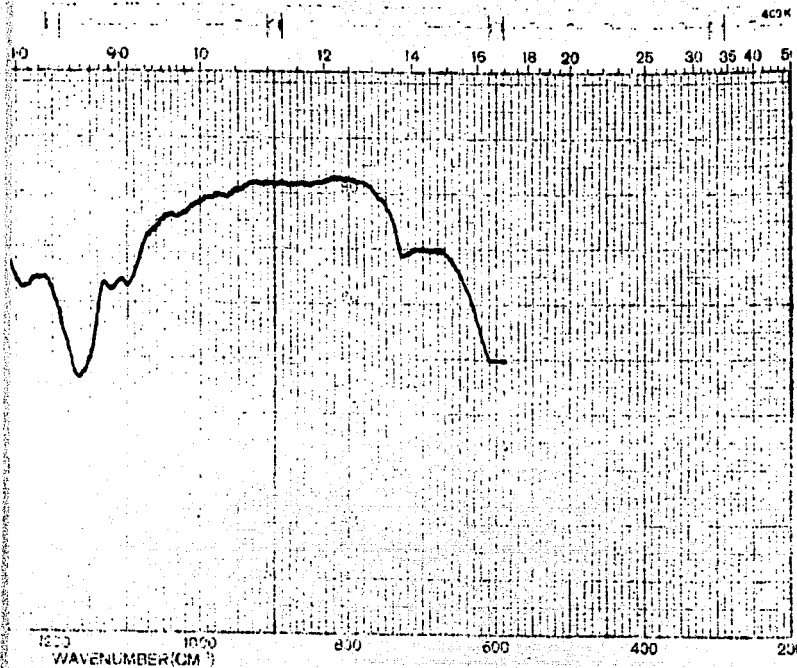


FIG. 11 ESPECTRO EN EL INFRATEJO DE UNA MUESTRA COMERCIAL DE ACEITE DE OLIVA.

| | | |
|-------------------|---------------|-------------------------------------|
| SCAN TIME SLIT | ORDINATE EXP. | PERKIN ELMER CHART No. 5100 4387 |
| 15400.79 | TIME CONSTANT | REF No. 3293 |

IV.7. CROMATOGRAFIA DE GASES DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR; COMPARACION DE LOS PORCENTAJES DE ACIDOS-GRASOS DE ESTE ACEITE CON ACEITES DE PULIDURAS DE ARROZ Y OLIVA.

En la Figura 12 y en el Cuadro XXI se muestra la relación de Acidos grasos presentes en el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor determinada por Cromatografía de Gases; se observó que este aceite es rico en Acido Linoléico (21.81%), el -- cual, es un ácido graso esencial en los procesos nutritivos.

En el Cuadro XXII se observa que el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor presenta un porcentaje de Acido Palmítico (40.20%) mayor que el reportado para Aceite de Puliduras de Arroz (13.18%), mientras que la relación en los demás Acidos-grasos es equivalente. Se observa, a su vez, que la relación de ácidos grasos en el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y en el Aceite de Oliva es diferente.

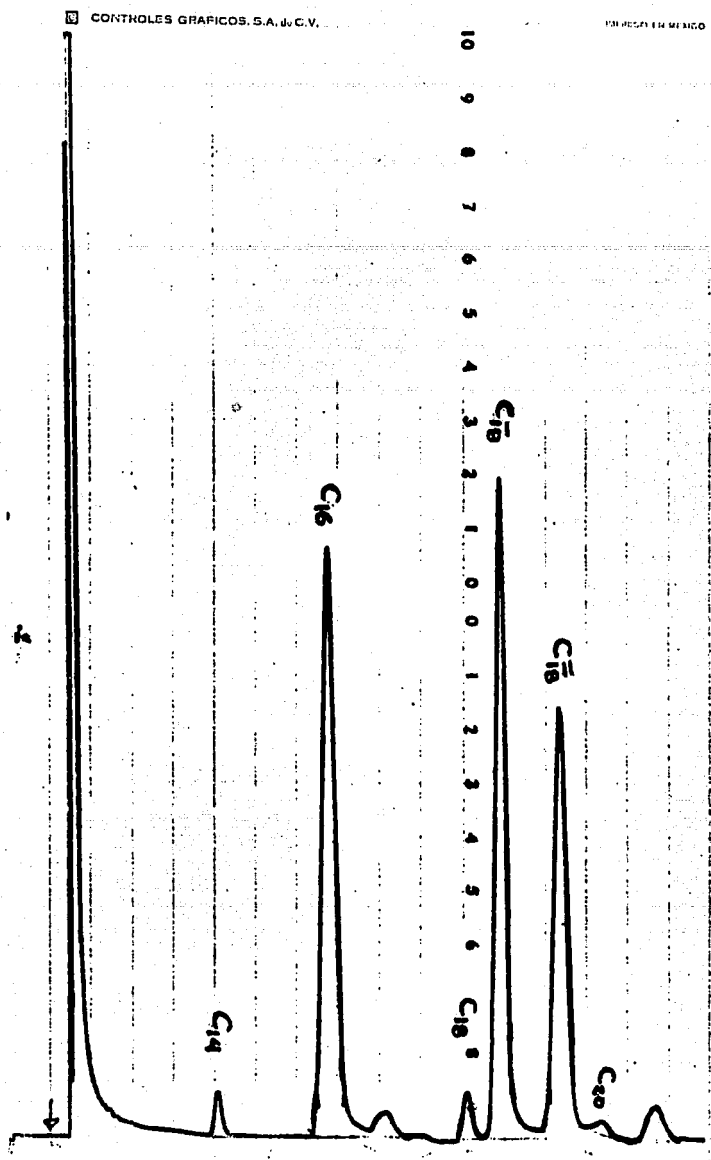


Fig. 12 Cromatograma de una muestra de Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor que observa la relación de los ésteres metílicos presentes.

CUADRO XXI

PORCENTAJES DE ACIDOS GRASOS PRESENTES EN ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR Y DE LA FRACCION CROMATOGRAFIADA IA.

| NOMBRE COMUN | NOMBRE SISTEMATICO | FORMULA | ATOMOS DE CARBONO | DOBLES LIGADURAS | % OBTENCION POR CROMATOGRAFIA DE GASES | |
|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| | | | | | ACEITE SALVADO DE ARROZ 1er. PULIDOR | FRACCION CROMATOGRAFIADA IA |
| ACIDO MIRISTICO | TETRADECANOICO | $C_{13}H_{27}COOH$ | 14 | 0 | 0.74 | 1.15 |
| ACIDO PALMITICO | HEXADECANOICO | $C_{15}H_{31}COOH$ | 16 | 0 | 40.20 | 44.80 |
| ACIDO ESTEARICO | OCTADECANOICO | $C_{17}H_{35}COOH$ | 18 | 0 | 1.23 | 2.07 |
| ACIDO OLEICO | 9-OCTADECANOICO | $C_{17}H_{33}COOH$ | 18 | 1 | 33.58 | 37.05 |
| ACIDO LINOLEICO | 9, 12-OCTADECANOICO | $C_{17}H_{31}COOH$ | 18 | 2 | 21.81 | 5.28 |
| ACIDO ARAQUIDONICO | 5, 8, 11, 14-EICOSA-DECANOICO | $C_{19}H_{31}COOH$ | 20 | 4 | 0.49 | 0.92 |

CUADRO XXII

PORCENTAJES DE ACIDOS GRASOS EN DIVERSOS ACEITES

| ACIDO GRASO | ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER PULIDOR | FRACCION CROMATOGRAFIADA IA | ACEITE DE PULIDURAS DE ARROZ (49) | ACEITE DE PALMA (38) | ACEITE DE OLIVA (38) |
|--------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| MIRISTICO | 0.74% | 1.15% | 0.1 - 1% | 1 - 3% | 1% |
| PALMITICO | 40.20% | 44.80% | 13 - 18% | 35 - 43% | 5 - 15% |
| ESTEARICO | 1.23% | 2.07% | 1 - 3% | 3 - 5% | 1 - 4% |
| OLEICO | 33.58% | 37.05% | 40 - 50% | 34 - 56% | 67 - 83% |
| LINOLEICO | 21.81% | 5.28% | 20 - 42% | 9 - 11% | 7 - 12% |
| ARAQUIDONICO | 0.49% | 0.92% | 0.1% | - - - | - - - |

IV.8. SEPARACION Y ANALISIS DE LA ESTRUCTURA DE LAS ENTIDADES-CONSTITUTIVAS DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL PRIMER-PULIDOR.

Dentro de la caracterización del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, se pretendió encontrar un método adecuado, por técnicas cromatográficas, para aislar las entidades-constitutivas de éste. La cromatografía en placa fina a la - - cual se sometió éste, permitió determinar que el Sistema Hexano Acetato de Etilo ofrecía una mejor separación de sus entidades, ya que se observó una mayor diversificación de zonas (ver Cua--dro XXIII), mientras que en los sistemas Hexano-Benceno y Bence--no-Acetato de Etilo, en sus diferentes proporciones, se observó una menor diversificación, además de que las zonas no se encontraron perfectamente definidas ya que se empalmaban unas con -- otras.

Dado lo anterior, se utilizó el sistema Hexano Aceta--to de Etilo para llevar a cabo la separación mediante Cromato--grafía en Columna; dicha cromatografía permitió separar 53 frac--ciones (no puras) diferentes, en diversas cantidades:

- La fracción 17 que fué la más concentrada (12 grs.) se presen--tó en un líquido color amarillo ámbar, dicha fracción mostró--la existencia de dos zonas perfectamente definidas, una con - $R_f = 0.629$, y la otra con un $R_f = 0.829$. La zona con $R_f = 0.629$ se mostró en una concentración mayor que la zona con $R_f = 0.829$.

- Las fracciones 37 a 41 mostraron una zona en común con $R_f=0.279$ aparentemente concentrada.
- Las fracciones restantes no mostraron zonas definidas ni concentradas. Dichas fracciones se encontraron en diversas cantidades que oscilaron entre 0.1 y 0.5 grs.

Mediante las cromatoplasmas preparativas se trató de aislar las zonas con $R_f = 0.629$, $R_f = 0.829$ y $R_f = 0.279$ sin embargo sólo pudo aislarse la zona con $R_f = 0.629$, debido a que las demás zonas resultaron en una concentración insuficiente para su purificación.

La zona con $R_f = 0.629$ resultó ser una entidad líquida e incolora con un ligero olor y sabor dulce. A dicha entidad se le denominó "Fracción Cromatografiada IA".

El análisis de la Estructura de la Fracción Cromatografiada se hizo por Espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear e Infrarrojo, así como por Cromatografía de Gases.

Los espectros de Infrarrojo y de Resonancia Magnética Nuclear mostraron, en forma general (Figs. 13 y 14) las mismas bandas y señales que las asignadas a los espectros respectivos del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor (Figs. 8 y 10), lo que indica que la Fracción cromatografiada IA está compuesta por una mezcla de Triglicéridos.

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de la Fracción Cromatografiada IA (Fig. 14) se observó la desaparición

de la señal centrada en 2.8 ppm. (comparece con el espectro de RMN. del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, Fig. 8) correspondiente a los metilenos doblemente alílicos, además la disminución en el área bajo la curva de la señal centrada en 5.35 ppm. correspondiente a los protones olefínicos y por otro lado, la disminución en el Índice de Yodo de 94.8 para el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor a 24.8 para la Fracción Cromatografiada IA, lo cual sugiere que ésta está compuesta por una mezcla de triglicéridos diferentes a la del Aceite de donde procede. Dado lo anterior se pensó que dicha mezcla debía contener bajo porcentaje en Acido Linoléico, cuya estructura muestra la presencia de metilenos doblemente alílicos, lo cual explicaría a su vez la

Acido Linoléico $C_{18}H_{32}O_2$



disminución del área bajo la curva de los protones olefínicos, y por lo tanto, la disminución del Índice de Yodo en esta Fracción Cromatografiada IA; de esta forma estas características pueden ser atribuidas a que el sistema de eluyentes usado durante la Cromatografía en Columna separó la mezcla de triglicéridos menos polares de aquellas que presentaban Acido Linoléico, las cuales quedaron retenidas en la Columna debido a su mayor polaridad; si este criterio es el adecuado se debía esperar una disminución im

portante en el contenido de Acido Linoléico en la Fracción Cromatografiada IA, lo cual se corroboró mediante los porcentajes de Acidos Grasos obtenidos del Análisis por Cromatografía de Gases- (compárense los Cromatogramas del Aceite de Salvado del Primer Pulidor, Fig. 12, y de la Fracción Cromatografiada, Fig. 15, donde se aprecia la disminución de la señal para C_{18} en este último) ya que el porcentaje de Acido Linoléico en el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor es de 21.8%, mientras que en la Fracción aislada de éste es de 5.28% (ver Cuadro XXI), por otro lado, se observó que los porcentajes restantes mantuvieron relaciones equivalentes antes y después de la purificación.

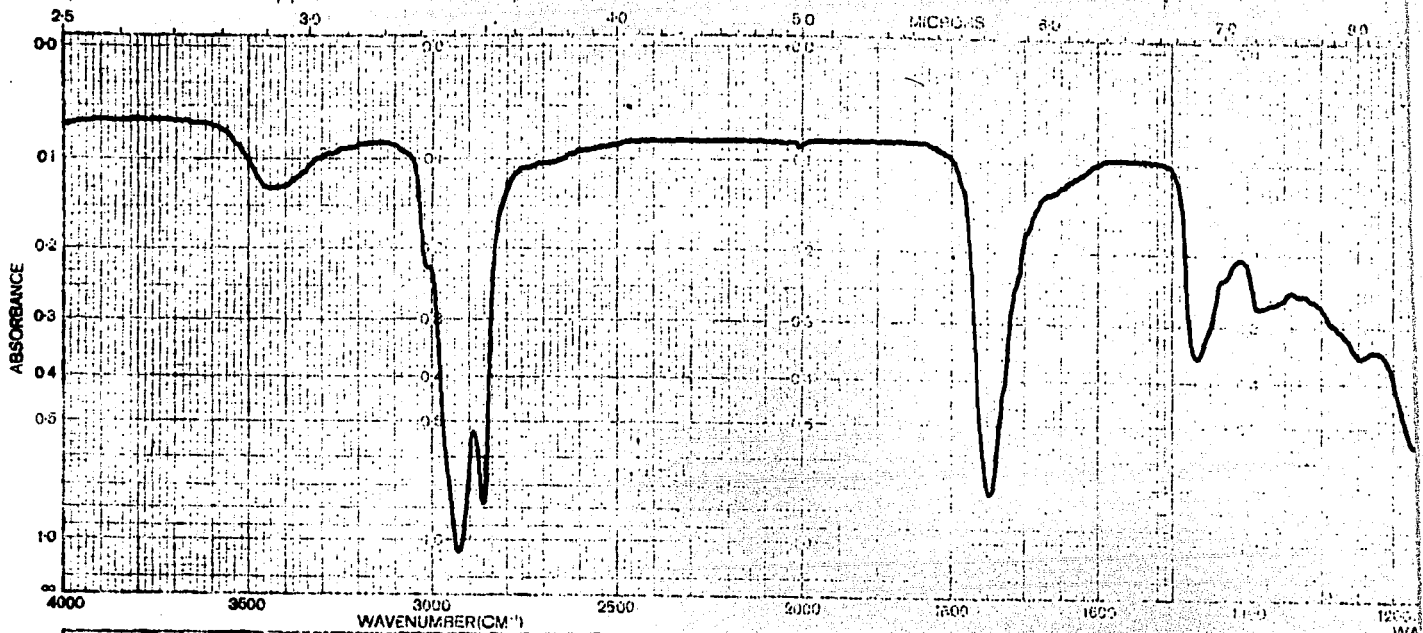
La relación de Acidos Grasos presentes en la Fracción-Cromatografiada IA se comparó con la relación que presentaban -- otros aceites, y se observó que sus porcentajes de ácidos grasos eran comparables con los porcentajes mostrados por el Aceite de Palma (ver Cuadro XXII).

CUADRO XXIII

RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFIA EN PLACA FINA (Rf) DE ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DE PRIMER PULIDOR

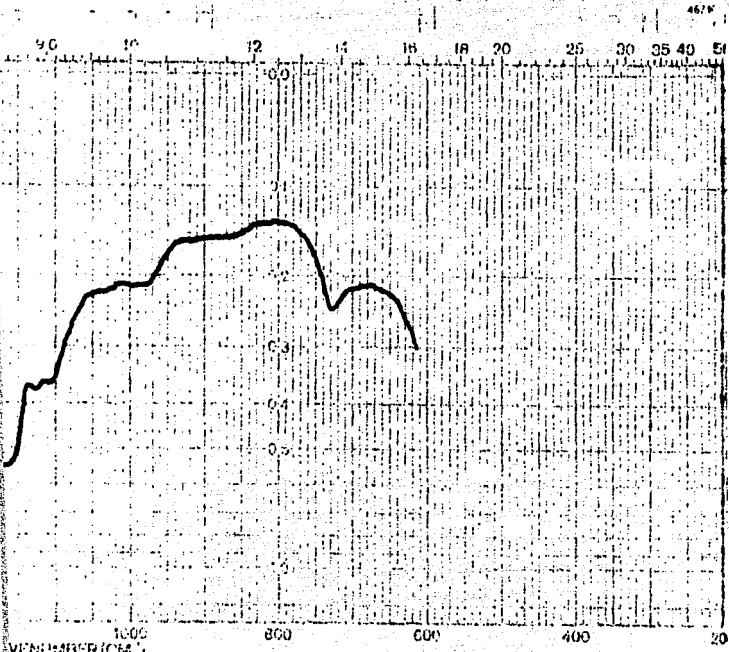
| No. PLACA | ELUYENTE | Rf. (1) | Rf. (1) | Rf. (1) | Rf. (1) | Rf. (1) |
|-----------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 100% HEXANO | 0.057 (e) | 0.188 (e) | 0.343 (i, e) | 0.657 (-i, e) | - - - |
| 2 | 100% BENCENO | 0.086 (-i, s) | 0.299 (i, e) | 0.457 (e) | 0.771 (s) | - - - |
| 3 | 100% ACETATO DE ETILO | 0.800 (i) | | | | |
| 4 | 90% HEXANO-10% BENCENO | 0.171 (-i, e) | 0.314 (i, e) | 0.629 (-i, s) | - - - | - - - |
| 5 | 80% " -20% " | 0.171 (-i, e) | 0.629 (-i, e) | 0.686 (i, e) | - - - | - - - |
| 6 | 60% " -40% " | 0.057 (e) | 0.200 (e) | 0.686 (i, e) | - - - | - - - |
| 7 | 40% " -60% " | 0.229 (-i, e) | 0.686 (e) | 0.771 (i, e) | - - - | - - - |
| 8 | 20% " -80% " | 0.171 (-i, e) | 0.771 (-i, e) | 0.800 (i, e) | - - - | - - - |
| 9 | 95% HEXANO- 5% ACT. ETOH | 0.114 (-i, s) | 0.457 (-i, s) | 0.543 (i, s) | 0.600 (s) | 0.886 (-i, s) |
| 10 | 90% " -10% " | 0.143 (-i, s) | 0.371 (-i, s) | 0.629 (i, s) | 0.829 (-i, s) | - - - |
| 11 | 85 " -15% " | 0.057 (e) | 0.171 (-i, e) | 0.543 (i, s) | 0.629 (i, e) | 0.771 (-i, e) |
| 12 | 80% " -20% " | 0.114 (e) | 0.429 (e) | 0.600 (i, s) | 0.857 (-i, s) | - - - |
| 13 | 75% " -25% " | 0.429 (s) | 0.657 (i, e) | 0.800 (-i, e) | - - - | - - - |
| 14 | 70% " -30% " | 0.743 (e) | 0.800 (i, e) | 0.886 (-i, e) | - - - | - - - |
| 15 | 90% BENCENO-10% A. ETOH | 0.743 (-i) | - - - | - - - | - - - | - - - |
| 16 | 80% " -20% " | 0.714 (-i) | - - - | - - - | - - - | - - - |
| 17 | 60% " -40% " | 0.686 (-i) | - - - | - - - | - - - | - - - |
| 18 | 40% " -60% " | 0.657 (-i) | - - - | - - - | - - - | - - - |
| 19 | 20% " -80% " | 0.486 (-i) | - - - | - - - | - - - | - - - |

(i) = mancha intensa; (-i) = mancha poco intensa; (e) = mancha empalmada; (s) = mancha separada
 (1) Rf = distancia recorrida por la mancha/distancia recorrida por el eluyente.



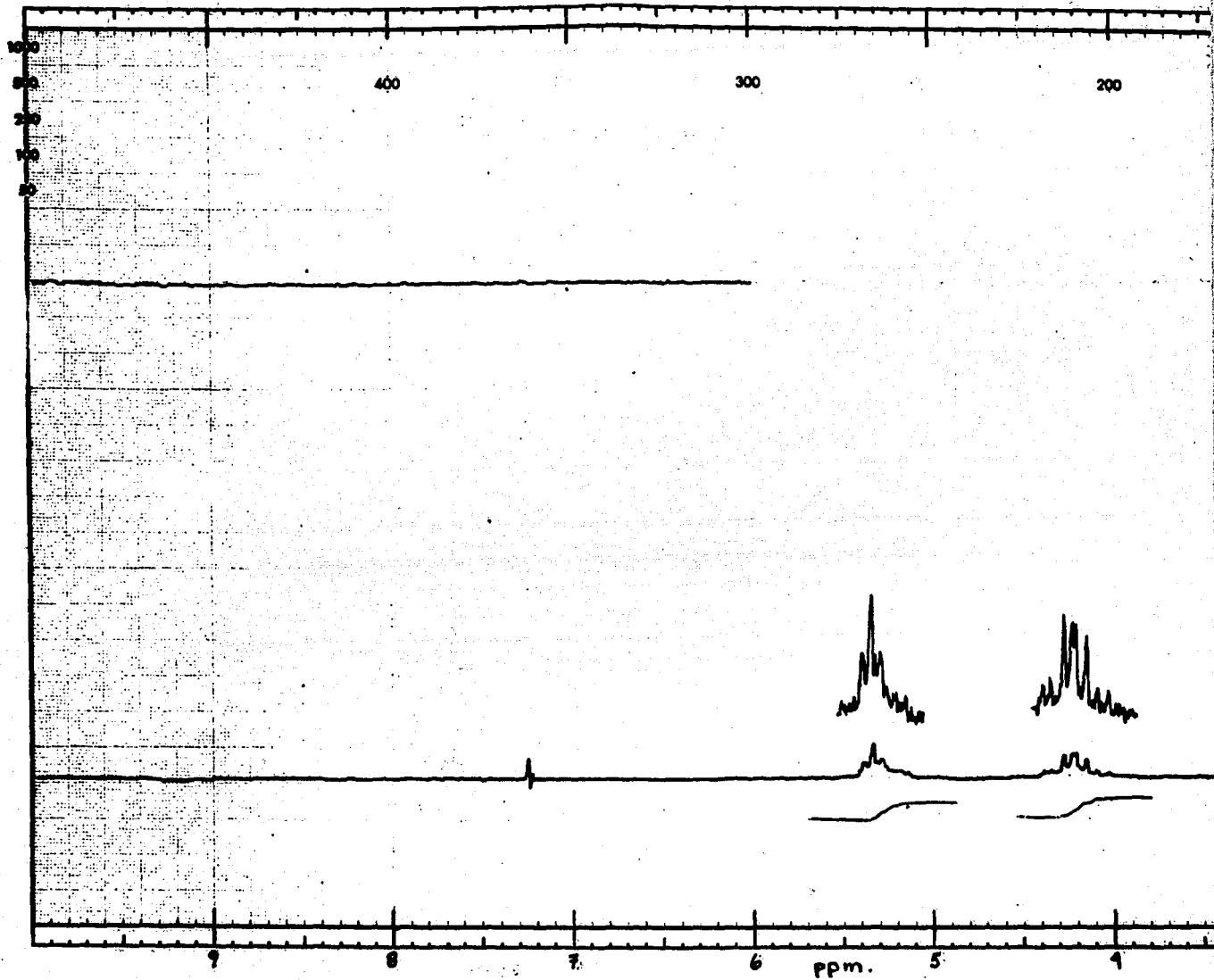
| | | |
|--------|---------------|-------------|
| SAMPLE | SOLVENT | SCALE MARKS |
| ORIGIN | CONCENTRATION | SCALE |
| | CELL PATH | SCALE |
| | REFERENCE | SCALE |

Handwritten notes in the form include:
 - In the 'CONCENTRATION' field: *100%*
 - In the 'CELL PATH' field: *100"*
 - In the 'REFERENCE' field: *None*



| | | |
|------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| AN TIME | T. _____ | PERKIN ELMER |
| 7 | ORIMATE. EXP. _____ | CHART No. 5100 4366 |
| RATOR <i>ALIRAO</i> DATE <i>10-27-74</i> | TIME CONSTANT _____ | PHI No. <i>3056</i> |

FIG. 13 ESPECTRO EN EL INFRARROJO DE LA FRACCIÓN COMANO-SOCMAFAMA IA DEL ACEITE DE SALVADO DE ARBOL DE PRIMER PULIDOR.



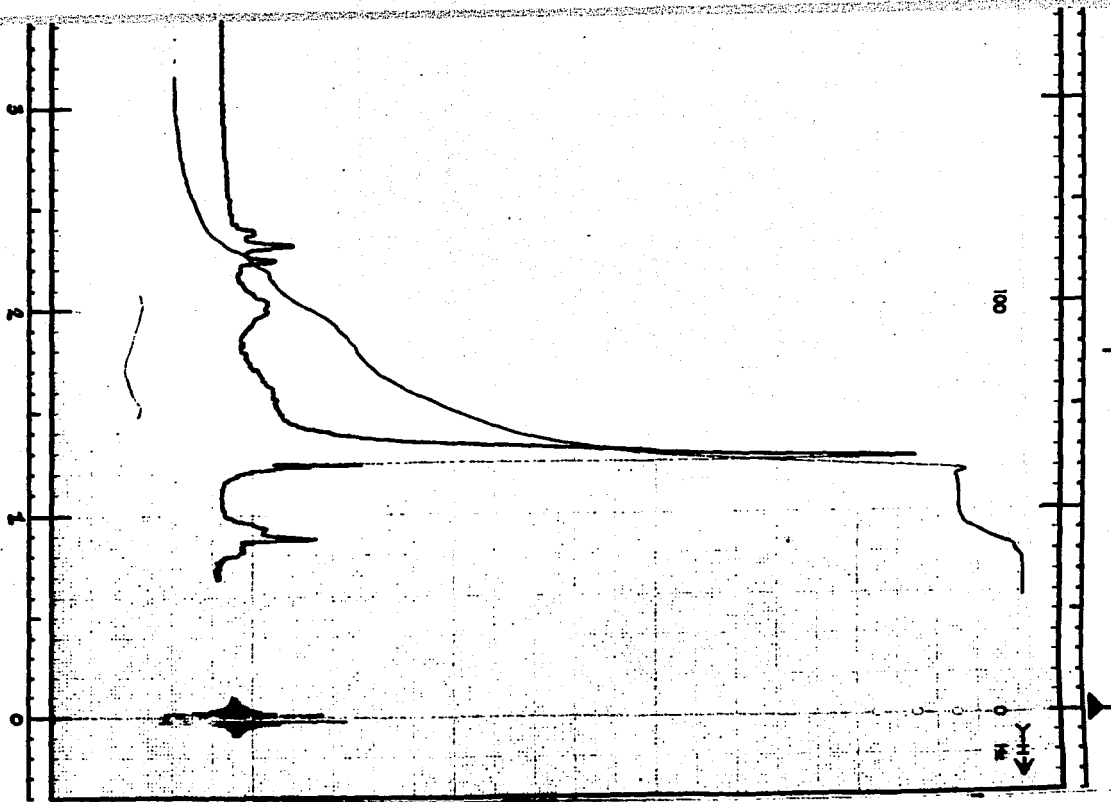


Fig. 14 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA FRACCION CBO
MOTOGRAFIADA 1A DEL ACEITE DE SALVADO DE ARROZ DEL
PRIMER PULIDOR.

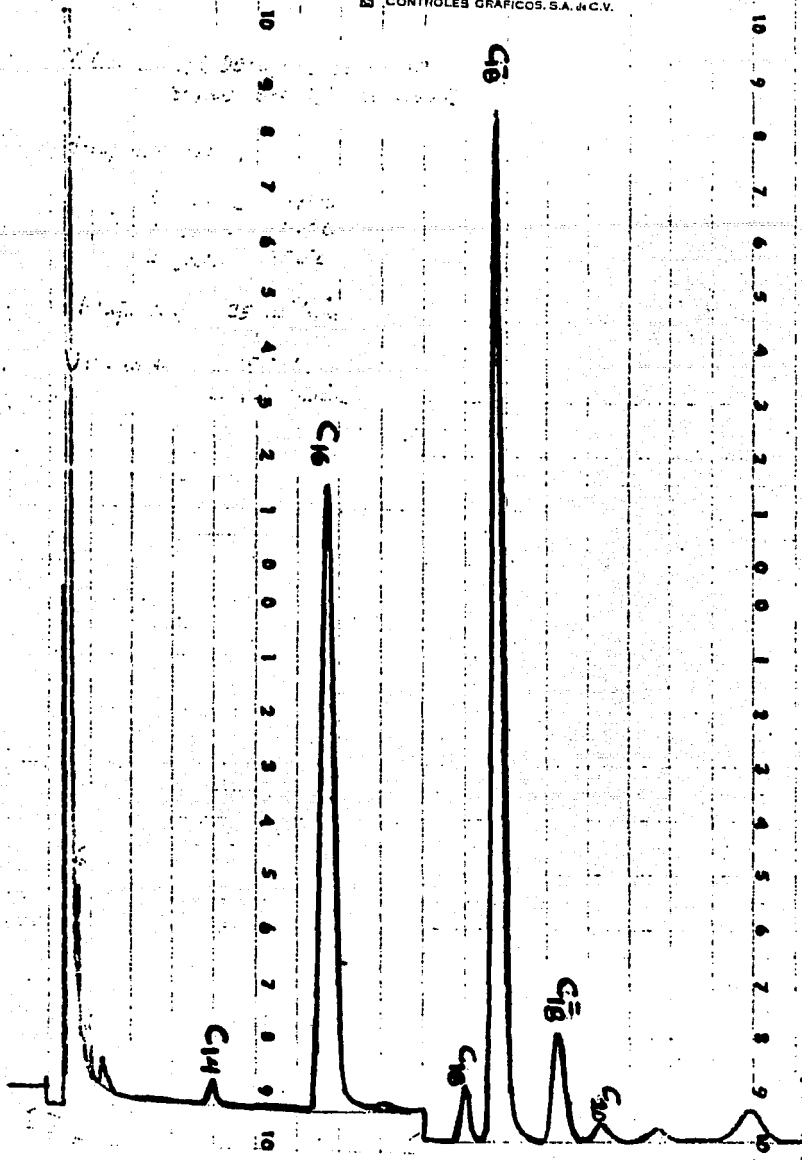


Fig. 15 Cromatograma de una muestra de la Fracción "IA" del Aceite de Salvado de Arroz que muestra la relación de los ésteres metílicos presentes.

V. CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

- 1.- El proceso de Tamizado por malla 20 incrementa el % de Extracto Etéreo del Salvado de Arroz del Primer y Segundo Pulidor de 18.7 a 20.10% y de 14.3 a 16.1% respectivamente; haciendo del Salvado del Primer Pulidor la mejor fuente de obtención de Aceite.
- 2.- La lixiviación con hexano de la fracción que pasa malla 20 del Salvado de Arroz del Primer Pulidor, llevada a cabo en un extractor diseñado en este laboratorio, permite una eficiencia de extracción de 80.12%.
- 3.- Durante el proceso de Refinación del Aceite Crudo de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, las mayores pérdidas son por concepto de Neutralización.
- 4.- La Refinación hecha a nivel laboratorio, rindió un Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor completamente translúcido de color amarillo-naranja, de bajo Índice de Acidéz (0.34%) y con Índices de Yodo y Saponificación de 98.3 y 173.07 respectivamente.
- 5.- Las propiedades químicas y físicas del Aceite Refinado de Salvado de Arroz del Primer Pulidor son comparativas al Aceite Refinado de Puliduras de Arroz que proviene de los cuatro pulidores.

- 6.- El Aceite Refinado de Salvado de Arroz del Primer Pulidor, es un aceite rico en Acido Linoléico (21.81%), el cual, es un ácido esencial en los procesos nutritivos. Su composición de Acidos Grasos revela un porcentaje mayor de ácido Palmítico (40.20%) que el Aceite de Puliduras de Arroz (13.18%), mientras que los demás porcentajes son equivalentes a los de éste último.

- 7.- Las propiedades físicas, químicas y espectroscópicas del Aceite Refinado de Salvado de Arroz del Primer Pulidor son similares a las respectivas del Aceite de Oliva, sin embargo, la composición de ácidos grasos de ambos difieren uno de otro.

- 8.- El método cromatográfico al que se sometió el Aceite Refinado de Salvado de Arroz permitió aislar una entidad, en fase líquida, incolora y de sabor y olor dulce que se identificó como una mezcla de Triglicéridos de baja polaridad, con un Índice de Yodo de 24.8, y cuya constitución en ácidos grasos está dentro de los límites estipulados para un aceite de Palma.

- 9.- La comparación de las propiedades físicas, químicas y espectroscópicas del Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor con aceites de Puliduras de Arroz (que incluye el material de los cuatro pulidores) y de Oliva, lo sitúan, desde-

este punto de vista, como un aceite susceptible de destinarse a consumo humano.

RECOMENDACIONES:

- 1.- Se recomienda estudiar la modificación del estado físico del Salvado (hojuelas, pelets) con objeto de disminuir la presencia de finos, responsables de la turbidez en el Aceite Crudo.
- 2.- Se recomienda estudiar diferentes métodos de Neutralización con objeto de disminuir las pérdidas de aceite durante este proceso.
- 3.- Se recomienda estudiar la inactivación de la enzima lipolítica presente en el Salvado de Arroz, responsable del aumento en la acidéz del Aceite, lo cual a su vez, permitiría almacenar por mayor tiempo el Salvado.
- 4.- Se recomienda extraer el Aceite del Salvado de Arroz del Segundo Pulidor, así como también, extraer un aceite que comprenda el Salvado del 1º y 2º Pulidor para comparar los potenciales de obtención de Aceite.
- 5.- Debido a la gran similitud en las propiedades físicas y químicas entre el Aceite de Salvado de Arroz del Primer Pulidor y el Aceite de Oliva, se recomienda someterlo a una evalua--

ción sensorial para determinar si este aceite puede sustituir total o parcialmente al aceite de Oliva, o bien usar mezclas de ambos.

VI. BIBLIOGRAFIA.

- 1) HOUSTON, D.F. and editor; Rice: Chemistry and Technology. - The American Association of Cereals Chemist. St. Paul Minn. (1972).
- 2) GRIST, D.H.; Rice. Tropical Agricultural Series. 4 th ed. - London England, (1965).
- 3) TING, Y.; Agrobicologjya. Rusia. (1960).
- 4) EFFERSON, N.J.; The story of rice. International Rice Yearbook, E.U.S., (1957).
- 5) PRECIADO CASTILLO, A.; Rice Industry one contrast from primitive to most modern methods. International Yearbook. - - (1955).
- 6) MARTINEZ, F.H.; PIZARRO-SUAREZ, F.J.; PICASEÑO, F.J.; El -- aprovechamiento del pulido de arroz en la extracción de -- aceite y cera por el proceso de filtración-extracción. (con sideraciones técnico-económicas). Vol. XI, IMIQ # 2,7-14.- México (1970).
- 7) HINTON, J.J.C., and SHAW, B.; The distribution of vitamin B, in the rice grain. Brit. J. Nutr. 2 237 (1948).
- 8) GRIST, D.H.; Rice, 3rd. ed. Longman, Green and Co; London - (1959).
- 9) TALWAIKAR, R.T.; N.K. GARG, and KRISHNA-MURTI, C. R.; Rice-- bran a source material for pharmaceuticals J. Food Sci. --- Technol. (India). 2: 117. (1965).
- 10) MORRISON, F.B.; Feeds and Feeding: Ed. 21, 1207 pp. Morri-- son Publ. Co.; Ithaca, N.Y. (1949).
- 11) ANGLADETTE, A.; Le Riz Maisonneuve el Larose; París (1966).

- 12) FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE U.N.; Rice Bran: - Utilization and trade. FAO. Monthly Bull Agr. Econ. and Statistics. 13 (1): 9 (1964).
- 13) AURIOL, R.F.; Phytine. Feuille Mensuelle de 'Office Indochinois du Riz, p 48 (May 1941).
- 14) AURIOL, R.F.; Phytine. Feuille Mensuelle de 'Office Indochinois du Riz, p 56 (June 1941).
- 15) EMILIAN, E., and FRONTICELLI, F.; Extraction de la Phytine de la balle de Riz.; J. Pharm. Chim. 27; 351 (1938).
- 16) U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE.; Agricultural Stabilization and Conservation Service. Announcement RC-1 for the purchase of instant rice cereal for domestic distribution. Ocy. 6. (1970).
- 17) CONNOR, M.A.; SAUNDERS, M.R., and KHOLER, C.O.; Rice bran - protein concentrates obtained by warm alkaline extraction.- Cereal Chem. 53: 488 (1976).
- 18) DUCKMORT, J., and DENT. J.M.; The preparation of refined-rice bran. Rice J. 49 (5); 15 (1946).
- 19) HOGAN, J.T.; Rice bran, oil and wax. FAO Agr. Eng. Informal Working Bull. 30; 1 (1967).
- 20) LARA, J.J.; Oleaginosas.; Lab. Ciencia Básica ENEPC-UNAM. - México (1978).
- 21) LOEB, JOSEPHINE R., MORRIS, NELLE J., and DOLLEAR F.G.; Rice Bran oil. IV Storage of the bran as it affects hydrolysis of the oil.; J. Am. Oil Chemist Soc. 26: 738 (1949).
- 22) HOGAN, J.T.; Rice Bran oil and wax.; FAO Agr. Eng. Informal Working Bull. 30: 1 (1967).

- 23) PRINTON, T.A.; Textile and leather treatments such as finishing and fat liquoring. U.S. Patent 2, 180 256 (Nov. 14, 1939).
- 24) AZCARATE, V.E.; Productos del arroz como fuente para la alimentación del ganado doméstico.; Ins. Nac. de Agr. (Maracay Venezuela), Pub. Misc. 3: 42, (1952).
- 25) MICKUS, R.; Advanced designs Spurs oil yield.; Food Engineering 27 (3); 80-33 (March 1955).
- 26) VILLAGOMEZ - ZAVALA, D.L.; Obtención y caracterización de harinas a partir de pulido de arroz.; TESIS ENEPC-UNAM. Estado de México (1979).
- 27) LYNN, L.; Edible rice bran foods. In: Protein-enriched cereal for foods for world needs, ed. by M. Milner.; Am. - - Assoc. Cereal Chemists; St. Paul Minn. (1969).
- 28) MORRIS, B. JACOBS; The chemical analysis of foods and food-products.; Chapter IX. Oils and Fats. págs. 370 371. 3rd.-edition. Ed. Rolierte-Kruger. Publishing Co. Inc. USA. - - (1973).
- 29) P.B.V. REDDI; K.S. MURTI, and R.O. FEUGE; Rice bran oil. - I.; Oil obtained by solvent extraction; J. Am. Oil Chem. -- Soc. 25, 206 - 211 (1948).
- 30) LOPEZ-ROMERO LYDIA; Incorporación de Harinas de Salvado de Arroz a Galletas de Trigo. TESIS ENEPC-UNAM. Estado de México (1980).
- 31) DEL PINO-SALOMON, A.L.; ESPINOZA-PINTO, J.A.; Incorporación de Harinas de Salvado de Arroz a Tortilla; Desarrollo del - producto y evaluación Químico-Biológica. TESIS ENEPC-UNAM. Estado de México. (1980).
- 32) CRIST, D.H.; Rice, Chapter 18. Rice products; Nutritional - value of rice. pp 451, 5th. Ed. (1965).

- 33) AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS APPROVED METHODS. - AACC Method 30-26. Crude Fat in Soy Flours. (1978).
- 34) K.A. WILLIAMS; Oils, Fats and Fatty Foods. Their practical examination. Chapter V. Industrial Production of vegetable oils and fats. pp. 195-199. Fourth Edition. J. & A. Churchill LTD. London (1966).
- 35) MAYNARD A. JOSELYN; Methods in Food Analysis; Physical, Chemical and Instrumental Methods of Analysis, pp. 213-214 -- 2nd. Ed. Academic Press, New York (1970).
- 36) KRAMER, A.; TWIGG, A. BERNARD; Quality Control for the -- Food Industry; Vol. I.; Chapter III Fundamentals - Color -- and Gloss pp. 19-29. 3 th. Ed. The Avi. Publishing Company, Inc.; Westport Connecticut (1970).
- 37) JOSEPH NATHAN Y DIAZ; Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Primera Edición; Editorial Limusa-Wiley, S.A. - México. (1970).
- 38) WILLIAM BENTON PUBLISHER; Oil, Fat and Waxes; Encyclopaedia Britannica. 16, 908, (1972).
- 39) REYNOSO IBARRA IRMA; Estudio preliminar sobre el Aceite y Cera contenida en el Pulido de Arroz, su estabilidad, sus características. TESIS UNAM. México, D.F. (1959).
- 40) LEROY F. JOHNSON & JAMES N. SHOOLERY; Determination of unsaturation and average molecular weight of natural fats by Nuclear Magnetic Resonance; Analytical Chemistry 34, 9; 1136-1138; August (1962).
- 41) KEUNING, R.; Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy as a -- tool in fat chemistry. Vol. I.; Analysis and Characterization of Oil Fats and Fat products; Interscience New York -- (1964).

- 42) ECONOTECNICA AGRICOLA; Consumos aparentes de productos agropecuarios de los años 1925 al 1976.; SARH SAO. I.; 9, Sept. (1977). México.
- 43) HINTON, J.J.C. and SHAW, B.; The distribution of nicotinic acid in the rice grain; Brit. J. Nutr. 8: 65, (1954).
- 44) PRIMO, E.; BARBER, S; TORTOSA, E.; CAMACHO, J.; ULLDE MOLINS, J.; JIMENEZ, A.; and VEGA, R.; Composición química de arroz. V. Sub-productos obtenidos en las diferentes etapas del diagrama de elaboración; Rev. Agroquim. Technol. Alimentos 10: 244. (1970).
- 45) KNOX, H. JOHN; Gas Chromatography.; First Ed. Methuen and Co. LTD.; London. (1962).
- 46) ENCICLOPEDIA BARSÁ: Preparada con el asesoramiento del cuerpo de redacción de la Encyclopaedia Britannica. Tomo 3 pág. 40a. Ed. William Benton. México (1967).
- 47) TREJO-BURGUENO, M.M.; JAYME-SALAZAR, A.; Investigación directa de zonas arroceras de los Estados de Morelos, Sinaloa, Veracruz y Estado de México. ENEPC-UNAM, México (1977).
- 48) TREJO-BURGUENO, M.M.; Apuntes de Curso "Tecnología de Cereales"; ENEPC-UNAM.; México (1977).
- 49) PROCEEDING OF THE RICE BY PRODUCTS UTILIZATION; (International Conference) Vol. III Rice Bran Utilization: Oil., pág - 20, Table IX.; Valencia, Spain, (1974).
- 50) ALEMAN ARIAS ERNESTO; Estudio químico de la Semilla de Opuntia Streptocantha Lemaire. TESIS ENEP-UNAM. México, D.F. - (1978).
- 51) MURTI K.S.; DOLLEAR, F.G.; Rice Bran Oil I. Composition Of-Oil obtained by solvent extraction.; J. Am. Oil Chemists' - Soc. 25, 211-213, (1948).

- 52) FEUGE, R.O.; P.B.V., REDDI; Rice Bran Oil III; Utilization as an Edible Oil; J. Am. Oil Chemists' Soc. 26, 349, (1946)
- 53) ANGLADETTE, A.; El Arroz; Colección Agricultura Tropical.- Primera Edición en Español. Editorial Blume. Barcelona -- (1969).
- 54) KIRSCHENBAUER, H.G.; Grasas y Aceites, Química y Tecnología; Compañía Editorial Continental, S.A.; México (1964).
- 55) KENT, N.L.; Tecnología de los Cereales; 3a. Edición; Editorial Acribia; México (1971).
- 56) TOPOLANSKI, E.; El Arroz, su cultivo y producción.; la. -- Edición. Capítulo I. El origen del Arroz, págs. 3-35. Editorial Hemisferio Sur. México (1940).
- 57) TREJO-BURGUEÑO, M.M.; JAYME-SALAZAR, A.; CONTRERAS-ESCORCEGA, J.; "Diseño y construcción de un extractor de Aceite - con solvente". ENEP-Cuautitlán, Sección de Alimentos. México (1978).
- 58) AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS APPROVED METHODS - (1978).
- 59) METCALFE; SCHITZ & PELKA: Anal. Chem., 38, 514-5, (1966).
- 60) MITCHELL, H.S.; RYNBERGEN, H.J.; ANDERSON, L.; DIBBLE, -- M.V.: Traducida al Español por PECINA, JOSE-CARMEN. Nutrición y Dieta. Decimosexta Edición. Editorial Interamericana, México (1978).