



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO
FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS
CARRERA DE INGENIERÍA BIOQUÍMICA



Extracción y caracterización de aceite de semillas de cítricos.

Trabajo de Titulación, modalidad proyecto de investigación, previa la obtención del Título de Ingeniera Bioquímica, otorgado por la Universidad Técnica de Ambato, a través de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.

Trabajo de Titulación parte del Proyecto de investigación “Determinación de la relación entre ácidos grasos saturados e insaturados en alimentos de consumo masivo mediante el desarrollo e implementación del método analítico, como aporte a la información nutricional”, aprobado por el Honorable Consejo Universitario y financiado por el Centro de Investigación de la Universidad Técnica de Ambato. Resolución 1596-CU-P-2016. Coordinado por Qmico. Lander Pérez.

Autora: Jessenia Pamela Salinas Buenaño

Tutora: Ing. MSc. Mirari Yosune Arancibia Soria, PhD.

Ambato – Ecuador

Noviembre - 2018

APROBACIÓN DEL TUTOR

Ing. MSc. Mirari Yosune Arancibia Soria, PhD.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de titulación ha sido prolijamente revisado. Por lo tanto, autorizo la presentación de este Trabajo de Titulación modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que responde a las normas establecidas en el Reglamento de Títulos y Grados de la Facultad.

Ambato, 06 de septiembre del 2018



Ing. MSc. Mirari Yosune Arancibia Soria, PhD.

C.I: 1802142461

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Jessenia Pamela Salinas Buenaño, manifiesto que los resultados obtenidos en el presente Proyecto de Investigación, previo la obtención del Título de Ingeniera Bioquímica son absolutamente originales, auténticos y personales; a excepción de las citas.



Jessenia Pamela Salinas Buenaño

C.I. 1804413449

AUTORA

APROBACIÓN DE LOS MIEMBROS DEL TRIBUNAL DE GRADO

Los suscritos profesores Calificadores, aprueban el presente Trabajo de Titulación modalidad Proyecto de Investigación, el mismo que ha sido elaborado de conformidad con las disposiciones emitidas por la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos de la Universidad Técnica de Ambato.

Para constancia firman:



Presidente del Tribunal



Ing. Liliana Acurio Arcos MSc.
C.I: 1804067088



Quím. Lander Vinicio Pérez Aldás. MSc.
C.I: 1802706596

Ambato, 13 de noviembre de 2018

DERECHOS DE AUTOR

Autorizo a la Universidad Técnica de Ambato, para que considere el presente Proyecto de Investigación o parte de él, como un documento disponible para su lectura, consulta y procesos de investigación, según las normas de la Institución.

Cedo los Derechos en línea patrimoniales de mi Proyecto de Investigación, con fines de difusión pública, además apruebo la reproducción de este Proyecto dentro de las regulaciones de la Universidad, siempre y cuando esta reproducción no suponga una ganancia económica y se realice respetando mis derechos de autor.



Jessenia Pamela Salinas Buenaño

1804413449

AUTORA

DEDICATORIA

A las personas más importantes en mi vida, mis padres Nidia y Mentor por todo el amor que me han dado y los sacrificios que han hecho por mí, este triunfo se los dedico a ustedes papitos.

A mi abuelita Margarita que es el pilar de nuestra familia, es el amor y humildad personificado.

A mi ángel, mi abuelito Juanito que siempre me ha cuidado y me ha bendecido desde el cielo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por su infinito amor permitiéndome cumplir esta meta. Me siento bendecida por la salud, vida y familia que tengo junto a mí.

A mi madre Nidia y mi padre Mentor, que son mi pilar y la razón para salir adelante. Dios le pague por todo el apoyo incondicional, los amo demasiado.

A mi abuelita Margarita por todo su cariño y apoyo. A mi hermana Karla por siempre estar en las buenas y malas. A mi familia por su apoyo, consejos y cariño mis tías y tíos Anita, Angelita, Margarita, Beto, David y Fabián, a mis primos que con sus ocurrencias alegran mi vida Maite, Juan David, Wendy, Josué, Estefanía, Monserrath, Heidy y Juan Paul. Familia todos ustedes son parte fundamental en mi vida y parte importante de este logro.

Quiero agradecer a un gran ser humano y profesional, mi tutora Mirari Arancibia quien fue mi guía y apoyo en esta etapa de mi vida. Fue un gusto haber trabajado con usted ahora me llevo todos sus consejos de vida y profesionales.

A Santiago por su apoyo, compañía y palabras motivadoras que han sido muy importantes en este largo camino. A mis amigas Evelyn y Diana por compartir tantos gratos momentos juntas y hacer de la universidad un segundo hogar.

Al Doctor Román Rodríguez de la Universidad de las Fuerzas Armadas, carrera de Ingeniería Petroquímica por su colaboración en esta investigación con la determinación del perfil lipídico.

A los docentes de la Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos que imparten sus conocimientos para formar profesionales. En especial al grupo de docentes que forman parte del grupo G+ Biofood & Engineering.

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I	1
EL PROBLEMA	1
1.1. Tema	1
1.2. Justificación	1
1.3. Objetivos	2
1.3.1. Objetivo General.....	2
1.3.2. Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO II	3
MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Antecedentes investigativos	3
Cítricos.....	3
Naranja	3
Mandarina.....	3
Morfología de los cítricos	4
Producción de naranja y mandarina en Ecuador	5
Aceites vegetales.....	6
Aceite virgen de naranja y mandarina	6
Extracción de aceites vegetales	8
Perfil de ácidos grasos.....	8
Reología	9
Densidad.....	10
Calor de combustión	10

	Índice de refracción	11
	Espectroscopía UV-VIS	11
2.2.	Hipótesis.....	11
2.2.1.	Hipótesis nula	11
2.2.2.	Hipótesis alternativa	12
2.3.	Señalamiento de variables	12
2.3.1.	Variable independiente.....	12
2.3.2.	Variable dependiente.....	12
 CAPÍTULO III		13
MATERIALES Y MÉTODOS		13
3.1.	Obtención de la materia prima.....	13
3.2.	Extracción y filtrado del aceite	13
3.3.	Determinación del rendimiento	13
3.4.	Perfil lipídico	13
3.5.	Determinación de parámetros fisicoquímicos	14
	Densidad	14
	Índice de refracción	14
	Color	14
3.6.	Propiedades reológicas	14
3.7.	Determinación propiedades energéticas	15
	Calor de combustión.....	15
	Calorimetría diferencial de barrido.....	16
3.8.	Espectroscopia UV-Visible	16
3.9.	Diseño experimental y análisis estadístico	16

CAPÍTULO IV	17
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
Rendimiento	17
Perfil lipídico	17
Parámetros fisicoquímicos	21
Propiedades reológicas	22
Viscosidad	22
Comportamiento reológico	24
Propiedades energéticas.....	25
Espectroscopia UV-Visible	27
CAPÍTULO V	30
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	30
5.1. Conclusiones	30
5.2. Recomendaciones.....	30
Bibliografía	31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición física de la naranja y la mandarina (Basilio, 2009; Rojas, Perea, & Stashenko, 2009)	4
Tabla 2. Composición (%) de ácidos grasos de aceite de semillas de naranja y mandarina	20
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de cítricos	22
Tabla 4. Propiedades energéticas del aceite de semillas de mandarina y naranja	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Efecto de la temperatura en la viscosidad del aceite vegetal de mandarina y naranja.....	24
Figura 2. Reogramas del aceite vegetal de mandarina y naranja a diferente velocidad de cizalla y diferentes temperaturas.....	25
Figura 3. Espectro de absorción del aceite de semillas de mandarina y naranja	27

RESUMEN

Los aceites vegetales se extraen a partir de semillas y son considerados como una fuente importante de lípidos que pueden ser utilizados en alimentos, cosmética, farmacéutica y nutracéutica. En el presente estudio se extrajo aceite de semillas de naranja y mandarina por el método de extracción tradicional por prensado en frío. Se investigaron las características fisicoquímicas, incluido el color, el índice de refracción, la viscosidad, el rendimiento de aceite, la composición de ácidos grasos y la temperatura de oxidación. Los rendimientos de aceite de estas semillas variaron de 10,98% para la mandarina y 23,49% para la naranja. El calor de combustión estuvo alrededor de 39 MJ/kg con una temperatura de oxidación inicial entre 181,96 y 188,89 °C. Además, se encontró la presencia de tocoferol (vitamina E) y pigmentos carotenoides. Los principales ácidos grasos de los aceites de naranja y mandarina fueron los ácidos linoleico, palmítico y oleico. En la mandarina, se encontró un 0,11% de ácido nervónico el cual se encuentra en pocas fuentes naturales y su extracción es importante para la biosíntesis de la vaina de mielina de las células nerviosas. El hecho de que las características fisicoquímicas y el perfil de ácidos grasos sean comparables a los aceites vegetales tradicionales muestra que el aceite de semillas de naranja y mandarina investigados son una fuente potencial que se puede usar para alimentos, cosméticos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones industriales. Esta caracterización es un punto de referencia para profundizar en su investigación y ampliar su aplicación industrial.

Palabras clave: aceites vegetales, extracción de aceite, semillas de cítricos, mandarina, naranja, ácidos grasos.

ABSTRACT

The orange and tangerine seeds oil is an edible oil obtained from the seeds of the variety Comun and Valencia, respectively. These oils can be an important source of lipids that can be used as a source of food for humans or as a source of raw materials in the cosmetic, pharmaceutical and nutraceutical industries. In the present study, samples of orange and tangerine seeds were collected and the oil extracted using the traditional method by cold pressing. The physicochemical characteristics were investigated, including color, refractive index, viscosity, oil yield, fatty acid composition, and oxidation temperature. The oil yields of these seeds vary from 10.98% for tangerine and 23.49% for orange. The heat of combustion was around 39 MJ / kg with an initial oxidation temperature ranged from 181.96 ° C to 188.89 ° C. The oils showed the presence of tocopherol (vitamin E) and carotenoid pigments. The main fatty acids of orange and tangerine oils were linoleic, palmitic and oleic acids. The content of linoleic acid varied between 38.18% and 42.87%. In tangerine, 0.11% of nervonic acid has been found. The physicochemical characterization and the fatty acids profile were comparable with traditional vegetable oils. This feature is a point of reference to extend its research and expand its industrial application.

Key words: vegetable oils, oil extraction, citrus seeds, tangerine, orange, fatty acids.

INTRODUCCIÓN

En el Ecuador la producción de cítricos se ha enfocado en el cultivo de limón, naranja y mandarina. Las variedades con mayor distribución en la región costa son valencia y común para la naranja y mandarina respectivamente (INIAP, 2012). La mayor parte de la fruta cultivada es utilizada para extraer la pulpa de la fruta, también se aprovecha la cascara para extraer aceites esenciales y la fibra para la elaboración de suplementos nutricionales (Chávez, 2017; Stacey, 2014).

Sin embargo, las semillas son desechadas sin considerar que pueden ser materia prima para la extracción de aceite vegetal. Se ha documentado que las semillas de naranja y mandarina poseen un alto contenido de ácidos grasos insaturados como el ácido oleico y linoleico que tienen beneficios para la salud cardiovascular (Adeyeye & Adesina, 2015). Además, contienen antioxidantes naturales que pueden tener importante aplicación en la industria cosmética (Malacrida, Kimura, & Neuza, 2012).

Por lo expuesto, en el presente trabajo se determinó el rendimiento en la extracción de aceite virgen de semillas de naranja y mandarina. Además, se determinó las propiedades fisicoquímicas, energéticas, reológicas y la composición lipídica.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1. Tema

EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE SEMILLAS DE CÍTRICOS.

1.2. Justificación

Los aceites vegetales son un recurso renovable que se obtiene de las plantas, y son considerados como materiales biodegradables y no tóxicos para el medio ambiente y personas. Sus propiedades son aprovechadas para el desarrollo de nuevos productos aun cuando su principal uso ha sido en la industria alimentaria. Algunas investigaciones indican que pueden ser utilizados para lubricantes, biocombustibles, pinturas, cosméticos, medicamentos, entre otras. También tiene una posible aplicación en la producción de compuestos poliméricos de base biológica para biomedicina. Por estos motivos ha sido objeto de investigación profunda la composición y propiedades de los aceites extraídos de semillas y frutos secos.

El aceite que se obtiene de las semillas de mandarina (*Citrus reticulata*) y naranja (*Citrus sinensis*) contiene una gran cantidad de ácidos grasos especialmente insaturados; entre los que se encuentran el ácido palmítico, oleico y linoleico. Los estudios realizados sugieren que el contenido de lípidos depende principalmente de la variedad y factores edafológicos como climáticos.

Se ha documentado que el aceite de las semillas de cítricos es una fuente potencial de antioxidantes, lo cual puede ser aprovechado en cosmetología como promotor de la salud. La aplicación de los aceites vegetales en la elaboración de cosméticos es una opción viable frente a productos sintéticos para la piel. En la actualidad en Ecuador se han creado empresas dedicadas

a la producción de cremas, jabones, exfoliantes, suero, desmaquillantes y una variedad de productos cuya materia prima son aceites vegetales.

Por otro lado, el uso de los aceites como combustible representa una alternativa sustentable frente a los derivados del petróleo. En la última década la disminución del recurso fósil ha impulsado al análisis de materiales que puedan ser una alternativa al petróleo. En este sentido, los aceites obtenidos a partir de semillas consideradas desechos se plantean como una alternativa sustentable para las industrias.

Por lo expuesto, el propósito del presente trabajo es realizar la extracción de aceite de semillas de mandarina y naranja y caracterizarlos en su composición lipídica, propiedades fisicoquímicas, reológicas y térmicas.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Establecer la extracción y caracterización de aceite de semillas de mandarina y naranja.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Calcular el rendimiento de la extracción de aceite virgen de mandarina y naranja.
- Caracterizar los aceites obtenidos en parámetros fisicoquímicos y de composición.
- Determinar las propiedades reológicas y termodinámicas de los aceites obtenidos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes investigativos

Cítricos

Los cítricos pertenecen a la familia Rutáceas, género *Citrus*. Se conoce más de 145 especies entre las que se destacan: la naranja (*Citrus sinensis*), la mandarina (*Citrus reticulada*) y el limón (*Citrus limon*). Los cítricos son una fuente excelente de vitamina C, flavonoides y betacaroteno mientras que la piel o corteza es rica en aceites esenciales, que generalmente poseen actividad antimicrobiana y antioxidante (Chimarro, 2015).

Naranja

La naranja dulce proviene de la especie subtropical *Citrus sinensis*. Existe un gran número de variedades dependiendo de las condiciones climatológicas y características de suelo. En la clasificación por variedades se encuentran la variedad Navel, Blancas (subespecies: valencia y tangelo) y Criollas (M. García & Villavicencio, 2014).

Mandarina

La mandarina es el segundo cítrico más importante del mundo, pertenece al género *Citrus*; su producción tiene lugar en áreas semitropicales y las características organolépticas dependerán de las variedades. En la especie *Citrus reticulata* se encuentra la variedad Clementina y Dancy; mientras que en *Citrus unshiu* están la satsumas e híbridos (Galarza, 2012).

Morfología de los cítricos

Los cítricos están formados por el epicarpio, mesocarpio, endocarpio y semillas. El epicarpio es la cáscara del fruto y por la maduración pasa de un color verde a anaranjado; se utiliza para la extracción de aceites esenciales presentes en las vesículas que dan el olor característico al cítrico. El mesocarpio es la capa intermedia de color blanco con alto contenido en pectinas; se utiliza en la elaboración de suplementos de fibra natural. El endocarpio o pulpa, por su sabor dulce, es la parte de la fruta que se consume con el aporte nutricional de la vitamina C. Las semillas de los cítricos son la única parte no aprovechada, su contenido en ácidos grasos insaturados lo presentan como una alternativa para la elaboración de una variedad de productos con importante aplicación industrial (Meza, 2017).

Tabla 1. Composición física de la naranja y la mandarina (Basilio, 2009; Rojas, Perea, & Stashenko, 2009)

	Mandarina	Naranja
Epicarpio	35,0%	25,0%
Mesocarpio	19,5%	22,0%
Endocarpio	45,0%	52,3%
Semillas	0,5%	0,8%

Si bien, el reciclaje de desechos sólidos orgánicos es una opción para el tratamiento de residuos, en el procesamiento de naranjas y mandarinas las semillas son el residuo que no ha sido reciclado, debido a que no representa una masa considerable, sin embargo, puede ser usada como materia prima para la extracción de compuestos bioactivos (Anwar et al., 2008).

Producción de naranja y mandarina en Ecuador

En Ecuador, el cultivo de cítricos se ha enfocado básicamente en naranja, mandarina, limón y otros frutos (INIAP, 2012). Las variedades de mandarina que se cultivan son la Ponkan, Satsuma, Dancy, King y Malvasio. Las características de cada una de ellas dependen de la zona de producción (Solagro, 2016). Respecto a la naranja la variedad más difundida es la Valencia (INIAP, 2017).

A nivel nacional, la producción de naranja en el año 2015 registró un incremento de 2501 toneladas con respecto al año 2014. Esto indica que la superficie nacional cosechada también incrementó en un 30,54% que es destinado al consumo nacional. Actualmente, la producción de naranja se concentra en las provincias de Bolívar, Los Ríos y Manabí, con un pico de cosecha en los meses de junio a noviembre (Ministerio de Agricultura y Ganadería, 2015).

La mandarina presenta características diferentes en cada una de las regiones, por un lado en la costa la mandarina es grande, su cáscara es gruesa y tiene sabor ácido, mientras que en los valles de la sierra el fruto es de tamaño pequeño, su cáscara es fina y es de sabor dulce (Galarza, 2012). Según el Reporte del III Censo Nacional realizado por el Ministerio de Agricultura y Ganadería, a nivel nacional se han destinado 14950 hectáreas para el cultivo de mandarina. La producción nacional es de 17399 toneladas y las provincias con mayor aporte son: Manabí (12147 Tm), Tungurahua (1274 Tm), Pichincha (600 Tm), Los Ríos (742 Tm), Bolívar (155 Tm) y Guayas (77 Tm) (Ministerio de Agricultura y Ganadería, 2000).

Si bien, por un lado se industrializa la pulpa especialmente para la elaboración de jugos, mermeladas, jaleas y una variedad de postres (Stacey, 2014), las cáscaras para la extracción de aceites esenciales (Chávez, 2017), las semillas son descartadas pese a que podrían ser aprovechadas para la extracción de aceite vegetal u obtener compuestos de interés agroindustrial.

Aceites vegetales

Los aceites vegetales son productos secundarios derivados de las plantas, comúnmente extraídos de legumbres, semillas y frutos secos (Compton, Evans, & Appell, 2016; Savva & Kafatos, 2016). Están compuestos por triglicéridos que son moléculas de depósito energético, formadas por la esterificación de 1 molécula de glicerol y 3 de ácidos grasos (Berwal, Dahiya, & Berwal, 2014).

Los ácidos grasos se clasifican, según el enlace, en saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Esta variedad de ácidos grasos permite las amplias aplicaciones en productos de interés global. La variación en el radical del ácido graso, según la fuente de extracción, cambia las propiedades y funcionalidad del aceite (Ramos, Dayer, Mendoza, Saavedra, & Escudero, 2016). Según Anwar et al. (2008), la demanda global de aceites vegetales llega a aproximadamente 125 millones de toneladas por año y va en aumento debido al rápido crecimiento poblacional.

Aceite virgen de naranja y mandarina

La composición del aceite de semillas de mandarina y naranja presenta una gran cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados, aproximadamente entre el 19 al 21%. Además de contener otros compuestos como pigmentos y fitoesteroles, las semillas de cítricos son una fuente abundante de ácido linoleico (Adeyeye & Adesina, 2015).

El ácido linoleico pertenece a la familia omega-6 (ω -6) y es un ácido graso esencial, esto quiere decir que el organismo de una persona no puede sintetizarlo y por ello tiene que obtenerlo de fuentes externas, está presente en el maíz, quinua, aceite de girasol, mandarina y naranja (Montoya, Martínez, & Peralta, 2005). El ácido linoleico es uno de los componentes importantes de la epidermis ya que evita la pérdida de agua conservando la humectación e hidratación de la piel, mientras que su deficiencia puede causar dermatitis (Vives, Colomina, Parreño, López, & Verdú, 2011). Adicionalmente al ser

ingerido se convierte en ácido araquidónico el cual es un precursor de las prostaglandinas, las que influyen en el control de la presión y la formación de coágulos sanguíneos (Montoya et al., 2005).

La mandarina contiene un 40.4% de ácido linoleico (C18:2 (cis-9,12)) mientras que la naranja un 32.5% del mismo isómero (Adeyeye & Adesina, 2015). El alto contenido de ácido linoleico en el aceite de semilla de mandarina lo señala como una posible fuente y materia prima para productos cosméticos; ya que en algunas investigaciones se demuestra que la aplicación tópica de este ácido graso influye en el tamaño de los cilindros foliculares y microcomedones, logrando una reducción de casi el 25% en su tamaño total durante un período de tratamiento de 1 mes (Letawe, Boone, & Piérard, 1998).

En el ámbito cosmetológico y farmacológico alguno de los aceites vegetales contiene compuestos antioxidantes que pueden ser aprovechados por la industria cosmética. Los aceites de semillas de cítricos pueden eliminar radicales lo cual sugiere que pueden inhibir los radicales libres *in vivo* (Malacrida et al., 2012).

El aceite de mandarina y naranja contiene fitoesteroles entre los que se puede destacar el ergosterol, campesterol, sitosterol y estigmasterol. El sitosterol es el que se encuentra en mayor cantidad (320 – 380 mg/g), algunas investigaciones señalan que tiene actividad antiinflamatoria y antipirética contra edema inducido por carragenina (Adeyeye & Adesina, 2015; Gupta et al., 1980). Estas moléculas son esteroides de origen vegetal y son considerados como hipocolesterolémico es decir, que inhiben la absorción intestinal de colesterol con lo cual protege al sistema cardiovascular (Martínez, Martínez, Córdova, Valdiviá, & Estarrón, 1996).

Los aceites vegetales pueden presentar un color característico que se debe al contenido de pigmentos. Por ejemplo, el aceite de palma africana y semilla de cucúrbita muestran un color amarillo por la presencia de caroteno, el aceite de mandarina y naranja presentan un tono similar por el contenido de caroteno (Ortiz, 2012; Rincón & Martínez, 2009). El caroteno es un precursor de la vitamina A, la misma que interviene en el funcionamiento de la retina además

es un regulador clave para el crecimiento celular y la producción de citoquinas (Blomhoff et al., 1992; Antonio Jesús Meléndez, Vicario, & Heredia, 2004).

Extracción de aceites vegetales

La forma de extracción influye en la calidad y pureza del aceite vegetal, por ello el procedimiento busca no alterar la composición ni variar sus propiedades. Los métodos de extracción más comunes para la obtención del aceite vegetal son: por solvente y prensado en frío o calor. Los aceites que resultan de la aplicación de estos métodos son: el virgen y refinado. En el primer caso el aceite virgen se extrae por presión en frío directamente de las semillas y tiene un gran valor en el mercado por su calidad (Proceso Mecánico), mientras que el aceite refinado se extrae por calor o con solventes que son retirados por una serie de procesos (Proceso Químico). (Guerrero, 2017; Navas, 2009).

En la industria se emplea una combinación de los dos métodos. El método de prensado es económico pero no retiene todas las impurezas grandes, mientras que el método por solventes elimina todas las impurezas presentes en el aceite pero su desventaja es su precio elevado y la contaminación en trazas (Grasso, 2013).

Perfil de ácidos grasos

Los ácidos grasos son biomoléculas de ácidos monocarboxílicos es decir están compuestos por un grupo carboxilo unido a una cadena lateral hidrocarbonada larga. La clasificación de ácidos grasos se puede encontrar de acuerdo con la longitud de la cadena, número, posición y configuración de dobles enlaces. Respecto a los enlaces se tiene que si no contienen ningún doble enlace son llamados ácidos grasos saturados mientras que si contiene uno o más dobles enlaces son denominados ácidos grasos insaturados (Juera, 2017; Ramos et al., 2016).

Las características de los aceites vegetales están influenciadas por la proporción de los ácidos grasos presentes y es uno de los principales indicadores de la calidad y frescura (Ramos et al., 2016). Entre los ácidos

grasos que se encuentran en los aceites tenemos ácido oleico, linoleico, palmítico, esteárico y mirístico. Algunas de estas moléculas no son sintetizadas por el ser humano a estos se los conoce como ácidos grasos esenciales y la única manera de obtener estos ácidos grasos es por medio de la dieta. Entre los más importantes se menciona los grupos omega 3 y 6 (Fernández, 2017).

Reología

En el proceso industrial conocer las propiedades reológicas de los aceites vegetales es útil ya que los aceites vegetales naturales no están compuestos de triglicéridos puros por el contrario son mezclas de triglicéridos (Santos, Santos, & Souza, 2005). Es importante conocer el comportamiento reológico de los aceites por ejemplo para el diseño y evaluación de equipos utilizados en el procesamiento químico cuando contienen triglicéridos saturados de bajo peso molecular en cosmética y farmacéutica (Santos et al., 2005). Otro caso es el proceso de extracción de aceite de maíz en el cual se encuentran varias operaciones unitarias (bombeo, calentamiento y enfriamiento) en las cuales se requiere conocer el tipo de fluido para lograr un proceso eficiente y económico (Corzo, 2008; Geller & Goodrum, 2000).

Existen estudios que explican la interacción entre los triglicéridos en mezclas binarias, por otra parte, se explica cómo la longitud de la cadena de triglicéridos afecta las propiedades físicas de los aceites (Santos et al., 2005). Comprender las propiedades reológicas de los triglicéridos de cadena corta, en estado puro y mezclas simples, pueden ser muy útiles en el desarrollo de combustibles biológicos y otros productos valiosos (Geller & Goodrum, 2000).

Viscosidad

Los fluidos pueden tener un comportamiento newtoniano o no newtoniano. En el caso de los fluidos newtonianos como es el caso de los aceites la viscosidad es el parámetro que los caracteriza y en el caso de los no newtonianos son el coeficiente de consistencia y el índice de comportamiento de flujo (Corzo, 2008). La viscosidad de los aceites es una propiedad importante en operaciones de flujo de fluidos y unidades de transferencia de calor (Diamante

& Lan, 2014). Los aceites que son usados como lubricantes, si tienen una viscosidad elevada no permite un flujo continuo, mientras que una viscosidad baja no cumple la función de protección de la máquina, de tal manera que conocer la viscosidad es un factor importante para una aplicación correcta (Durán, Torres, & Catalán, 2015).

En los aceites vegetales, la viscosidad aumenta con la longitud de la cadena de los ácidos grasos triglicéridos y disminuye con la insaturación, es decir, aumenta con la hidrogenación. Entonces, la viscosidad es una función de la dimensión y orientación de las moléculas (Santos et al., 2005) . Debido a esto en la industria se ha considerado a la viscosidad como una propiedad importante para el control de calidad en el proceso productivo ya que se puede usar como un parámetro para indicar la degradación de los aceites vegetales (Santos et al., 2005). Además, se emplea para el estudio de vida en anaquel, evaluación de textura, producción de pegamentos, pinturas, cosméticos, productos de aseo personal, polímeros, gasolinas, medicamentos entre otros (Ramírez, 2016).

Densidad

La densidad es la cantidad de masa por unidad de volumen de una sustancia, es una propiedad que depende inversamente de la temperatura. Se emplea para el diseño de procesos y la formulación de productos. En los aceites, la densidad se correlaciona con otras propiedades (poder calorífico y el número de cetano) para evaluar su posible desempeño como combustibles en los motores. Además la densidad se emplea para el diseño del almacenamiento, transporte y comercialización de los combustibles (Benjumea, Chaves, & Vargas, 2006; Rincón & Martínez, 2009).

Calor de combustión

El calor de combustión es una propiedad fundamental para sustancias que son una posible alternativa como combustible, es decir, la cantidad de calor que puede desarrollarse por la combustión de la unidad de combustible (Márquez, 2005). Los aceites de cítricos presentan calor específico bajo al compararlos con combustibles fósiles (gasolina 42.5 MJ/kg y gas natural 47

KJ/kg) pero puede ser una alternativa para la combinación con otros tipos de materiales comburentes (Adeyeye & Adesina, 2015).

Índice de refracción

El índice de refracción (IR) se define como la velocidad de luz en el vacío con respecto a la velocidad de la luz en el aceite. Según la norma del CODEX para aceites vegetales (Stan 210-1999), el IR oscila entre 1.4677 – 1.4705. Esta propiedad se utiliza para controlar la pureza de los aceites en el laboratorio y a nivel industrial (Fabara & Zambrano, 2016; Paucar, Salvador, Guillén, Capa, & Moreno, 2015). El valor del índice de refracción se lo relaciona con el grado medio de instauración y con el peso molecular medio. Además depende de la temperatura, al aumentar la temperatura el índice de refracción disminuye así como también los ácidos grasos libres que contiene (Fabara & Zambrano, 2016; Paucar et al., 2015).

Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía UV-VIS es una técnica para analizar compuestos, se basa en medir la luz absorbida por las moléculas al promocionar el electrón de un estado basal (fundamental) a un estado electrónico excitado la longitud de onda va desde 180 a 800 nm (Lao, Iglesias, & Rodríguez, 2006). En la industria de alimentos se emplea esta técnica para compuestos que tengan grupos cromóforos, así se puede determinar y cuantificar pigmentos, por lo tanto este método se relaciona con la colorimetría (Campo, Cuesta, & Márquez, 2015). La espectroscopía UV-VIS es una técnica rutinaria utilizada en los laboratorios que trabajan con aceite de oliva para controlar adulteraciones (Alves, Coqueiro, Março, & Valderrama, 2018).

2.2. Hipótesis

2.2.1. Hipótesis nula

La composición lipídica no influye en las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los aceites vegetales de mandarina (*Citrus reticulata*) y naranja (*Citrus sinensis*).

2.2.2. Hipótesis alternativa

La composición lipídica influye en las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los aceites vegetales de mandarina (*Citrus reticulata*) y naranja (*Citrus sinensis*).

2.3. Señalamiento de variables

2.3.1. Variable independiente

Perfil lipídico

2.3.2. Variable dependiente

Densidad, índice de refracción, calor de combustión, viscosidad y DSC

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Obtención de la materia prima

Se utilizó semillas de mandarina y naranja de la variedad común y valencia respectivamente. Las semillas se extrajeron manualmente de las frutas y el episperma se eliminó para obtener los cotiledones. Se secaron a 20 °C durante aproximadamente 3 días.

3.2. Extracción y filtrado del aceite

Para la extracción del aceite vegetal de las semillas de mandarina y naranja se empleó una prensa (Piteba, Holanda) en frío. Para eliminar los sólidos del aceite se utilizó un proceso de filtrado con una doble capa de papel de celulosa y se almacenó en viales de vidrio totalmente llenos y protegidos de la luz.

3.3. Determinación del rendimiento

Se registró el peso de las semillas y el volumen de aceite filtrado; y se aplicó la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{(\rho \cdot V_a \cdot 100)}{P_s} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

ρ : Densidad del aceite (g/ml)

V_a : Volumen de aceite extraído (ml)

P_s : Peso total de las semillas (g)

3.4. Perfil lipídico

El perfil lipídico se determinó por cromatografía de gases en las instalaciones de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga,

carrera de Ingeniería Petroquímica, utilizando un cromatógrafo (Clarus 680 GC, PerkinElmer, USA) con detector FID y una columna capilar (ZB-FAME 30 m x 0.25 mm ID, 0.25 μ m) comparando con estándar FAME mix de 37 componentes (Sigma Aldrich, USA).

3.5. Determinación de parámetros fisicoquímicos

Densidad

Se utilizó un densímetro (30PX, Mettler Toledo, USA), que fue calibrado con agua destilada. Las mediciones se tomaron por triplicado a muestras de aceite vegetal a temperatura constante ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los ensayos se realizaron por triplicado.

Índice de refracción

Se utilizó un refractómetro (NAR-2T, Atago, Japón), en el que se colocó unas gotas de la muestra de aceite en el prisma limpio y se ajustó en el punto de corte de las líneas cruzadas, se procedió a registrar el índice de refracción a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El ensayo se realizó por triplicado.

Color

El ensayo se realizó por triplicado con un colorímetro (RM200, Lovibond, China). Se utilizó el sistema CIE-LAB para determinar las coordenadas cartesianas: rojo/verde (a^*) y amarillo/azul (b^*).

3.6. Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas se determinaron en un Reómetro Modular Compacto MCR302 (Anton Paar, Austria) con una geometría de plato PP25 (Anton Paar; Austria) con diámetro 25 mm y gap 0,2 mm (Tonon, Grosso, & Hubinger, 2011). Los ensayos se realizaron por duplicado para cada temperatura (5, 10, 15, 20, 25, 30 y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se colocó en el plato una muestra

de aceite vegetal con 5 minutos de reposo entre cada réplica. La viscosidad aparente y el comportamiento del flujo fueron evaluados a un gradiente de velocidad de corte de 0 a 500 s⁻¹.

El efecto de la temperatura en la viscosidad se evaluó a través de la ecuación de Arrhenius (Ec. 2):

$$\mu = A \cdot e^{(E_a/RT)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

μ : Viscosidad (mPa.s)

A: Factor pre-exponencial (mPa.s)

E_a: Energía de activación (J/gmol.K)

T: Temperatura absoluta (K)

R: Constante de los gases (8.314 J/gmol.K)

La ecuación linealizada (Ec. 3) se empleó para el cálculo de la energía de activación y el factor pre-exponencial mediante la pendiente de la ecuación de regresión:

$$\ln(\mu) = \ln A + E_a/RT \quad (\text{Ec. 3})$$

3.7. Determinación propiedades energéticas

Calor de combustión

La determinación del calor de combustión se realizó en un calorímetro (6400 Parr, USA), calibrado con un estándar de ácido benzoico. Para el análisis se pesó aproximadamente 1 g de aceite en un crisol y se realizó la medición por triplicado.

Calorimetría diferencial de barrido

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (DSC 3, Mettler Toledo, Suiza) para evaluar la oxidación de los aceites. En el análisis las muestras y referencia se sometió a una rampa de temperatura de 40 a 300 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K min⁻¹ en cápsula abierta. Se utilizó aire a una velocidad de 50 mL.min⁻¹. Los ensayos se realizaron por triplicado.

3.8. Espectroscopia UV-Visible

Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro (DR 5000 UV-Vis, Hach, Alemania), con un barrido desde 200 nm hasta 600 nm en una celda de cuarzo, considerando la celda vacía como blanco. Los ensayos se realizaron por triplicado.

3.9. Diseño experimental y análisis estadístico

Para el análisis estadístico se utilizó el software GraphPad Prism 6 (EE.UU.) para una comparación de muestras independientes. Los datos obtenidos se muestran como el valor medio \pm la desviación estándar. Se realizó una prueba paramétrica t de Student y Man Whitney para equivalentes no paramétricos. Las diferencias se consideraron significativas para un valor de $\alpha = 0,05$.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento

El contenido de aceite en las semillas de mandarina y naranja fue de 10,98% y 23,49% respectivamente. En las variedades del Ecuador se encontró que las semillas de naranja contienen aproximadamente el doble de aceite que las semillas de mandarina. Este porcentaje corresponde a ácidos grasos, tocoferoles, triglicéridos, fosfolípidos, esfingolípidos y esteroides (Jiménez, Masson, & Quitral, 2013). En estudios realizados por Adeyeye & Adesina, (2015) obtuvieron mayor rendimiento de aceite para las dos semillas de cítricos (mandarina 26,2% y naranja 24,5%). La diferencia se debe a factores edafológicos y condiciones climáticas del lugar de procedencia de las frutas ya que esto afecta el fenotipo y composición de la semilla (Goytia, Gallegos, & Núñez, 2011).

Perfil lipídico

En la tabla 2 se muestra el porcentaje de ácidos grasos que se obtuvo por cromatografía de gases del aceite virgen de mandarina y naranja. En la composición lipídica del aceite de mandarina y naranja el ácido graso más abundante es el ácido linoleico (Omega 6). Al comparar la concentración de ácido linoleico en los aceites de semillas de cítricos se obtiene que la mandarina lo posee en mayor cantidad 42,87%, a diferencia de la naranja que tiene 38,18%. Además, al comparar con aceites vegetales de uso común como el aceite de oliva (9,82%) y palma (10,70%), los aceites de mandarina y naranja poseen mayor cantidad de ácido linoleico. Aceites vegetales como el de maíz (57,74%) y girasol (65,58%) tienen un mayor contenido de C18:2 (Giakoumis, 2018). El ácido linoleico es muy usado en la industria cosmética ya que hidrata la piel, su deficiencia causa sequedad en la piel, uñas y cabello. También se ha demostrado que posee actividad antiinflamatoria útil para reducir lesiones de acné y tratar la dermatosis. El ácido linoleico no es

sintetizado por el cuerpo por ello la industria busca fuentes de origen vegetal para extraerlo, de esta manera el aceite de mandarina y naranja se convierten en una importante fuente natural de este ácido graso (Vermaak, Kamatou, Komane-Mofokeng, Viljoen, & Beckett, 2011).

El ácido palmítico es el segundo ácido graso con mayor concentración en el aceite de mandarina y naranja. El aceite de semillas de mandarina supera con 1,04% el contenido de ácido palmítico en el aceite de naranja. Al contrastar la información con aceites vegetales representativos como girasol (6,35%), oliva (11,26%) y maíz (11,88%) , las semillas de cítricos son una fuente potencial de ácido palmítico (Giakoumis, 2018). Al ser un ácido graso saturado no se recomienda una ingesta excesiva ya que aumenta los niveles de colesterol en la sangre por lo que se le considera aterogénico (Guzmán, 2011). El ácido palmítico mejora la permeabilidad de la piel por lo que es usado para la elaboración de productos de cuidado personal. Algunas investigaciones indican que puede ser utilizado para inducir propiedades de memoria de forma en el caucho natural además tiene aplicaciones como lubricante y adhesivo (Vermaak et al., 2011; Wee, Chai, & Ho, 2017).

Comparando con el aceite girasol (20,91%), oliva (74,52%), maíz (27,23%) y palma (40,9%), el aceite de semillas de los cítricos contiene una menor cantidad de ácido oleico (omega 9). El aceite de mandarina tuvo un contenido de 19,29% y el aceite de naranja 22,94%, resultados que fueron similares a los descritos por (Giakoumis, 2018). El ácido oleico puede ser utilizado en la industria cosmética, ya que mejora la permeabilidad de la piel, para aumentar la difusión del principio activo en la dermis (Vermaak et al., 2011). Consumir aceite vegetal con un alto contenido de lípidos monoinsaturados como el ácido oleico tiene un efecto beneficioso en la salud ya que su ingesta disminuye el colesterol total (Alsina, Macri, Zago, Schreier, & Friedman, 2015).

Otro ácido graso que se encontró en el aceite de mandarina fue el ácido nervónico, que es abundante en la materia blanca del cerebro e importante en la biosíntesis de la vaina de mielina de las células nerviosas (Guo et al., 2009). El ácido nervónico tiene pocas fuentes de extracción, algunas investigaciones señalan que se puede obtener de las semillas de *Lunaria annua* (planta de la

plata), cerebro de arenque del atlántico, huevos de cangrejo y en algunas especies de polen de abeja en China (Dong, Yang, Wang, & Zhang, 2015; Guo et al., 2009). Al ser un ácido graso poco común en aceites vegetales las semillas de mandarina podrían ser una alternativa interesante para su extracción.

La cantidad de ácido esteárico que se encontró en el aceite de mandarina fue de 4,8% y en el de naranja 5,92%, resultados que superan al de los aceites tradicionales (girasol, oliva, palma y maíz) (Giakoumis, 2018). Además, al comparar con los aceites más utilizados en la industria cosmética como el aceite de coco (2,78%) y argán (5,8%) el contenido de C18:0 en el aceite de las semillas de los cítricos es susceptible de ser utilizado en la elaboración de cremas, jabones y en aceites para a piel. El ácido esteárico actúa como estabilizador de emulsiones y es hidratante (Lohan et al., 2016), además, al ser ingerido es neutral para la salud cardíaca, debido a que no aumenta las concentraciones en la sangre de LDL (lipoproteínas de baja densidad) coloquialmente conocido como colesterol “malo” (Gillman et al., 2014).

La presencia de ácidos palmitoleico y lignocérico representan una fracción menor al 1% pero, en comparación con otros aceites, los aceites de naranja y mandarina tienen mayor concentración como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición (%) de ácidos grasos de aceite de semillas de naranja y mandarina

	Ácidos grasos saturados				Ácidos grasos insaturados			
	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido lignocérico (C24:0)	Ácido palmitoleico (C16:1)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido linolénico (C18:3)	Ácido nervónico (C24:1)
Mandarina	29,19	4,80	0,21	0,26	19,29	42,87	3,28	0,11
Naranja	28,15	5,92	0,23	0,34	22,94	38,18	4,24	-
Mandarina*	23,34	5,26	0,21	0,56	27,78	38,89	3,34	-
Naranja*	26,42	5,20	0,23	0,40	23,04	40,19	3,92	-
Girasol**	6,35	3,92	0,26	0,07	20,91	67,58	0,17	-
Oliva**	11,26	2,79	0,17	0,88	74,52	9,82	0,51	-
Maíz**	11,88	2,10	0,14	0,13	27,23	57,74	0,64	-
Palma**	42,31	4,27	0,05	0,17	40,90	10,70	0,28	-

*Valores porcentuales de la investigación de Malacrida et al., (2012).

**Valores porcentuales de varios aceites vegetales de la investigación de (Giakoumis, 2018).

Parámetros fisicoquímicos

Al comparar la densidad del aceite de semillas de mandarina y naranja (tabla 3), la densidad del aceite de mandarina fue ligeramente mayor en relación al de naranja, debido a que la cantidad de masa por volumen de sustancia es mayor. Esta propiedad está relacionada directamente con la composición lipídica, el aceite de mandarina contiene 1,04% más de ácido palmítico que el aceite de semillas de naranja (tabla 2) además de una mayor viscosidad (figura 1). Anwar et al. (2008), en su estudio de aceites de cítricos determinó los valores de densidad del aceite de semillas de mandarina (0,927 g/ml) y naranja (0,920 g/ml) de Pakistán los cuales son similares a los de esta investigación. Así mismo, los resultados obtenidos son próximos a otros aceites vegetales como girasol (0.9169 g/ml) y maíz (0.9167 g/ml) (Esteban, Riba, Baquero, Rius, & Puig, 2012).

En el índice de refracción no se observaron diferencias significativas entre los aceites de naranja y mandarina, los valores obtenidos fueron similares a los a los documentados en la literatura (mandarina :1,4672, naranja: 1,4684) (El-Adawy, El-Bedawy, Rahma, & Gafar, 1999). El índice de refracción es un parámetro usado para evaluar la pureza y el proceso de hidrogenación de los aceites. Normas como el CODEX establece rangos de aceptabilidad para aceites tradicionales como maíz (1.465-1.468), girasol (1.461- 1.468) y palma (1.454- 1.456). Sin embargo, para el aceite de semillas mandarina y naranja no existe información pero se puede presumir que tienen un grado de pureza alto (Anwar et al., 2008; FAO, 2017).

En la tabla 3 se presentan las coordenadas del modelo CIELAB, los puntos **a** y **b** representan la desviación del punto acromático, de tal manera que $a^* > 0$ es color rojo, $a^* < 0$ verde, $b^* > 0$ amarillo y $b^* < 0$ azul. Para los aceites de semillas de mandarina y naranja los puntos de las coordenadas se ubican en el segundo cuadrante indicando los colores amarillo y verde, con una mayor tendencia a tonalidades amarillas. Según Helmy, (1990) determinó para el aceite de mandarina una $a^*= 14$ mientras que para la naranja $a^*=10$, esta

variación se debe a la composición química de las semillas ya que influye en el color del aceite (Anwar et al., 2008). En el modelo CIELAB la cromaticidad es un factor importante ya que indica la saturación del color (Dehesa, Rosales, Gallegos, Souverville, & Hernández, 2015). El aceite de naranja ($10,07 \pm 1,04$) obtuvo un mayor valor de cromaticidad respecto al aceite de mandarina ($8,70 \pm 1,10$), esto significa que el aceite de naranja presentó una coloración amarilla más intensa.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de cítricos

Parámetros		Mandarina	Naranja
Densidad [g/ml]		$0,9166 \pm 0,0002$ a	$0,9153 \pm 0,0001$ b
Índice de refracción (20°C)		$1,4645 \pm 0,0007$ a	$1,4640 \pm 0,0001$ a
Color	a*	$-3,8 \pm 0,46$ a	$-3,87 \pm 0,49$ a
	b*	$9,07 \pm 1,12$ b	$10,50 \pm 1,21$ b

Los valores corresponden a la media \pm la desviación estándar.

Letras minúsculas (a, b) diferentes indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre el aceite de mandarina y naranja.

Propiedades reológicas

Viscosidad

En la figura 1 se observa que el aceite de mandarina presentó mayor viscosidad absoluta, esta tendencia se cumple a todas las temperaturas. Del análisis estadístico se observan diferencias significativas a las diferentes temperaturas (figura 1).

La viscosidad de los aceites vegetales disminuye con el aumento de la temperatura. Esto se debe a un mayor movimiento térmico entre las moléculas, que reduce las fuerzas intermoleculares, facilita el flujo entre ellas y reduce la viscosidad (Hasan, Ghannam, & Esmail, 2010; Santos et al., 2005). Considerando esto en la figura 1 se evidencia la disminución de la viscosidad respecto a la temperatura para los dos aceites vegetales. Además, la

viscosidad está relacionada con el peso molecular de los triglicéridos y las insaturaciones, mientras mayor tamaño tenga la molécula de triglicérido mayor será la viscosidad, además que las insaturaciones disminuyen este valor (Esteban et al., 2012). Al comparar la viscosidad a 35 °C del aceite de semillas de naranja (19,25 mPa.s) y mandarina (30,03 mPa.s) con otros aceites que han sido reportados en literatura como el aceite de oliva (46,29 mPa.s), girasol (41,55 mPa.s), canola (42,49 mPa.s) y maiz (37,92 mPa.s) a 35 °C (Fasina & Colley, 2008). Indica que los aceites de cítricos tienen menor viscosidad El peso molecular de los triglicéridos depende de la cadena del ácido graso (Esteban et al., 2012; Malacrida et al., 2012). Desde esta perspectiva, el aceite de mandarina presenta una viscosidad elevada relacionada con un mayor contenido de ácidos grasos de elevado peso molecular (ácido linolénico) (tabla 2).

Conocer la viscosidad es importante para la industria de combustibles porque afecta a la pulverización en el motor y el flujo en el sistema del combustible, ya que una viscosidad elevada generara una menor pulverización del combustible al motor (Esteban et al., 2012). Para procesos de ingeniería en alimentos se requiere la viscosidad para dimensionar tuberías de manejo del aceite en frio o caliente así como para la selección de bombas (Fasina & Colley, 2008).

La energía de activación (E_a) para la naranja fue de 42,92 KJ/gmol.K mientras que para la mandarina es de 34,68 KJ/gmol.K estos valores indican que el aceite de semillas de naranja requiere mayor energía para ser transportado (Alvarado, 2014). Una E_a elevada indica que la viscosidad tiene mayor sensibilidad a la temperatura (Corzo, 2008). Por lo que si se requiere que la energía de activación disminuya dependerá del aumento de la temperatura (Alvarado, 2014). El factor pre-exponencial A indica la frecuencia de las colisiones que para el caso del aceite de semillas de mandarina fue 25084,36 mPa.s y para la naranja de 839028,54 mPa.s (Gonzáles, Matínez, García, Cantos, & Revilla, 2018).

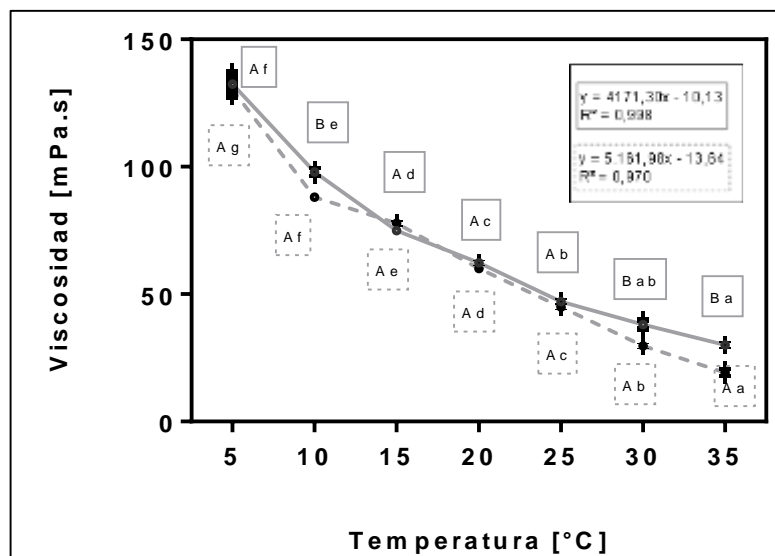


Figura 1. Efecto de la temperatura en la viscosidad del aceite vegetal de mandarina y naranja. La línea sólida (—●—) representa al aceite de mandarina, la línea entrecortada (-•-) al aceite de naranja. Las letras mayúsculas (A, B) indican para cada temperatura, diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre el aceite de mandarina y naranja. Las letras minúsculas (a, b, c, d, e, f, g) indican para cada aceite, diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre las temperaturas.

Comportamiento reológico

En ingeniería alimentaria es importante predecir el comportamiento de fluidos, por ello se caracterizó los aceites de mandarina y naranja a diferentes temperaturas y velocidades de cizalla. En la figura 2 se indican que los aceites de mandarina y naranja siguen un comportamiento newtoniano, ya que la relación del esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación es lineal esto se debe a las moléculas de cadena larga que componen al aceite (Conceição et al., 2005; Kim, Kim, Lee, Yoo, & Lee, 2010). Los aceites al ser sometidos a un esfuerzo de cizallamiento no se deforman elásticamente sino que tienden a fluir (Alvarado, 2014). Este parámetro reológico es importante para solucionar problemas en cambios fisicoquímicos del control de calidad, evaluación de

textura y diseños de procesos en la industria cosmética, farmacéutica y de combustibles (Alvarado, 2014; Santos et al., 2005).

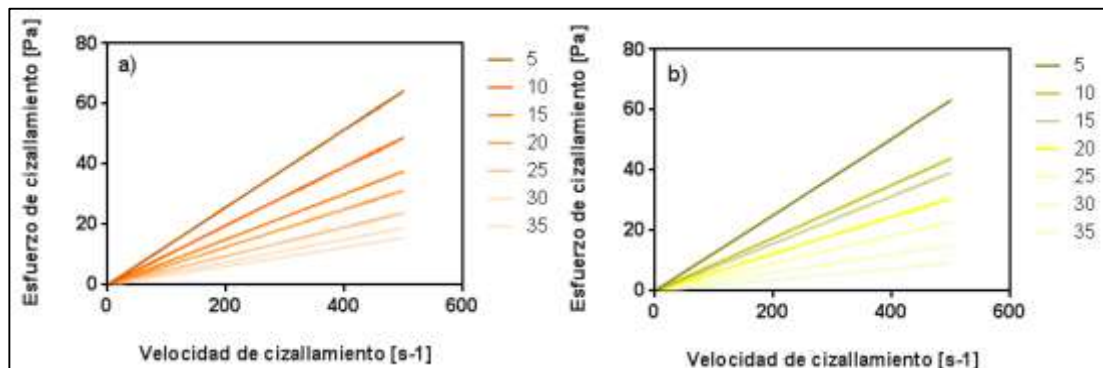


Figura 2. Reogramas del aceite vegetal de mandarina (a) y naranja (b) a diferente velocidad de cizalla y diferentes temperaturas (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 °C).

Propiedades energéticas

El calor de combustión del aceite vegetal o la energía liberada, se obtiene de la combustión completa de una sustancia en presencia de oxígeno (Babrauskas, 2006). En las muestras analizadas no se obtuvieron diferencias significativas (tabla 4). La capacidad calorífica que se obtuvo en el aceite de semillas de mandarina (39,30 MJ/kg) y naranja (39,17 MJ/kg) son similares a otros aceites como de canola (41,45 MJ/kg), soya (40,98 MJ/kg), oliva (39,31 MJ/kg) y palma (42,99 MJ/kg) (Rincón & Martínez, 2009). Esta propiedad energética se usa para evaluar al aceite como combustible, además se utiliza para el control de calidad, selección y diseño de equipos, transporte y almacenamiento (Fasina & Colley, 2008).

La oxidación de los aceites puede ser estudiada por calorimetría diferencial de barrido obteniendo tres fases: iniciación, propagación y terminación (Chiavaro, 2015). En esta investigación se determinó el termograma de la fase de iniciación como se observa en la tabla 4. Se observó que la fase de iniciación empieza con un pico exotérmico a partir de 181,96 °C y 188,89°C para el aceite de mandarina y naranja, respectivamente (tabla 4). La literatura explica que este fenómeno se debe a radicales libres que aparecen y atacan al enlace C-H de los ácidos grasos. Por lo tanto, la oxidación de aceites

vegetales depende de la presencia de dobles enlaces, es decir, cuanto más ácidos grasos poliinsaturados contenga el aceite, mayor es su predisposición a autooxidarse (Baylon, Stauffer, & Delémont, 2008; Tuman, Chamberlain, Scholsky, & Soucek, 1996). Al comparar el valor de la entalpía entre el aceite de semillas de mandarina y naranja resultó que existe diferencias significativas, lo cual indica que el aceite de mandarina liberó mayor energía que el de naranja debido a la diferencia de concentración de ácidos grasos.

En literatura no se han encontrado resultados asociados a la calorimetría diferencial de barrido de los aceites de semillas de mandarina y naranja, pero pueden ser comparados con otros aceites vegetales como: cártamo, maíz y linaza que tienen un rango de temperatura para el estado inicial de oxidación que va de 150 a 250 °C de tal manera que los picos del aceite de semillas de mandarina y naranja se encuentran acorde a esta información (Baylon et al., 2008). Para evaluar la estabilidad oxidativa es importante conocer la temperatura de inicio del proceso de degradación y la energía liberada ya que puede afectar características sensoriales y energéticas en procesos industriales (Saldana & Martinez, 2013).

Tabla 4. Propiedades energéticas del aceite de semillas de mandarina y naranja

PARÁMETROS	MANDARINA	NARANJA
Capacidad Calorífica [MJ/kg]	39,31 ± 0,64 a	39,18 ± 0,36 a
Entalpía de oxidación [mJ]	107,92 ± 13,69 a	84,85 ± 4,40 b
Pico de oxidación [°C]	217,07 ± 2,83 a	220,90 ± 1,13 a
Punto de inicio de oxidación [°C]	181,96 ± 5,31 a	188,89 ± 0,42 a
Punto final de oxidación [°C]	250,28 ± 3,21 a	254,62 ± 0,66 a

Los valores corresponden a la media ± la desviación estándar.

Letras minúsculas (a, b) diferentes indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre el aceite de mandarina y naranja.

Espectroscopia UV-Visible

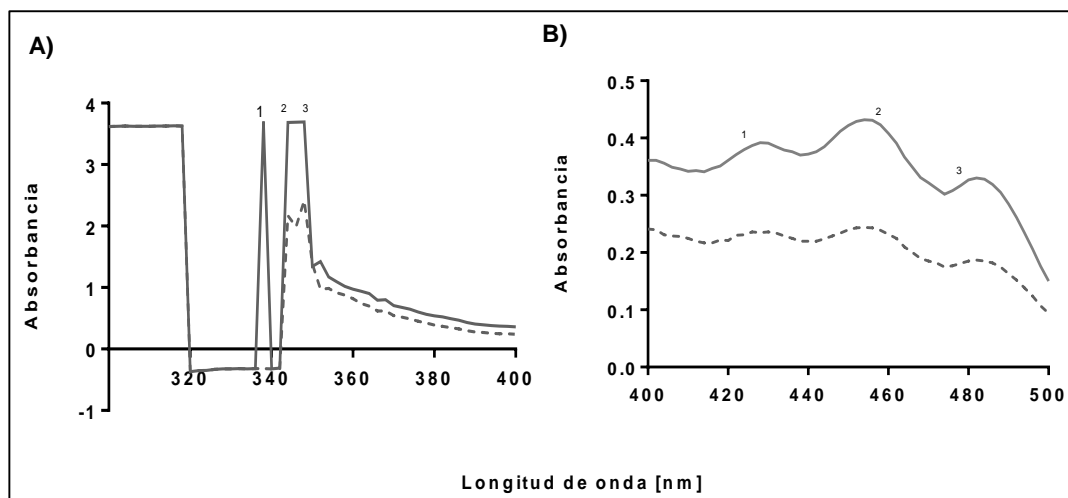


Figura 3. Espectro de absorción del aceite de semillas de mandarina y naranja. La línea sólida (—) representa al aceite de mandarina, la línea entrecortada (-•-) al aceite de naranja. A) Espectro a longitud de onda de 300 a 400 nm, los números 1, 2, 3 indican la absorbancia máxima del pico 338, 344 y 348 nm respectivamente. B) Espectro a longitud de onda de 400 a 500 nm, los números 1, 2, 3 indican la absorbancia máxima del pico 428, 454 y 482 nm respectivamente

En el espectro UV-Vis se observó picos a partir de 300 a 500 nm. El aceite de mandarina y naranja al ser una mezcla de compuestos (ácidos grasos, tocoferoles y fitoesteroles) no es posible observar picos definidos ya que no corresponden a un elemento puro (Danbature, Yirankinyuki, Magaji, & Mela, 2015). En este sentido las bandas aparecerán en rangos cercanos a los reportados por bibliografía de compuestos puros (García et al., 2014).

Los aceites vegetales están compuestos en mayor proporción por ácidos grasos los mismos que tienen absorbancias máximas en el rango de 200 a 275 nm (Mackay, Shiu, Ma, & Lee, 2006). En relación con la primera señal de la figura 3A se conoce que a la longitud de onda de 210 a 330 nm absorben los fenoles, en el caso del aceite de mandarina y naranja se observa un pico que va de 300 a 320 nm el cual podría corresponder a compuestos polifenólicos que son comunes en aceites vegetales (Alves et al., 2018; Maier, Schieber, Kammerer, & Carle, 2009).

En el rango de 330 a 350 nm aparecen 3 picos, según Alves et al., (2018) esta señal se puede relacionar con la presencia de tocoferoles con una absorbancia máxima a 325 nm, mientras que Lee, Weon, Yun, Eom, & Ma, (2015) encontraron que en esta longitud de onda se encuentran fitoesteroles como el campesterol y stigmasterol. Los tocoferoles o vitamina E (α -, β -, γ -, δ - tocoferol y tocotrienoles) actúan como antioxidantes atrapando radicales libres con lo cual protege a las células del estrés oxidativo (Feng et al., 2010). Mientras que los fitoesteroles es un compuesto que al ser consumido disminuye la absorción intestinal del colesterol además de tener actividad antiangiogénica (Lee, Weon, Yun, Eom, & Ma, 2015; Navas, 2009).

La absorbancia está relacionada directamente con la concentración y al analizar el espectro resultó que los compuestos que tuvieron mayor absorbancia se encuentran a estas longitudes como se observa en la figura 3A se cree que los fitoesteroles y tocoferoles son uno de los compuestos mayoritarios en el aceite de naranja y mandarina, siendo esta última la de mayor concentración. En una investigación realizada en Nigeria se encontró que las semillas de naranja contenían mayor cantidad de fitoesteroles lo cual difiere con los datos experimentales de las variedades ecuatorianas debido a diferencias en las condiciones climáticas y del suelo de cultivo (Adeyeye & Adesina, 2015).

La última región va desde 400 a 500 nm y presentó 3 picos los mismo que se encuentran en la región visible del espectro (figura 3B), la absorción en esta región es característica de compuestos carotenoides con un espectro en forma de 3 picos seguidos (Zang, Sommerburg, & Kuijk, 1997). Varios autores indican que en esta región puede encontrarse α -caroteno, β -caroteno, luteína, zeaxantina, licopeno, neoxantina (Domenici et al., 2014; Antonio J. Meléndez, Britton, Vicario, & Heredia, 2007; Sricharoen, Limchoowong, Techawongstien, & Chanthai, 2016). Al comparar la concentración por medio de la absorbancia de los pigmentos carotenoides, el aceite de semillas de mandarina contiene mayor cantidad de estos compuestos lo que coincide con bibliografía (Helmy, 1990). El espectro presentado por Helmy, (1990) del aceite de semillas de naranja y mandarina coincide con la forma y con el rango de absorción en la

región de los pigmentos carotenoides. En aceites de palma y girasol el 90% corresponde a compuestos carotenoides que dan el color amarillo (Hernández, Aldana, & Rodríguez, 2011). Estos compuestos tienen importancia en la salud humana ya que actúan como antioxidante, para la potenciación del sistema inmune y la fotoprotección de tejidos, como el epitelial y el ocular (Beltrán, Estévez, Cuadrado, Jiménez, & Olmedilla Alonso, 2012).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La extracción por prensado en frío fue efectiva para obtener aceite de las semillas de mandarina (*Citrus reticulata*) y naranja (*Citrus reticulata*) con un rendimiento de 10,98% y 23,49% en peso, respectivamente.

El aceite de semillas de mandarina presentó un mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados que el de naranja. El ácido linoleico fue el predominante en los dos aceites. La concentración de ácido linolénico (omega 3) fue mayor en relación a los aceites de girasol, maíz y oliva. Además, en el aceite de semillas de mandarina se encontró 0,11% de ácido nervónico.

La densidad del aceite de mandarina fue mayor que la del aceite de naranja y en ambos casos, la viscosidad disminuyó conforme se incrementa la temperatura. Ambos aceites son susceptibles de oxidación a temperaturas superiores a 181,96 °C.

5.2. Recomendaciones

Realizar un ensayo de calorimetría diferencial de barrido a temperaturas bajo cero para evaluar otras transiciones térmicas en los aceites.

Realizar una caracterización analítica para identificar y cuantificar tocoferoles y fitoesteroles.

Bibliografía

- Adeyeye, E. I., & Adesina, A. J. (2015). Citrus seeds oils as sources of quality edible oils. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(5), 537–554. Retrieved from [https://www.ijcmas.com/vol-4-5/Emmanuel Ilesanmi Adeyeye and Adeolu Jonathan Adesina.pdf](https://www.ijcmas.com/vol-4-5/Emmanuel%20Ilesanmi%20Adeyeye%20and%20Adeolu%20Jonathan%20Adesina.pdf)
- Alsina, E., Macri, E. V., Zago, V., Schreier, L., & Friedman, S. M. (2015). Aceite de girasol alto oleico: Hacia la construcción de una grasa saludable. *Actualización En Nutrición*, 16(16), 8. Retrieved from http://www.revistasan.org.ar/pdf_files/trabajos/vol_16/num_4/RSAN_16_4_114.pdf
- Alvarado, J. de D. (2014). *Propiedades termodinámicas relacionadas con el agua constitutiva de alimentos*. Grafitext. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/302119863_Principios_de_Ingenieria_Aplicados_en_Alimentos_2da_ed
- Alves, F. C. G. B. S., Coqueiro, A., Marçó, P. H., & Valderrama, P. (2018). Evaluation of olive oils from the Mediterranean region by UV–Vis spectroscopy and Independent Component Analysis. *Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2018.01.126>
- Anwar, F., Naseer, R., Bhangar, M. I., Ashraf, S., Talpur, F. N., & Aladedunye, F. A. (2008). Physico-Chemical Characteristics of Citrus Seeds and Seed Oils from Pakistan. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(4), 321–330. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1204-3>
- Babrauskas, V. (2006). Effective heat of combustion for flaming combustion of conifers. *Canadian Journal of Forest Research*, 36(3), 659–663. <https://doi.org/10.1139/x05-253>
- Basilio, J. (2009). *Determinación de la calidad de compuestos orgánicos en residuos de naranja*. Sinaloa. Retrieved from [https://www.cofupro.org.mx/cofupro/images/contenidoweb/indice/Publicaciones-Sinaloa/Paquetes-tecnologicos-2008-2009/Residuos de naranja.pdf](https://www.cofupro.org.mx/cofupro/images/contenidoweb/indice/Publicaciones-Sinaloa/Paquetes-tecnologicos-2008-2009/Residuos%20de%20naranja.pdf)

- Baylon, A., Stauffer, É., & Delémont, O. (2008). Evaluation of the Self-Heating Tendency of Vegetable Oils by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Forensic Sciences*, 53(6), 1334–1343. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00871.x>
- Beltrán, B., Estévez, R., Cuadrado, C., Jiménez, S., & Olmedilla Alonso, B. (2012). Base de datos de carotenoides para valoración de la ingesta dietética de carotenos, xantofilas y de vitamina A; utilización en un estudio comparativo del estado nutricional en vitamina A de adultos jóvenes. *Nutr Hosp*, 27(4), 1334–1343. <https://doi.org/10.3305/nh.2012.27.4.5886>
- Benjumea, P., Chaves, G., & Vargas, C. (2006). Efecto de la temperatura sobre la densidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diesel convencional. *Energética*, 0(36), 41–50. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/energetica/article/view/24078>
- Berwal, A., Dahiya, A., & Berwal, P. (2014). Production of Biodiesel from Karanja Oil. *Journal of Alternate Energy Sources and Technologies*, 5(2), 43–49. Retrieved from www.stmjournals.com
- Blomhoff, H., Smeland, E., Erikstein, Rasmussen, A., Skrede, B., Skjøsberg, C., & Blomhoff, R. (1992). Vitamin A is a key regulator for cell growth, cytokine production, and differentiation in normal B cells. *The Journal of Biological Chemistry*. Retrieved from <http://www.jbc.org/content/267/33/23988.short>
- Campo, M., Cuesta, O., & Márquez, I. (2015). *Introducción a la caracterización estructural de flavonoides*. Machala: Ecuador. Retrieved from <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/6845>
- Chávez, D. (2017). *Obtención de limoneno a partir del aceite esencial de naranja mediante destilación*. Universidad Central del Ecuador. Retrieved from <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/10985/1/T-UCE-0017-0024-2017.pdf>
- Chiavaro, E. (2015). *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*. Taylor & Francis Group.

- Chimarro, V. (2015). *Diseño de una planta piloto para la elaboración de productos cítricos en la parroquia el Paraíso del cantón las Lajas*. Universidad Técnica de Machala. Retrieved from <http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/2864/1/CD000001-TRABAJO COMPLETO-pdf>
- Compton, D. L., Evans, K. O., & Appell, M. (2016). Experimental and theoretical study of the influence of water on hydrolyzed product formation during the feruloylation of vegetable oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(9), 3022–3029. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8145>
- Conceição, M., Candeia, R., Dantas, H., Soledade, L., Fernandes, V., & Souza, A. (2005). Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. <https://doi.org/10.1021/EF050016G>
- Corzo, M. (2008). Estudio reológico del proceso de elaboración de aceite de maíz. *SABER*, 20(3), 329–333. Retrieved from <http://www.ojs.udo.edu.ve/index.php/saber/article/view/150/81>
- Danbature, W. L., Yirankinyuki, F. F., Magaji, B., & Mela, Y. (2015). EFFECT OF SEED STORAGE ON THE PHYSICO – CHEMICAL PROPERTIES OF ITS OIL (*Adansonia digitata*). *International Interdisciplinary Journal of Scientific Research*, 2(1). Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Wilson_Danbature/publication/273384529_Effect_of_Seed_Storage_on_the_Physico-chemical_Properties_of_its_Oil_Adansonia_digitata/links/55001e900cf260c99e8f4bb8/Effect-of-Seed-Storage-on-the-Physico-chemical-Properties-of-its-Oil-Adansonia-digitata.pdf
- Dehesa, M., Rosales, A. J., Gallegos, F. J., Souverville, S., & Hernández, I. V. (2015). Implementación del modelo Retinex aplicado al procesamiento de imágenes subacuáticas para mejorar su contenido cromático. *Research in Computing Science*, 91, 9. Retrieved from [http://www.rcs.cic.ipn.mx/2015_91/Implementacion del modelo Retinex aplicado al procesamiento de imagenes subacuaticas.pdf](http://www.rcs.cic.ipn.mx/2015_91/Implementacion%20del%20modelo%20Retinex%20aplicado%20al%20procesamiento%20de%20imagenes%20subacuaticas.pdf)

- Diamante, L. M., & Lan, T. (2014). Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64.5 to 4835 s⁻¹. *Journal of Food Processing*, 2014, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/234583>
- Domenici, V., Ancora, D., Cifelli, M., Serani, A., Veracini, C. A., & Zandomenighi, M. (2014). Extraction of Pigment Information from Near-UV Vis Absorption Spectra of Extra Virgin Olive Oils. <https://doi.org/10.1021/jf503818k>
- Dong, J., Yang, Y., Wang, X., & Zhang, H. (2015). Fatty acid profiles of 20 species of monofloral bee pollen from China. *Journal of Apicultural Research*, 54(5), 503–511. <https://doi.org/10.1080/00218839.2016.1173427>
- Durán, S., Torres, J., & Catalán, J. S. (2015). Aceites vegetales de uso frecuente en Sudamérica: características y propiedades. *Nutr Hosp. Nutr Hosp*, 3232(1), 11–1911. <https://doi.org/10.3305/nh.2015.32.1.8874>
- El-Adawy, T. A., El-Bedawy, A. A., Rahma, E. H., & Gafar, A. M. (1999). Properties of some citrus seeds. Part 3. Evaluation as a new source of protein and oil. *Nahrung/Food*, 43(6), 385–391. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3803\(19991201\)43:6<385::AID-FOOD385>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3803(19991201)43:6<385::AID-FOOD385>3.0.CO;2-V)
- Esteban, B., Riba, J.-R., Baquero, G., Rius, A., & Puig, R. (2012). Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 42, 164–171. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.03.007>
- Fabara, J. J., & Zambrano, K. D. (2016). *Evaluación de la actividad antiinflamatoria del aceite de Moringa Oleífera en ratones de laboratorio*. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ciencias Químicas. Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/17942/1/BCIEQ-T-0159>
Fabara Vera Jonathan Jefferson Zambrano Jumbo Kevin Darwin.pdf
- FAO. (2017). *NORMA PARA ACEITES VEGETALES ESPECIFICADOS*

CODEX STAN 210-1999. Retrieved from http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCODEX%2B210-1999%252FCXS_210s.pdf

Fasina, O. O., & Colley, Z. (2008). Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C. *International Journal of Food Properties*, 11(4), 738–746. <https://doi.org/10.1080/10942910701586273>

Feng, Z., Liu, Z., Li, X., Jia, H., Sun, L., Tian, C., ... Liu, J. (2010). α -Tocopherol is an effective Phase II enzyme inducer: protective effects on acrolein-induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in human retinal pigment epithelial cells. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 21(12), 1222–1231. <https://doi.org/10.1016/J.JNUTBIO.2009.10.010>

Fernández, L. (2017). *Regulation of coenzyme Q biosynthesis through nutritional and pharmacological interventions*. Universidad de Córdoba. Retrieved from <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=114178>

Galarza, R. (2012). *Estudio de las mandarinas del Ecuador y su aplicación en la gastronomía*. Universidad Tecnológica Equinoccial. Retrieved from http://repositorio.ute.edu.ec/bitstream/123456789/11778/1/50929_1.pdf

García, J., Ocaranza, E., Rojas, M., Muñoz, J. ., Ramírez, J., & Martínez, A. . (2014). Jatropha curcas L. oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts for biofuel production. *Fuel*, 135, 380–386. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.07.006>

García, M., & Villavicencio, C. (2014). *Evaluación postcosecha de naranjas (Citrus sinensis L.) almacenadas a temperaturas ambiente y de refrigeración aplicando agentes de recubrimiento*. Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí. Retrieved from http://repositorio.espam.edu.ec/bitstream/42000/433/1/TESIS_MOLINA-MONTESDEOCA.pdf

- Geller, D. P., & Goodrum, J. W. (2000). Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(2), 111–114. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0018-4>
- Giakoumis, E. G. (2018). Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy*, 126, 403–419. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.03.057>
- Gillman, J. D., Tetlow, A., Hagely, K., Boersma, J. G., Cardinal, A., Rajcan, I., & Bilyeu, K. (2014). Identification of the molecular genetic basis of the low palmitic acid seed oil trait in soybean mutant line RG3 and association analysis of molecular markers with elevated seed stearic acid and reduced seed palmitic acid. *Molecular Breeding*, 34(2), 447–455. <https://doi.org/10.1007/s11032-014-0046-y>
- González, O., Matínez, F., García, E., Cantos, M. Á., & Revilla, J. (2018). Revista cubana de química. *Revista Cubana de Química*, 30(1), 27–44. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-54212018000100003&script=sci_arttext&tlng=en
- Goytia, M., Gallegos, C., & Núñez, C. (2011). Relación entre variables climáticas con la morfología y contenido de aceite de semillas de higuierilla (*Ricinus communis* L.) de chiapas. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y Del Ambiente*, 17(1), 41–48. <https://doi.org/10.5154/r.rchscfa.2010.08.048>
- Grasso, F. V. (2013). *Diseño del proceso: Pretratamiento enzimático para extracción de aceites vegetales en un extractor de columna*. Universidad Nacional de la Plata. Retrieved from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/26889/Documento_completo__.pdf?sequence=1
- Guerrero, P. Á. H. (2017, May 31). *Estudio de factibilidad para el procesamiento de aceite de girasol (*helianthus annuus*) en el cantón Urcuquí y su comercialización a nivel nacional*. Universidad Técnica del

Norte. Retrieved from
<http://repositorio.utn.edu.ec/handle/123456789/6847>

Guo, Y., Mietkiewska, E., Francis, T., Katavic, V., Brost, J. M., Giblin, M., ... Taylor, D. C. (2009). Increase in nervonic acid content in transformed yeast and transgenic plants by introduction of a *Lunaria annua* L. 3-ketoacyl-CoA synthase (KCS) gene. *Plant Molecular Biology*, 69(5), 565–575. <https://doi.org/10.1007/s11103-008-9439-9>

Gupta, M., Nath, R., Srivastava, N., Shanker, K., Kishor, K., & Bhargava, K. (1980). Anti-Inflammatory and antipyretic activities of β -sitosterol. *Planta Medica*, 39(06), 157–163. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1074919>

Guzmán, A. (2011). *Perfil lipídico y contenido de ácidos grasos trans en productos ecuatorianos de mayor consumo*. Pontificia Universidad Católica del Ecuador . Retrieved from <http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/3721/T-PUCE-3366.pdf?sequence=1>

Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.12.021>

Helmy, H. E. (1990). Studies on the pigments of some citrus, prune and cucurbit seed oils when processed with or without cottonseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(6), 376–380. <https://doi.org/10.1007/BF02539694>

Hernández, T. P., Aldana, M. I., & Rodríguez, L. I. (2011). Validación de un método para la determinación de β beta-caroteno en aceite de palma por HPLC con detector UV. *Alimentos Hoy*, 15(15), 32–39. Retrieved from <http://alimentos hoy.acta.org.co/index.php/hoy/article/view/95/89>

INIAP. (2012). *Clasificación Nacional de Actividades Económicas*. Retrieved from <http://aplicaciones2.ecuadorencifras.gob.ec/SIN/descargas/ciuu.pdf>

INIAP. (2017). Venta de semillas y plantas. Retrieved October 18, 2017, from http://www.iniap.gob.ec/nsite/index.php?option=com_content&view=artic

le&id=47&Itemid=47

- Jiménez, P., Masson, L., & Quitral, V. (2013). Composición química de semillas de chía, linaza y rosa mosqueta y su aporte en ácidos grasos omega-3. *Revista Chilena de Nutrición*, 40(2), 155–160. <https://doi.org/10.4067/S0717-75182013000200010>
- Juela, G. (2017). *Evaluación del efecto de ácidos grasos omega 3 sobre la tasa de fecundidad y fertilidad en ratones (Mus musculus) en tres ciclos reproductivos*. Universidad Nacional de Loja. Retrieved from [http://dspace.unl.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/18515/1/Gina Vanessa Juela Palta..pdf](http://dspace.unl.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/18515/1/Gina%20Vanessa%20Juela%20Palta..pdf)
- Kim, J., Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.-H., & Lee, S. (2010). Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chemistry*, 118(2), 398–402. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2009.05.011>
- Lao, C., Iglesias, M., & Rodríguez, R. (2006). Introducción a las técnicas analíticas aplicadas a la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos y elementos químicos presentes en el medio ambiente. *Instituto Geológico y Minero de Españ*, 58. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Roberto_Lorenzo_Pacheco/publication/263747238_Introduccion_a_las_tecnicas_analiticas_aplicadas_a_la_determinacion_cualitativa_y_cuantitativa_de_compuestos_y_elementos_quimicos_presentes_en_el_medio_ambiente/links/00463
- Lee, J., Weon, J. B., Yun, B.-R., Eom, M. R., & Ma, C. J. (2015). Simultaneous determination three phytosterol compounds, campesterol, stigmasterol and daucosterol in *Artemisia apiacea* by high performance liquid chromatography-diode array ultraviolet/visible detector. *Pharmacognosy Magazine*, 11(42), 297–303. <https://doi.org/10.4103/0973-1296.153082>
- Letawe, C., Boone, M., & Piérard, G. (1998). Digital image analysis of the effect of topically applied linoleic acid on acne microcomedones. *Clinical and Experimental Dermatology*, 23(2), 56–58. <https://doi.org/10.1046/j.1365->

2230.1998.00315.x

- Lohan, S. B., Icken, N., Teutloff, C., Saeidpour, S., Bittl, R., Lademann, J., ... Meinke, M. C. (2016). Investigation of cutaneous penetration properties of stearic acid loaded to dendritic core-multi-shell (CMS) nanocarriers. *International Journal of Pharmaceutics*, 501(1–2), 271–277. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2016.02.004>
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (2006). *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals* (Segunda). United States of America: Taylor & Francis Group.
- Maier, T., Schieber, A., Kammerer, D. R., & Carle, R. (2009). Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 112(3), 551–559. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2008.06.005>
- Malacrida, C. R., Kimura, M., & Neuza, J. (2012). Phytochemicals and Antioxidant Activity of Citrus Seed Oils. *Food Science and Technology Research*, 18(3), 399–404. <https://doi.org/10.3136/fstr.18.399>
- Márquez, M. (2005). *Combustión y quemadores* (Primera). España: Marcombo. Retrieved from <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=ROxTLERA7NsC&oi=fnd&pg=PA9&dq=%22poder+calorífico+es%22&ots=q1cC2pHNTr&sig=xqbvrSJEv4UVxqUjr6j0YTxQCPQ#v=onepage&q=%22poder calorífico es%22&f=false>
- Martínez, Y., Martínez, O., Córdova, J., Valdivié, M., & Estarrón, M. (1996). Fitoesteroles y escualeno como hipocolesterolémicos en cinco variedades de semillas de *Cucurbita maxima* y *Cucurbita moschata* (calabaza). *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 16(1), 72–81. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1028-47962011000100008
- Meléndez, A. J., Britton, G., Vicario, I. M., & Heredia, F. J. (2007). Relationship

between the colour and the chemical structure of carotenoid pigments. *Food Chemistry*, 101(3), 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2006.03.015>

Meléndez, A. J., Vicario, I., & Heredia, F. J. (2004). Importancia nutricional de los pigmentos carotenoides. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 54(2), 149–154. Retrieved from <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/26406>

Meza, E. (2017). *Extracción y evaluación del aceite esencial de las cáscaras de la naranja*. Universidad de Guayaquil. Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/20142/1/BCIEQ-T-0203>
Meza Ipanaqué Eduardo Ignacio.pdf

Ministerio de Agricultura y Ganadería. (2000). Censo y Encuestas. Retrieved January 23, 2018, from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/resultados-censo-provincial/file/592-reporte-de-resultados-del-censo-provincial-completo>

Ministerio de Agricultura y Ganadería. (2015). Boletines Agroeconómicos. Retrieved January 23, 2018, from <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/situacionales-de-cultivo-2016>

Montoya, L., Martínez, L., & Peralta, J. (2005). Analisis de variables estratégicas para la conformación de una cadena productiva de quinua en Colombia. *INNOVAR. Revista de Ciencias Administrativas y Sociales*, 15(25). Retrieved from <http://www.redalyc.org/html/818/81802508/>

Navas, P. B. (2009). Composición química del aceite virgen obtenido por extracción mecánica de algunas variedades de uva (*Vitis vinifera* L.) con énfasis en los componentes minoritarios. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 59(2), 214–219. Retrieved from http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0004-06222009000200015&script=sci_arttext

Ortiz, S. (2012). Fruto y semilla de Cucurbita moschata fuente de carotenoides y aceite con valor agregado. In *In: Congresso brasileiro de olericultura*

(Vol. 52, p. 18). Retrieved from http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev_6/PAL7.pdf

Paucar, L. M., Salvador, R., Guillén, J., Capa, J., & Moreno, C. (2015). Comparative study of physical-chemical features of sacha inchi oil (*Plukenetia volubilis* L.), olive oil (*Olea europaea*) and fish oil. *Scientia Agropecuaria*, 6(4), 279–290. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2015.04.05>

Ramírez, J. (2016). *Introducción a la Reología de los alimentos*. Cali: Reciteia. Retrieved from https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=IVCAQal_ePkC&oi=fnd&pg=PA5&dq=reología&ots=OM7oepmo0O&sig=95KhzSf1KwdRQQ42Q0jRrhfDT8w#v=onepage&q=reología&f=false

Ramos, F., Dayer, L. P., Mendoza, E. B., Saavedra, L. C., & Escudero, M. R. (2016). *Perfil de ácidos grasos de aceite de Sacha inchi (Plukenetia volubilis) en comparación con otros aceites vírgenes comestibles*. Universidad de San Martín de Porres. Retrieved from <http://www.repositorioacademico.usmp.edu.pe/bitstream/usmp/2176/1/101-108.pdf>

Rincón, S., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades de aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Revista Palmas*, 30(2), 11–24. Retrieved from <https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432/1432>

Rojas, J., Perea, A., & Stashenko, E. (2009). Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos. *Revista de La Facultad de Química Farmacéutica*, 16(1), 110–115. Retrieved from <http://www.scielo.org.co/pdf/vitae/v16n1/v16n1a13.pdf>

Saldana, M. D. A., & Martinez, S. I. (2013). Oxidative Stability of Fats and Oils Measured by Differential Scanning Calorimetry for Food and Industrial Applications. In *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential*

Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry. InTech. <https://doi.org/10.5772/54486>

Santos, J. C. O., Santos, I. M. G., & Souza, A. G. (2005). Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering*, 67(4), 401–405. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2004.05.007>

Savva, S. C., & Kafatos, A. (2016). Vegetable Oils: Dietary Importance. In *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 365–372). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00709-1>

Solagro. (2016). La Solución para el Agro - Mandarina. Retrieved October 18, 2017, from <http://www.solagro.com.ec/en/cultivos-2/item/mandarina.html>

Sricharoen, P., Limchoowong, N., Techawongstien, S., & Chanthai, S. (2016). A novel extraction method for β -carotene and other carotenoids in fruit juices using air-assisted, low-density solvent-based liquid–liquid microextraction and solidified floating organic droplets. *Food Chemistry*, 203, 386–393. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2016.02.093>

Stacey, A. (2014). *Estudio y análisis de la variedad de mandarina tipo común de Ecuador y propuesta gastronómica de autor*. Universidad Internacional del Ecuador. Retrieved from <http://repositorio.uide.edu.ec/bitstream/37000/411/1/T-UIDE-0390.pdf>

Tonon, R. V., Grosso, C. R. F., & Hubinger, M. D. (2011). Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44(1), 282–289. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2010.10.018>

Tuman, S. J., Chamberlain, D., Scholsky, K. M., & Soucek, M. D. (1996). Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalysts. *Progress in Organic Coatings*, 28(4), 251–258. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00605-2](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00605-2)

Vermaak, I., Kamatou, G. P. P., Komane-Mofokeng, B., Viljoen, A. M., & Beckett, K. (2011). African seed oils of commercial importance —

Cosmetic applications. *South African Journal of Botany*, 77(4), 920–933.
<https://doi.org/10.1016/J.SAJB.2011.07.003>

Vives, E., Colomina, M. J., Parreño, M., López, P., & Verdú, J. (2011). Efectividad de los ácidos grasos hiperoxigenados en la prevención de las úlceras vasculares: Una revisión sistemática. *Gerokomos*, 22(3), 122–125. <https://doi.org/10.4321/S1134-928X2011000300006>

Wee, J. S.-H., Chai, A. B., & Ho, J.-H. (2017). Fabrication of shape memory natural rubber using palmitic acid. *Journal of King Saud University - Science*, 29(4), 494–501. <https://doi.org/10.1016/J.JKSUS.2017.09.003>

Zang, L.-Y., Sommerburg, O., & Kuijk, F. J. G. . (1997). Absorbance Changes of Carotenoids in Different Solvents. *Free Radical Biology and Medicine*, 23(7), 1086–1089. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(97\)00138-X](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(97)00138-X)