



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

ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001 Acta: 02517 Hoja 01/01
LLAMADO: 1 23/05/2014
CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO COND.	NOTA	FIRMA
29513375	ORRABALIS, Camilo Javier	DNI: 29513375	2010 T	Aprobado	

RIBOTTA, Pablo Daniel - SEDRAN, Ulises - BARRIONUEVO, María Julia - LAMARQUE, Alicia - MAESTRI, Damián

Observaciones:

Córdoba, ____/____/____.

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

1 - 1 - 1
Inscriptos Ausentes Examinados Reprobados Aprobados
06/05/2014 09:10:23 (0-3) (4-10)

Libro/Acta: 0000102517 Hoja: 01/01

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



Aprovechamiento Integral de los Frutos de
Geoffroea decorticans (chañar), de la Región
Fitogeográfica de la Provincia de Formosa.

Autor: Lic. Orrabalis, Camilo Javier

Director: Dr. Carlos Alberto Guzmán

Mayo de 2014

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS FRUTOS DE
GEOFFROEA DECORTICANS (CHAÑAR), DE LA REGION
FITOGEOGRÁFICA DE LA PROVINCIA DE FORMOSA.**



Fuente: Frutos maduros de *Geoffroea decorticans*. Fotografía de Matías Calandri.

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

TEMA:

**APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS FRUTOS DE *GEOFFROEA
DECORTICANS* (CHAÑAR), DE LA REGION FITOGEOGRÁFICA DE
LA PROVINCIA DE FORMOSA.**

Lic. Orrabalis, Camilo Javier

Comisión Asesora:

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

Este trabajo de Tesis Doctoral se realizó en la

Universidad Nacional de Córdoba, en el

Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA),

dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba. Parte del Capítulo V, se desarrollo en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET).

Con el apoyo financiero del

Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONCyT), de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Formosa (SECyT-UNaF) y del Gobierno de la Provincia de de Formosa a través del Ministerio de Cultura y Educación.

Córdoba, Argentina

Mayo de 2014

INDICE GENERAL

Paginas Preliminares.....	00
Resumen.....	01

CAPITULO I

CONTEXTUALIZACION DEL TRABAJO DE TESIS. CARACTERIZACION DE LA REGION FITOGEOGRÁFICA. GENERALIDADES SOBRE EL CHAÑAR. PRESENTACION DEL PROBLEMA. OBJETIVOS. HIPOTESIS. MUESTREO. ACONDICIONAMIENTO DEL FRUTO.

Introducción.....	03
Fundamentos, objetivos y situación problemática.....	03
Caracterización general de la zona de muestreo.....	06
Características del chañar.....	10
Distribución geográfica del chañar.....	11
Producción, cosecha y almacenamiento de chañar.....	14
El chañar como alimento.....	15
Otros usos del chañar.....	17
Estudios científicos sobre sus frutos, cortezas y tallos.....	18
Materiales y Métodos.....	19
Toma de muestra.....	19
Tratamiento de las muestras.....	21
Condiciones de almacenamiento de las muestras.....	25

CAPITULO II

POMOLOGÍA DEL FRUTO. PROCEDIMIENTO DE FRACCIONAMIENTO. RENDIMIENTO EN HARINAS. EVALUACIÓN DE MACRO Y MICRONUTRIENTES EN LA HARINA INTEGRAL.

Introducción.....	26
Marco teórico.....	26
Materiales y métodos.....	27
Dimensiones pomologicas.....	27
Molienda.....	28

Análisis proximal de harinas.....	29
Análisis estadísticos.....	31
Resultados y discusión.....	31
Producción de frutos de chañar.....	31
Fenología del fruto.....	32
Dimensiones pomológicas.....	33
Caracterización general de las harinas obtenidas de frutos de chañar.....	39
Composición química proximal de la harina integral del fruto de chañar.....	49
Conclusión.....	54

CAPITULO III

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN A. ELABORACIÓN Y EVALUACION SENSORIAL DE ACEPTABILIDAD DE DULCES. CARACTERIZACIÓN Y POTENCIALIDADES DEL RESIDUO GENERADO.

Introducción.....	55
Marco teórico.....	55
Materiales y métodos.....	66
Tratamiento de la materia prima.....	66
Composición proximal de la harina.....	67
Cuantificación de glúcidos.....	67
Perfil de azúcares de la pulpa.....	69
Cuantificación de aminoácidos libres y totales en HFA y HAL.....	70
Propiedades funcionales.....	71
Elaboración de dulces derivados de la FA de chañar.....	72
Información nutricional.....	74
Resultados y discusión.....	75
Caracterización de la fracción A y HAL.....	75
Perfil de azucares.....	78
Minerales en la fracción A.....	79
Calidad proteica:.....	79
Elaboración de dulces.....	83
Obtención del extracto azucarado.....	83

Información nutricional de dulces de chañar.....	85
Estudio de vida útil.....	87
Aceptabilidad.....	88
Propiedades funcionales.....	91
Conclusión.....	93

CAPITULO IV

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SEMILLA Y FRACCIÓN D. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD PROTEICA. EXTRACCIÓN DEL ACEITE Y CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA.

Introducción.....	95
Marco teórico.....	95
Los aceites vegetales comestibles.....	96
Materiales y métodos.....	99
Caracterización de la proteína de semilla.....	98
Electroforesis.....	98
Extracción del aceite.....	99
Determinación de los parámetros fisicoquímicos.....	100
Determinación del perfil de ácido grasos por cromatografía gaseosa.....	102
Determinación de ácidos ciclopropenoides por ¹ H-RMN.....	103
Resultados y discusión.....	103
Composición proximal de la FB, FD y HS.....	104
Aminoácidos y calidad proteica de semillas.....	109
Extracción y caracterización del aceite.....	114
Conclusión.....	120

CAPITULO V

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN C. ELABORACION DE BIO-OIL.

Introducción.....	121
Marco teórico.....	121

Biomosas.....	121
Pirolisis.....	123
Materiales y métodos.....	125
Pirolisis de la fracción C.....	126
Caracterización del producto.....	126
Resultados y discusión.....	127
Propiedades de la materia prima (FC).....	127
Distribución de productos de pirólisis.....	128
Distribución elemental de los productos de conversión durante la pirolisis.....	131
Composición química del bio-oil.....	132
Composición química del tar.....	138
Composición de los gases de pirólisis.....	139
Composición elemental de bio-oil y tar.....	140
Propiedades fisicoquímicas del bio-oil y del tar.....	141
Conclusión.....	142

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....	143
Bibliografía.....	146

ANEXOS

Anexo de tablas.....	162
Anexo receta con harina de frutos de chañar.....	166

INDICE DE TABLA

- Tabla 1.** Referencia y posición de los árboles de chañar utilizado para el muestreo. **Pág. 20**
- Tabla 2.** Rendimiento en Kg de frutos por lotes, por árbol más valores medios y desvíos estándar. Ciclo de Fructificación 2011. **Pág. 32**
- Tabla 3.** Peso unitario (g) y análisis de la varianza de frutos de chañar de distintas procedencia. **Pág. 33**
- Tabla 4.** Peso en gramos de 10 frutos. Valores Medios, Min., Máx., y DS. **Pág. 35**
- Tabla 5.** Densidad aparente (g/cm³) de frutos de chañar. **Pág. 35**
- Tabla 6.** Medidas de las dimensiones físicas de los frutos de chañar (n = 25). **Pág. 36**
- Tabla 7.** Análisis de la varianza de las tres dimensiones tomadas a los frutos. **Pág. 38**
- Tabla 8.** Resumen general de parámetros físicos del fruto, carozo y semilla de chañar expresados en valores medios, desvíos estándar y rango. **Pág. 38**
- Tabla 9.** Participación porcentual de la semilla en el endocarpio de chañar. **Pág. 43**
- Tabla 10.** Relación porcentual de las fracciones A y B, valores medios, Min y Máx.(n=18). **Pág. 43**
- Tabla 11.** Frecuencias de los porcentajes de fracción A y B. **Pág. 45**
- Tabla 12.** Composición porcentual de las partes constituyentes del fruto de chañar. **Pág. 45**
- Tabla 13.** Rendimiento en harinas de las fracciones de los frutos de “chañar” (n = 3). **Pág. 47**
- Tabla 14.** Composición proximal de fruto entero de “chañar” (base seca). **Pág. 49**
- Tabla 15.** Composición proximal y minerales de harina del fruto entero de chañar (b.s) más valores medios y desvío estándar (n = 3). **Pág. 51**
- Tabla 16.** Ventas y consumo de productos orgánicos. **Pág. 61**
- Tabla 17.** Análisis sensorial de aceptabilidad de dulces A y B. **Pág. 173**
- Tabla 18.** Composición proximal de la pulpa de frutos de “chañar “. **Pág. 76**
- Tabla 19.** Contenido porcentual de azúcares simples en la harina de pulpa (FA). **Pág. 78**
- Tabla 20.** Contenido de minerales (mg/kg*) en la fracción pulposa de los frutos de chañar. **Pág. 79**
- Tabla 21.** Contenido de aminoácidos libres y totales en FA y HAL expresado en gramos de aminoácidos por cada 100 g de proteína¹, valores medios y desviaciones estándar. **Pág. 81**
- Tabla 22.** Score Químico en FA, HAL. **Pág. 82**
- Tabla 23.** Información nutricional de los productos A y B, comparados con homólogos expresados en valores medios y desvíos estándar (n=3). **Pág. 85**
- Tabla 24.** Aminoácidos libres en el extracto seco (% b.s.). **Pág. 87**
- Tabla 25.** Estabilidad física y química de los dulce A y B elaborados. **Pág. 88**
- Tabla 26.** Parámetros funcionales (CRA, CH, CAMO, CIC); en harinas de frutos de “chañar”. Valores medios y desviación estándar. (Base seca). **Pág. 92**
- Tabla 27.** Ácidos grasos de uso frecuentes y sus principales fuentes. **Pág. 96**
- Tabla 28.** Composición proximal de las fracciones B, D y semilla de frutos de “chañar”. **Pág. 104**

- Tabla 29.** Contenido de minerales (mg/kg*) en la semilla y fracción B de los frutos de chañar. **Pág. 107**
- Tabla 30.** Contenido de aminoácidos libres y totales en harina de semilla expresada en gramos de aminoácidos por cada 100 g de proteína¹, valores medios y desviaciones estándar. **Pág. 108**
- Tabla 31.** “Score” químico en harina de semillas de chañar. **Pág. 110**
- Tabla 32.** Parámetros físico-químicos del aceite crudo de semillas de chañar. **Pág. 115**
- Tabla 33.** Composición de ácidos grasos y porcentaje de insaturados y relación oleico/linoleico. **Pág. 117**
- Tabla 34.** Composición de la biomasa (% b.s) y de Poder Calorífico Superior (PCS). **Pág. 127**
- Tabla 35.** Rendimiento de los productos de la pirólisis (%). **Pág. 131**
- Tabla 36.** Balance elemental de los productos de pirólisis (%). **Pág. 131**
- Tabla 37.** Composición química de bio-oil y tar obtenido de la Fracción C (% b.s). **Pág. 132**
- Tabla 38.** Composición química por familia de compuestos del producto más importante (bio-oil). **Pág. 134**
- Tabla 39.** Composición química más poder calorífico superior (MJ/kg) de los gases de pirólisis. **Pág. 139**
- Tabla 40.** Composición elemental (%) más poder calorífico superior (MJ / kg) de bio-oil y tar. **Pág. 140**
- Tabla 41.** Propiedades fisicoquímicas del bio-oil. **Pág. 141**

INDICE DE GRÁFICOS

- Gráfico 1.** Evolución de los estudios realizados en *Geoffroea decorticans*. **Pág. 19**
- Gráfico 2.** Contenido promedio de humedad, según año y origen de muestreo. Comparadas con muestras de otras procedencias de Argentina. **Pág. 23**
- Gráfico 3.** Curva de deshidratación de frutos frescos de chañar de distintas procedencias. **Pág. 24**
- Gráfico 4.** Valores promedios de peso unitario de frutos de chañar de diferentes regiones. **Pág. 34**
- Gráfico 5.** Valores en centímetro de altura, ancho y espesor de frutos estabilizados de chañar. **Pág. 37**
- Gráfico 6.** Distribución porcentual de la fracción A y B respecto al fruto entero. **Pág. 44**
- Gráfico 7.** Variación en el contenido de macronutrientes en el fruto entero de chañar. **Pág. 50**
- Gráfico 8.** Relación en contenido de fibra bruta y fibra ácido detergente para harinas de fruto. **Pág. 53**
- Gráfico 9.** Principales países exportadores (A) e importadores (B) de mermeladas. **Pág. 58**
- Gráfico 10.** Evolución de las exportaciones de los principales productos orgánicos 2010-11. **Pág. 62**
- Gráfico 11.** Curva de Calibrado de la Glicemia enzimática con estándares de glucosa. **Pág. 68**
- Gráfico 12.** Contenido de glucosa libre en harinas de frutos de “chañar”. **Pág. 76**
- Gráfico 13.** Estandarización del reactivo de Fehling. **Pág. 77**
- Gráfico 14.** Rendimiento de extracto a diferentes temperatura y relación harina/agua. **Pág. 84**
- Gráfico 15.** Frecuencia de consumo de dulces homólogos a los elaborados con frutos de chañar. **Pág. 89**
- Gráfico 16.** Parámetros sensoriales evaluados en mermelada. **Pág. 90**
- Gráfico 17.** Parámetro sensorial de dulce B de la fracción pulposa de frutos de chañar. **Pág. 91**
- Gráfico 18.** Comparación de acidez libre (% oleico) con otros aceites crudos. **Pág. 117**

Gráfico 19. Crecimiento proyectado del consumo de combustible por tipo de biomasa. **Pág. 122**

Gráfico 20. Incremento en la respuesta a demandas de químicos y materiales, 2020-2050. **Pág. 123**

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. División política de Formosa y sus límites. **Pág. 7**

Figura 2. Ejemplares adulto de chañar. **Pág. 10**

Figura 3. Regiones forestales de la Republica Argentina. **Pág. 13**

Figura 4. Troja confeccionada con madera rústica. **Pág. 15**

Figura 5. Ejemplar de chañar florecido y visita de abejas. **Pág. 18**

Figura 6. Muestra colectada de árboles ubicados en el dpto. Patiño. **Pág. 21**

Figura 7. Variabilidad del grado de maduración de los frutos. **Pág. 25**

Figura 8. Equipo de acción mecánica para separar frutos de chañar en fracción A y B. **Pág. 29**

Figura 9. Fenología del fruto de chañar. **Pág. 32**

Figura 10. Variabilidad del tamaño del fruto de chañar. **Pág. 37**

Figura 11. Fotografía de frutos, endocarpio y semilla de *Geoffroea decorticans*. **Pág. 40**

Figura 12. Esquema de molienda de frutos secos de *Geoffroea decorticans*. **Pág. 41**

Figura 13. Separación de las fracciones A y B con molino de cuchillas. **Pág. 47**

Figura 14. Endocarpio de frutos de chañar infestados por *A. dispar*. **Pág. 48**

Figura 15. Imagen de *A. dispar* adulto. **Pág. 49**

Figura 16. Perfil de aminoácidos, producto de la hidrólisis ácida de la fracción A. **Pág. 70**

Figura 17. Preparación del extracto y concentrado del mismo. **Pág. 73**

Figura 18. Aspecto de los dulces elaborados con los frutos de chañar. **Pág. 83**

Figura 19. Cromatograma del perfil de aminoácidos producto de la hidrólisis ácida de la semilla. **Pág. 109**

Figura 20. Native-PAGE extracto proteico, pH=11. **Pág. 112**

Figura 21. SDS-PAGE de los extractos proteicos pH 3 a 11. **Pág. 112**

Figura 22. SDS-PAGE extracto proteico a pH 11. **Pág. 113**

Figura 23. SDS-PAGE con agente reductor de los extractos proteicos pH 3 a 11. **Pág. 113**

Figura 24. SDS-PAGE con agente reductor extracto proteico a pH 11. **Pág. 113**

Figura 25. Aceite seminal de chañar extraído por prensado. **Pág. 114**

Figura 26. Obtención de aceite crudo de semillas de frutos de *G. decorticans*. **Pág. 115**

Figura 27. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear en aceite de semilla de chañar. **Pág. 120**

Figura 28. Fracción B de los frutos de chañar, del cual se obtiene la fracción C. **Pág. 125**

Figura 29. Unidades y monómeros básicos de la lignina. Estructura. **Pág. 128**

Figura 30. Esquema de obtención de bio-oil del residuo leñoso de frutos de chañar. **Pág. 129**

Figura 31. Reactor de lecho fijo utilizado para la pirolisis. **Pág. 130**

LISTA DE ABREVIATURAS

- % AR:** porcentaje de azúcares reductores.
- μL:** Microlitro.
- μm:** Micrómetro.
- CA:** computo aminoacídico.
- CAA:** Código Alimentario Argentino.
- CAMO:** Capacidad de absorción de de molécula orgánica.
- Cat-10:** Muestra recolectada de la provincia de Catamarca, año 2010.
- Cba-10:** Muestra recolectada de la provincia de Córdoba, año 2010.
- CE:** Electroforesis capilar.
- C-Fsa-09:** Muestra recolectada de la región centro de la provincia de Formosa, año 2009.
- C-Fsa-10:** Muestra recolectada de la región centro de la provincia de Formosa, año 2010.
- CH:** Capacidad de hinchamiento.
- CIC:** Capacidad de intercambio catiónico.
- CRA:** Capacidad de retención de agua.
- CUT:** Carbohidratos utilizables totales.
- EQ:** Escore químico.
- FA:** Fracción A. Incluye mesocarpio y epicarpio del fruto.
- FAO:** Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- FB:** Fracción B. Incluye endocarpio y semilla.
- FC:** Fracción C. Formado por endocarpio.
- FD:** Fracción D. Incluye semillas y resto de endocarpio.
- FDI:** Fibra dietaría insoluble.
- FDS:** Fibra dietaría soluble.
- FDT:** Fibra dietaría total.
- HFA:** Harina de la fracción A.
- HFAL:** Harina de la fracción A previamente lavada con agua caliente (80°C).
- HFB:** Harina de la fracción B.
- HI:** Harina integral de frutos de chañar.
- HS:** Harina de semilla de frutos de chañar.
- M:** Molar.
- M±DE:** Promedio y desviación estándar.
- O-Fsa-09:** Muestra recolectada de la región oeste de la provincia de Formosa, año 2009.
- O-Fsa-10:** Muestra recolectada de la región oeste de la provincia de Formosa, año 2010.
- PCS:** Poder calorífico superior.

PER: Relación de eficiencia de proteína.

PUE: Peso unitario experimental.

UFC: Unidad formadora de colonias.

DEDICATORIA

A mi hijo Ignacio Javier que a pesar de no cumplir los siete años de vida me enseña cosas apasionantes de la vida y por estar lejos de él durante mi estadía en Córdoba.

Y a mi familia y mis amigos quienes hacen de mi vida un pasar feliz.

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas así como a los organismos e instituciones que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo. A todos los que hicieron que la educación sea pública y gratuita en Argentina.

A Dios, sin él, nada soy; a mis padres Ignacio Orrabalís y Amalia Britez por hacer de mi vida un andar feliz, por sus sabios consejos; a Yanina Martínez, a mis hermanos, sobrinos y familiares por el acompañamiento absoluto e incondicional que nunca dejaré de recordar con amor.

Al Doctor Carlos Guzmán, Director de Tesis, por confiar en mí, por su presta dirección y asesoramiento, por su excelente guía tanto personal como científica, por su revisión crítica y corrección de la Tesis, lo que representa un privilegio haber sido su alumno. Al Co-Director de Tesis, Doctor Edgardo Calandri quién en el año 2007 durante un curso en la Universidad Nacional de Formosa, valoró mi entusiasmo para el estudio del doctorado y me facilitó trabajar en la planta piloto ICTA de la UNC; por su importante colaboración en el diseño y desarrollo de las actividades experimentales, como también en la revisión crítica de los resultados y conclusiones arribadas.

Al Doctor Juan Carlos Oberti, por conformar parte de mi comisión asesora de tesis, por sus consejos, revisiones críticas y corrección de la Tesis. A la comisión asesora de Tesis, por haber dirigido este trabajo siempre de forma acertada, con gran profesionalismo y constante voluntad para ofrecer toda su experiencia y estímulo.

Al Mario Pavka, quién fue mi profesor de Química en la escuela secundaria y quién me enseñó a descubrir y querer la ciencia.

A los doctores Ulises Sedran y Melisa Bertero, quienes pusieron a mi disposición el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Argentina, y con quiénes realicé los ensayos de pirólisis y obtención de Bio-oil.

A los compañeros del laboratorio y de carrera: Lic. Horacio Gorostegui, Dr. Vicente Gianna, Lic. Natalia Cervilla, Lic. Romina Mufari y Lic. Raúl Mauro, con quienes realicé en la planta piloto los ensayos experimentales de tesis, además de compartir gratamente mi estadía en la ciudad de Córdoba, como también la participación en congresos, jornadas, y cursos de formación.

Al Doctor Carlos Monzón, de la Universidad Nacional de Formosa; Centro de Investigación Veterinaria de Formosa (CEDIVEF) por el apoyo incansable y aliento permanente para avanzar en la carrera.

A la Dra. María Angélica Perillo, por abrirme las puertas de vuestro Instituto, sin condicionamiento alguno, permitiéndome libremente desarrollar las actividades que requería mi proyecto.

A todos los profesores disertantes de los cursos de posgrado por compartir información útil en el campo científico-tecnológico, a todos mis colegas docentes del profesorado en química de la Universidad Nacional de Formosa por su incondicional apoyo, en especial al Ing. Rubiano quien me incentivo a seguir la carrera de investigación.

A todos los profesores que forman parte del Instituto de Ciencia y tecnología de los Alimentos y de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba, en especial al Dr. Abel López, al Dr. Carlos Coronel, al Lic. Emiliano Sottile, Dra. Diana Labuckas; Dra. Marcela Martínez, Dra. Cecilia Pensi, Dr. Pablo Ribotta, Ing. Pablo Ereñú, Santiago y Ricardo Lagier.

A la Ing. Alejandra Tita, Secretaría del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, por su labor gentil y amable a la hora de responder a todas y cada unas de las consultas.

Al todo el personal de la SECyT-UNaF, por su colaboración en la realización de mi trabajo.

A las familias: Báez-Benítez y Martínez, de la Localidad de Palo Santo; Santa Cruz-Orrabalís de Colonia Sol. Ismael Sánchez; Aranda de la Localidad

de Gral. Belgrano; Orrabalís-Carán, Localidad de Lote 8, todos ellos de la provincia de Formosa; Sánchez de la provincia de Catamarca; Clavero de la provincia de Córdoba; a todos un agradecimiento especial por haberme ayudado en la recolección de las muestras.

A mis amigos, Horacio Gorostegui, Fabián Pinos, Federico Bruza, Marina Clavero, Gabriel Puga con quienes aprendí a conocer y querer a la bella ciudad de Córdoba, amigos a los que siempre agradeceré por su cobijo, compañía y apoyo para superar una etapa dolorosa de mi vida por la pérdida física de mi hermano Elso.

Por último agradecer a la Universidad Nacional de Córdoba, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Universidad Nacional de Tucumán, Universidad Nacional de Formosa, Universidad Nacional de Corrientes, por ser parte de mi formación.

TRABAJOS PUBLICADOS:

- 1- Melisa Bertero; Horacio A. Gorostegui; Camilo J. Orrabalis; Carlos A. Guzmán; Edgardo L. Calandri; Ulises, Sedran. 2014. Title: Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. *The Science and Technology of Fuel and Energy* (Fuel) 116; 409–414.
- 2- Camilo J. Orrabalis; Romina, Y. Mufari; Horacio A. Gorostegui; Edgardo L. Calandri; Carlos A. Guzmán. 2013. Title: Chemical and nutritional characterization of fruits from *Geoffroea decorticans* tree (chañar) and their parts, from argentine subtropical forest. *Journal of Food Composition and Analysis*. In Review.
- 3- Camilo J. Orrabalis; Gorostegui, Horacio; Calandri, Edgardo; Guzmán, Carlos. 2013. Titulo: Caracterización química y evaluación sensorial de dulces novedosos elaborados con frutos de *Geoffroea decorticans*, Fabaceae. *Intertational Journal of experimental botany* (ϕITON). Aceptado Octubre 2013.
- 4- Camilo J. Orrabalis; Gorostegui, Horacio; Calandri, Edgardo; Guzmán, Carlos. 2013. Titulo: Parámetros funcionales y contenido de glucosa en harinas obtenidas de fruto maduro de “chañar” (*Geoffroea decorticans*) de la zona semiárida y árida de la provincia de Formosa. *Multequina* (CONICET). Vol. 22. ISSN 0327-9375; ISSN 1852-7329 on-line. Disponible en: <http://www.cricyt.edu.ar/multequina>.
- 5- Camilo J. Orrabalis; Gorostegui, Horacio; Calandri, Edgardo; Guzmán, Carlos. 2013. Titulo: Extracción y caracterización físico-química del aceite de semilla de “chañar” (*Geoffroea decorticans*) (Fabaceae) de la región central de la provincia de Formosa (Argentina). *Asociación Argentina de Grasas y Aceites* (ASAGA). Vol. 92. Disponible en: <http://www.asaga.org.ar>.
- 6- Camilo J. Orrabalis; Gorostegui, Horacio; Calandri, Edgardo; Guzmán, Carlos. 2013. Titulo: Obtención y Caracterización de harinas elaboradas a partir del fruto maduro de “chañar” (*Geoffroea decorticans*) de la zona centro-oeste de la provincia de Formosa. *Natura Neotropicalis*. 44 (1 y 2); 29-40.

RESUMEN

Geoffroea decorticans (Hook. et Arn.) conocido vulgarmente como chañar, es una leguminosa arbórea que crece naturalmente en los bosques argentinos y en especial en la Región del Gran Chaco, como también en países limítrofes.

El objetivo de esta tesis doctoral fue caracterizar cada unas de las fracciones que pueden obtenerse del fruto por trituración mecánica y desarrollar productos alimenticios (mermelada y dulce) y no alimenticios de interés industrial (bio-oil).

En el presente trabajo se logró desarrollar nuevos productos con tecnologías simples, y variables definidas de control de proceso.

Palabras claves: Frutos de chañar, pomología, proximal químico; aminoácidos, aceite; perfil de ácidos grasos; dulces; sensorial; bio-oil; carbón activado.

SUMMARY

Geoffroea decorticans (Hook. et Arn.) (Chañar) is a leguminous tree that grows naturally in the forests of Argentina and especially in the Gran Chaco region, as well as in neighboring countries.

The aim of this doctoral thesis was to characterize each fraction obtained from mechanical grinding of the fruit, and develop food products (jam and marmelade) and non-food products with industrial interest (bio-oil).

In this work, new products with simple technology were developed, employing defined variables in control of processes.

Key words: “Chañar” fruit, pomology, chemical proximate, amino acids profile, oil, fatty acids profile, jams, sensorial; bio-oil.

RESUMO

Geoffroea decorticans (Chañar) é uma leguminosa que cresce naturalmente nas florestas da Argentina e, especialmente, na região do Gran Chaco, bem como nos países vizinhos.

O objetivo desta tese de doutorado foi caracterizar cada uma das frações obtidas a partir do fruto moído e desenvolver produtos alimentares (doces) e industriais não alimentares (bio-óleo).

Neste trabalho foram desenvolvidos novos produtos com tecnologia simples, com variáveis de controle do processo definidas.

Palavras-chave: Frutas marizeiro, pomologia, composição química, aminoácidos, óleos, perfil ácidos graxos, doces, bio-óleo; sensorial, carvão ativado.

Capítulo I

CONTEXTUALIZACION DEL TRABAJO DE TESIS. PRESENTACION DEL PROBLEMA. OBJETIVOS. HIPOTESIS. CARACTERIZACION DE LA REGION FITOGEOGRÁFICA. GENERALIDADES SOBRE EL CHAÑAR. MUESTREO. ACONDICIONAMIENTO DEL FRUTO.

INTRODUCCION:

Contextualización del Trabajo:

La tesis, está enmarcada dentro del *Proyecto de Formación de Doctores en Áreas Tecnológicas Prioritarias. Formación de Recursos Humanos para la Competitividad, Diversificación, Uso Sustentable de los Recursos Naturales y Protección del Medio Ambiente* (Convenio FONCyT-Universidad Nacional de Formosa).

La óptica transversal en el desarrollo de este trabajo sigue una de las definiciones de producto forestales no maderables (PFNM), en las cuales se aprovecha un bien de origen biológico para beneficio de la población humana con una visión ecológica y sustentable de los recursos, y la necesidad de generar nuevos desafíos de investigación en nuestra región (NEA-NOA).

El chañar, es un recurso poco utilizado actualmente, y su explotación sustentable generaría un área de trabajo y de producción bastante amplia, además de innovadora. Se presenta como una materia prima de potencial competitividad debido a su naturaleza sustentable; además de su amplia distribución en nuestro territorio y países limítrofes.

También hacemos énfasis en resaltar que los procesos necesarios son simples, que asegura un costo de producción mínimo y los productos obtenidos pueden ofrecerse con alto valor agregado por sus características hedónicas y orgánicas.

Fundamentos del Trabajo y Objetivos:

El presente trabajo tuvo por finalidad aprovechar los frutos maduros que producen los árboles de chañares, de amplia distribución en nuestro país, y con una abundante población en la provincia de Formosa, sobre todo en la zona centro y oeste de la misma.

Los pobladores rurales y en mayor proporción algunos grupos étnicos, como son los aborígenes de la tribu wichí y matabaco, consumen estos frutos en forma crudos, tostados o elaborados como es el caso del arrope; también son consumidos por animales domésticos y silvestres, entre ellos, vacunos, equinos, caprinos, porcinos, bovinos,

corzuelas y loros, lo que nos llevó a indagar sobre su valor nutricional y la forma de procesarlo.

El árbol de chañar fructifica a fines de primavera y verano, entre los meses de noviembre-febrero época donde los animales tienen abundantes pastos para su alimentación, haciendo que un alto porcentaje de los frutos producidos no sean consumidos, se pudren sin ser aprovechados, o por el contrario, si llegan a ser consumidos, las semillas se esparcen por diseminación endozoica constituyéndose un gran problema para los agricultores, dado que sus campos, originariamente pastizales terminan siendo invadidos con chañares. Por ello, se considera al chañar una plaga, debido a su capacidad para colonizar las tierras utilizadas para pastoreo.

Este proyecto pretende encontrar usos sustentables para estos frutos, y contribuir a que los mismos sean aprovechados generando productos con valor agregado, ya sea como harina, para hacer alimentos balanceados para animales o productos aptos para consumo humano. Además, utilizando tecnología adecuada, los frutos pueden aprovecharse en su totalidad, evitando así desperdicios y efectos indeseables para el ambiente; por otro lado, su explotación requeriría de mano de obra para su cosecha, acondicionado y elaboración de productos.

Delimitación del Problema:

En la región centro-oeste de la provincia de Formosa, existe una gran densidad poblacional de chañares, sus frutos no son utilizados, por lo que los interrogantes serían:

- ¿Qué procedimientos necesitan desarrollarse para elaborar a partir de estos, productos con potencial para ser industrializados?
- ¿Qué rendimiento se obtendría para cada fracción del fruto?
- ¿Qué tipo de aprovechamiento puede hacerse de las fracciones no aptas como alimentos?

Hipótesis:

Los frutos de Geoffroea decorticans (chañar) presentan valor nutricional y de ellos pueden producirse alimentos nutricional y sensorialmente aceptables para consumo humano.

Los residuos generados en el procesamiento tienen cualidades químicas para ser utilizados como suplemento en la elaboración de alimento balanceado.

Las fracciones no comestibles sirven como materia prima para obtener bio-oil.

Para responder a los cuestionamientos planteados y comprobar las hipótesis, se trabajó con frutos maduros de la especie *Geoffroea decorticans* de la región centro-oeste de la provincia de Formosa, Argentina, cosechados durante los ciclos de fructificación 2009 y 2010.

OBJETIVOS:

General

- Consistió en desarrollar productos alimenticios y no alimenticios a partir de las harinas de distintas partes del fruto de chañar.

Específicos

- Determinar y caracterizar las dimensiones pomológicas de los frutos maduros.
- Comparar la composición proximal entre las diferentes muestras.
- Reconocer la composición química proximal de las fracciones obtenidas a partir de las distintas partes del fruto.
- Proponer técnica de separación de para exo-mesocarpio de endocarpio.
- Especificar las características físico-químicas y nutricionales de los productos alimenticios elaborados y compararlos con productos homólogos.
- Determinar la aceptabilidad de los productos alimenticios.
- Determinar si la fracción no comestible del fruto sirve como materia prima para obtener bio-oil.

Caracterización General de la Zona de Muestreo:

El Gran Chaco Americano:

El Gran Chaco es una vasta planicie subtropical que ocupa en Sudamérica alrededor de 1.000.000 km², de los cuales aproximadamente el 62% (600.000 km²) pertenecen a la Argentina, y el resto: a Paraguay (25%), Bolivia (12%) y Brasil (1%). Se caracteriza por la dominancia de bosques espinosos subtropicales y sabanas húmedas y semiáridas, siendo muy rica en vida silvestre (Rodríguez, *et al.*, 2004).

Se extiende desde latitudes tropicales (18° S) hasta ambientes subtropicales (31° S), presentando una gran variedad de climas y relieves que dan origen a una gran diversidad de ambientes que se traduce en una alta biodiversidad. Además esta área se revela como una zona de transición donde se mezclan especies de origen de regiones húmedas con otras de regiones áridas. El Gran Chaco es una extensa llanura donde predominan los sedimentos de origen fluvial y eólicos con pendiente regional suave

oeste-este. La horizontalidad de la planicie chaqueña y la gran variación de los caudales de los ríos han favorecido los procesos de migración de cauces (Rodríguez, *et al.*, 2004).

El Chaco Argentino:

El Chaco argentino cubre un extenso territorio. La región limita al norte con Paraguay y Bolivia, al este con los ríos Paraguay y Paraná, al noroeste con la ecorregión de las Yungas, al suroeste con la ecorregión de Monte y Espinal y al sureste con la ecorregión del Espinal. Las provincias argentinas que incluye este ambiente son: **Formosa**, Chaco, Santiago del Estero, Salta, La Rioja, San Luis, Tucumán, Córdoba, Catamarca, Santa Fe, San Juan, Jujuy y Corrientes.

Según la clasificación adoptada por la Secretaría de Recursos Naturales y Desarrollo Sustentable y la Administración de Parques Nacionales el Chaco Argentino se divide en dos ecorregiones: Chaco Húmedo y Chaco Seco (conteniendo ésta la subregión del Chaco Serrano y Árido). Esta clasificación se basa en las unidades de paisaje que están definidas por las características climáticas y geomorfológicas.

Zona De Estudio:

La provincia de Formosa se encuentra ubicada en la región Noreste de la República Argentina entre los paralelos 22° 50' y 26° 58' de latitud sur y los meridianos 57° 30' y 62° 30'' de longitud Oeste de Greenwich. Es atravesada en la zona Norte por el trópico de Capricornio, que la ubica en la región subtropical del país. Mide 190 Km de Norte a Sur y a unos 512 Km de Este a Oeste aproximadamente. Integra la macro región del Norte Grande de la República Argentina (Conte, *et al.*, 2012).

Formosa tiene una superficie total aproximada de 7.155.910 hectáreas. Este espacio está conformado por Grandes Grupos de Suelos y sus respectivas asociaciones. De todos ellos, es importante destacar que el 22 % de esa superficie (alrededor de 1.581.000 ha) responde a suelos de aptitud agrícola para cultivos extensivos e intensivos con diferentes grados de limitaciones que van de ligeras a moderadas: erosión hídrica, escasa retención de humedad, fertilidad natural baja, acidez, ligera salinidad. El 78 % de los suelos restantes, unas 5.573.000 ha) son tierras de uso ganadero, e incluyen aquellos suelos cuyo manejo recomendable es en base a su capacidad forrajera natural con clases de uso IV (1.460.000 ha). Gran porcentaje de esta aptitud de uso (IV s), en la zona centro y oeste de la Provincia, es apta para agricultura con riego complementario (Peralta, 2008; Lanfranco et al., 2007).

Figura 1. División Política de Formosa y sus Límites.



Fuente: Tomado de www.visitingargentina.com.ar/mapas/mapa-formo

El territorio de Formosa está constituido por una gran planicie desprovista de elevaciones. Tiene una pendiente en el sentido NO-SE, del orden 0.05% que acompaña a los ríos y riachos, y otra en sentido N-S más suave. Esta planicie ha sido barrida casi íntegramente por los intermitentes causes de los ríos Bermejo, Pilcomayo y los afluentes de ambos. Estudios realizados afirman que los restos de una muy vieja planicie cuaternaria, sobre la que corrieron cursos de agua se reconocen en el Oeste de la Provincia, con suelo arenoso lixiviados y escasa posibilidad de aguas superficiales (Lanfranco *et al.*, 2007).

Desde su constitución como Territorio Nacional, la provincia se encuentra dividida políticamente en 9 departamentos.

Regiones de la Provincia de Formosa:

De acuerdo con las condiciones del clima, la Provincia puede dividirse en tres regiones (Conte, *et al.*, 2012):

Subhúmeda: (subtropical húmeda en el Este). Las lluvias, que se producen en otoño con mayor intensidad, varían de 1200 a 1300 mm anuales en la costa del río Paraguay. Comprende los departamentos de Formosa, Laishí y Pilcomayo.

Semi Húmeda-Seca: En el centro, con lluvias en todas las estaciones, menos en invierno, comprende los departamentos de Pilagás, Pirané y Patiño. En promedio las precipitaciones rondan los 800 mm anuales.

Tropical semi árida-seca (Estepa): En el Oeste. Abarca los departamentos Bermejo, Ramón Lista y Mataros, con lluvias en verano y seco en invierno. Aquí se producen periodos de largas sequías. En promedio las precipitaciones rondan los 400 mm anuales.

Región Fitogeográfica Formoseña: Tomado del Portal Oficial de la Provincia de Formosa.

Zona Oriental-húmeda: Se halla comprendida entre los ríos Paraguay - Paraná al meridiano de 59° longitud Oeste. El clima es húmedo, cálido, lluvioso y el suelo llano y cubierto de esteros y bañados. Es la región boscosa por excelencia. Conforman la vegetación de los albardones contiguos a los cursos de agua: Quebracho colorado y blanco (*Schinopsis quebracho*), Urunday (*Astronium balansae*), Lapacho (*Tabebuia heptaphylla*), Algarrobo (*Prosopis alba*), Palmera caranday (*Copernicia alba*), Guayaibí (*Patagonula americana*), Guayacán (*Caesalpinia paraguariensis*), **Chañar** (*Geoffroea decorticans*), Jacarandá (*Jacaranda spp.*), Espina corona (*Gleditsia amorphoides*), Aromito (*Acacia aroma*), Mistol (*Ziziphus mistol*), Espinillo (*Acacia caven*), Ibirá Pitá (*Peltophorum dubium*), Timbó blanco y colorado (*Albizia inundata*; *Enterolobium contortisiliquum*), Tatané (*Pithecellobium scalare*), Viraró (*Ruprechtia salicifolia*), Palo blanco (*Calycophyllum multiflorum*), entre muchas otras especies.

En las zonas altas de las márgenes de las ribereñas del Paraná, Paraguay, Pilcomayo, Bermejo, se levantan las selvas en galería que cuentan con ejemplares de Sauce criollo (*Salix humboldtiana*), Ibirá pitá, Timbó, Lapacho, Palo lanza (*Terminalia australis*), entre otros. En la porción Sudeste de esta zona (territorio Chaqueño), de suelos bajos e inundables, abundan los conjuntos de palmera caranday. La presencia de

esteros, bañados y lagunas, en este sector, determina que grandes extensiones se vean ocupadas por paja cortadera (*Panicum prionitis*), totoras y juncos (*Schoenoplectus californicus*). Donde el agua es más profunda aparecen sagitarias (*Sagittaria spp.*), camalotes (*Eichhornia crassipes.*), irupés (*Victoria cruziana*), y caa-tay (*Polygonum punctatum*), entre otros (Conte *et al.*, 2012; Marino *et al.*, 2008; Cavallaro, *et al.*, 2002).

Zona central semi-árida: Se halla situado al Oeste de la zona anterior, ocupa la porción central de las provincias del Chaco y Formosa. Las lluvias son menos frecuentes. El suelo, por su parte, es menos compacto, formado por material suelto y arenoso. Estas particularidades hacen que el bosque sea menos denso, xerófilo, y las especies vegetales, poco variadas. Cabe, mencionar, además, que los bosques se alternan con sabanas o claros. Las especies que encontramos en estas zonas son quebracho colorado y santiagueño (*Schinopsis quebracho*), urunday, palo piedra (*Diplokeleba floribunda*), quebracho blanco, lapacho, espina corona, Guayaibí, palo lanza, algarrobo, mistol, **chañar**, vinal (*Prosopis ruscifolia*), itín, aramo, tala, duraznillo negro y trepadoras como mburucuyá (*Passiflora edulis*), guaco (*Aristolochia ringens Vahl*), tasi (*Cynanchum odoratum*), entre otras especies. En las sabanas o claros tienen lugar las actividades agrícolas - ganaderas. Aquí la vegetación arbórea ha desaparecido casi por completo y las pocas especies que quedan están ligadas a las condiciones que ofrece el suelo (humedad, composición química, etc.). Se hallan preferentemente gramíneas (*Brachiaria spp.*; *Brizantha spp.*), espartillo (*Spartina densiflora*), mastuerzo (*Lepidium sativum*), y pastos altos (Peralta, 2008; Lanfranco *et al.*, 2007).

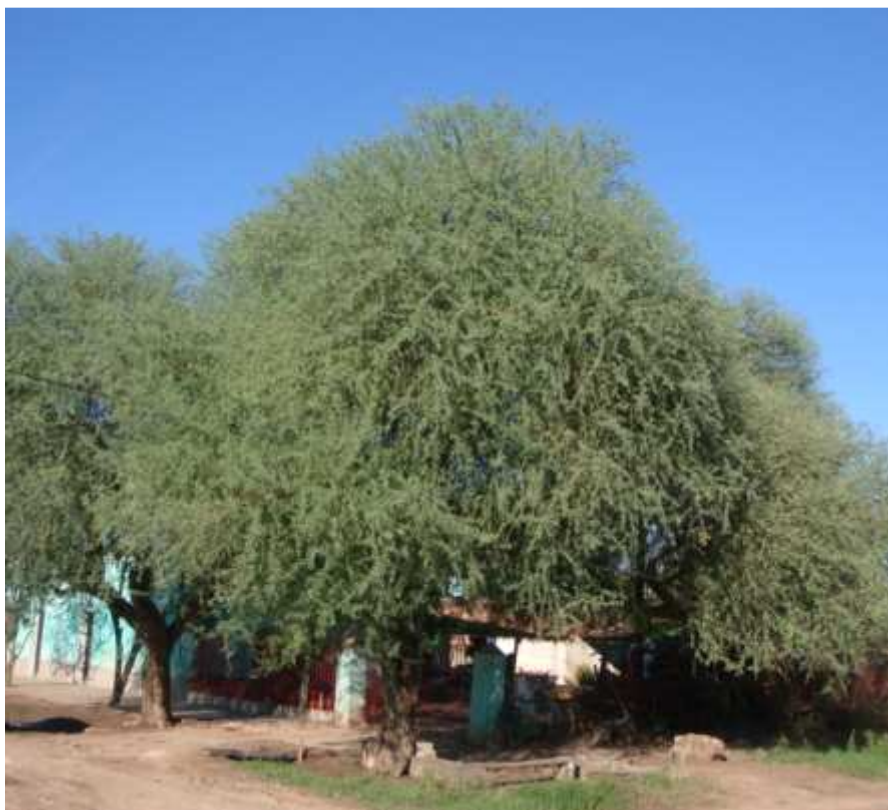
Zona occidental seca: Se extiende desde los 61° 40' de longitud Oeste hasta el límite con las provincias de Salta y Santiago del Estero, la región es conocida como "el Impenetrable". Presenta especies comunes a la zona central semiárida de transición, con abundancia de gramíneas. Se hallan grandes extensiones cubiertas por vinal, **chañar** y una importante diversidad de cactáceas. (Conte *et al.*, 2012; Peralta, 2008; Lanfranco *et al.*, 2007; Zerbato, *et al.*, 2005)

Características del Chañar:

Las Leguminosas (=Fabaceae; *Leguminosaea* Ad. 1763), constituyen una de las familias más ricas del reino vegetal, la tercera de las *Angiospermas* en cantidad de especies (ca. 19.000), luego de *Orchidaceae* y *Asteraceae*; y la segunda en importancia para el ser humano, después de *Poaceae*, por su rol en la preservación de la riqueza del

suelo y las numerosas especies forrajeras, alimenticias, medicinales, industriales, ornamentales y forestales (Hurrel, *et al.*, 2011).

Figura 2. Ejemplares adulto de chañar. Localidad de Palo Santo, Formosa.



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor.

Según Burkart (1949), *Geoffroea decorticans*, es un árbol que crece hasta 10 m de altura, cuando crece aislado, o arbolito de 3 a 5 metros de altura cuando crece en bosquesillos puros, originados a partir de las raíces gemíferas, con tronco verde glauco en ejemplares jóvenes y verde parduzco en los ejemplares añosos, con corteza exfoliante que se desprende longitudinalmente en fajas irregulares y ramas intrincadas espinosas. El tronco mide de 40 a 60 cm de diámetro cuando crece solitario, y de 10 a 15 cm cuando lo hace formando bosquesillos (Iglesias y Barchuk, 2010). Presenta follaje caduco, poco denso y hojas compuestas de color verde-ceniciento. La forma de su copa es divaricada, ascendente: no hemiesférica, ni péndula, espinescentes. Sus flores hermafroditas con corola amariposada, de color amarillo-anaranjado con estrías rojizas. Los frutos son drupáceos, ovoides o globosos, pardo-rojizo a la madurez.

Crece en suelos arcillosos, salobres, o inclusive en los médanos. Asimismo se encuentra tanto en zonas secas como a la orilla de los arroyos. Heliófilo, mesoxerófilo a xerófilo (Ireland y Pennington, 1999; Souza, *et al.*, 2011).

En Argentina vegetan dos especies arbóreas del género *Geoffroea*: *G. striata* Morong y *G. decorticans* Burkart. Ambas tienen importancia florística, son usadas localmente en construcciones rústicas pero sus maderas no tienen valor comercial (Giménez, 2004). En la provincia de Formosa, existen las dos especies de *Geoffroea*, (*Geoffroea striata*) por las características estrías o costillas a lo largo del tronco. Manduvirá, del guaraní mandubí (maní) y rá (semejante), "semejante al maní", también llamado almendro indígena. Este árbol crece a orillas de los arroyos; su madera es blanca, blanda y de poca solidez. Su fruta es parecida a la del almendro en su forma y en su gusto. Los indígenas hacen uso de ella como alimento." (Seelstrang, 1977). Las diferencias fundamentales se radican en el tipo de madera que tienen cada uno debido que la primera es higrófila y la segunda xerófila. Sin embargo, Lamarque, *et al.*, (2009), señalan que existen tres especies y dos variedades de *Geoffroea*, *G. striata* (Willd.) Morong, *G. spinosa* y *G. decorticans* var. *decorticans* y var. *subtropicalis*. Los sinónimos que suelen aparecer en las bibliografías son *Gourliea: decorticans; chilensis; spinosa* y *Lucuma spinosa*.

En este trabajo de investigación se trabajó con la población de chañares (mesoxerófilo y xerófilo) ubicadas en la región centro-oeste de la provincia de Formosa que pertenecen a la denominación *Geoffroea decorticans* (Gill.ex Hook. et Arn.) Burk (Burkart, 1949; Lamarque, *et al.*, 2009; Scarpa, 2009; Hurrel *et al.*, 2011).

Distribución geográfica:

Geoffroea decorticans se encuentra en el sur de Perú, norte de Chile, Bolivia, Paraguay, oeste de Uruguay y Argentina. En este último país es de amplia distribución: desde el norte de Patagonia (provincia de Río Negro) hasta Jujuy y Formosa (zona centro-oeste) (Burkart, 1949). En Formosa, se encuentra principalmente en zonas rurales. A diferencia de la variedad *decorticans* que es xerófila, *striata* es un árbol higrófilo de amplia distribución en América meridional, desde Ecuador y Perú a Bolivia, Paraguay y norte de Argentina. Crece en bosques higrófilos al este de Formosa y Chaco y nordeste de Santa Fe y noroeste de Corrientes (distrito Chaqueño Oriental). Su presencia es escasa; los bosques puros se hallan en el centro y centro Oeste del distrito chaqueño oriental (Giménez, 2004). No existe ningún inventario forestal donde se pueda estimar la cantidad de chañar/hectárea (densidad), al respecto, el único dato hallado fue en "La Red Agroforestal Chaco", quien ejecutó un Estudio Integral de la

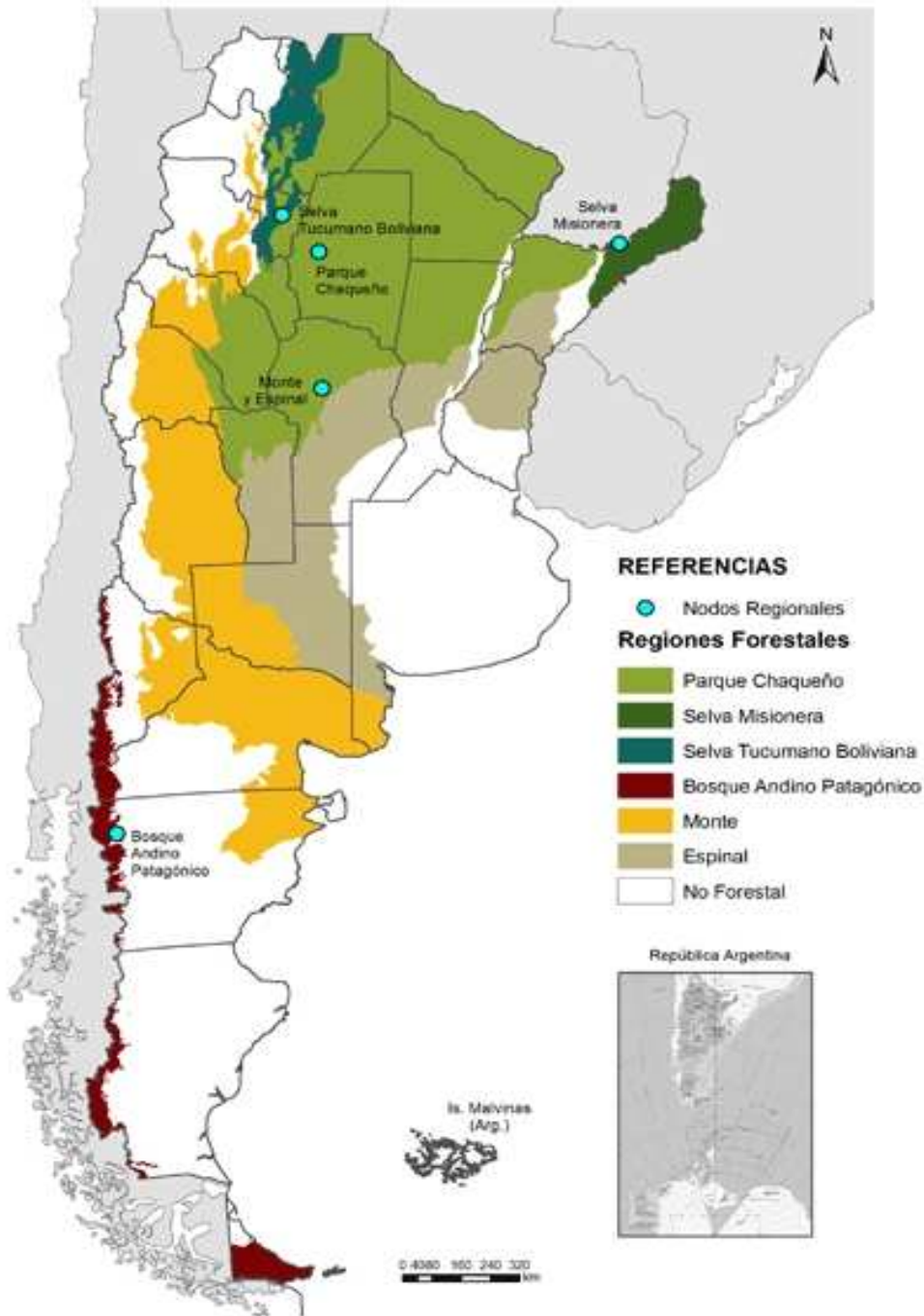
Región del Parque Chaqueño donde se menciona que en un lote de 1500 m² se observaron árboles de chañar con más de 1 m de altura con una densidad de 1000 individuos/hectárea (Roldan y Naval, 1999).

Regiones Forestales de la Argentina Donde Crecen Chañares:

Según la Dirección de Bosques, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (2012), la República Argentina está constituida por 6 regiones forestales (Parque Chaqueño, Selva Misionera, Selva Tucumano Boliviano, Bosque Andino Patagónico, Monte y Espinal), de las cuales 3 de ellas albergan densidades de chañares (Figura 3) las que se describen brevemente:

Parque Chaqueño: Es una amplia región boscosa que varía de Este a Oeste, desde áreas húmedas a secas (Sup. Aprox. 67.490.000 ha). Es la región forestal de mayor significancia en superficie con una muy importante biodiversidad. La formaciones boscosas de esta región son principalmente bosques caducifolios xerófilos de 20m de altura alternados con pajonales, praderas y palmares. Predominan géneros como *Schinopsis* sp. (Quebracho colorado), *Geoffroea* sp. (Chañares), *Prosopis* sp. (Algarrobos), *Aspidosperma* sp. (Quebracho blanco), *Bulnesia* sp. (Palosanto), entre otros. La región presenta una importante intervención antrópica la cual se manifiesta a través de distintas actividades que producen diferentes impactos sobre el bosque. La actividad maderera tradicional, que consiste en el aprovechamiento selectivo de los individuos de grandes dimensiones y de mejor calidad, ocasiona una rápida disminución de los volúmenes de madera comercial por largos periodos de tiempo. La extracción de leña con fines energéticos, comerciales, domésticos y otros productos forestales como postes, es la actividad predominante en áreas previamente aprovechadas y en zonas cercanas a asentamientos rurales o poblados. La continua extracción de estos especímenes produce áreas fuertemente degradadas las cuales se caracterizan por la predominancia de arbustales.

Figura 3. Regiones Forestales de la Republica Argentina.



Fuente: Dirección de Bosques (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, 2012)

Monte: Es una amplia región de áreas áridas con una baja cobertura forestal (Sup. Aprox. 43.380.000 ha). Está dominada por estepas arbustivas xerófilas donde predominan los géneros *Larrea sp.* (Jarillas, son arbustivas), *Geoffroea sp.* (Chañares), *Prosopis sp.* (algarrobos). El aprovechamiento selectivo concentrado sobre especies del género *Prosopis sp.* sumado al reemplazo por la agricultura y la extracción de leña

explica la disminución de la superficie boscosa, como así también el estado de degradación y fragmentación de los bosques de la región. Las condiciones de aridez y semiárididad predominantes es también uno de los factores ambientales que sumado a lo anteriormente mencionado conduce a la formación de procesos de desertificación.

Espinal: Es una región con relictos de la vegetación original; no tiene gran importancia el bosque nativo excepto para conservación. Incluye importantes plantaciones forestales concentradas en Entre Ríos y Corrientes (Sup. Aprox. 33.000.000 ha). La región del Espinal se caracteriza por la presencia de bosques xerófilos caducifolios que raramente superan los 10 m de altura alternados con palmares, sabanas gramíneas, estepas gramíneas y estepas arbustivas. Las especies predominantes son: algarrobos (*Prosopis sp.*), Chañares (*Geoffroea sp.*), Espinillo (*Aphyllanthes spp.*); Tala (*Celtis sp.*), Caldén (*Prosopis caldenia*); Molle (*Schinus longifolius*); Ñangapirí (*Eugenia uniflora*); Caranday (*Copernicia alba*). En esta región se verifica un reemplazo prácticamente total del bosque para usos agrícola-ganadero, restringiéndose las áreas boscosas a bosques de caldén en la zona de La Pampa, la cual presenta un alto grado de fragmentación, un reemplazo continuo y alta frecuencia de incendios de grandes dimensiones.

Producción, Cosecha y Almacenamiento de Chañar:

La mayor producción de chañar en la región chaqueña proviene de bosques que se han desarrollado de modo silvestre, a los que no se les ha dado ningún cuidado silvicultural, ni un manejo forestal adecuado.

La cosecha, es realizada manualmente por niños y mujeres, y algunas veces toda la familia rural. El momento óptimo para la cosecha, es cuando los frutos alcanzan un grado de madurez tal, que el desprendimiento es espontáneo. La cosecha se hace por recolección de los frutos caídos en el suelo. Que la cosecha sea buena depende de varios factores, como las heladas tardías que afectan las flores produciéndose pocos frutos, o que estos sean dañados por las lluvias tempranas cuando están madurando en el árbol, o cuando ya maduros y en el suelo, llueve (Saravia, 1995).

En el trabajo realizado por Figueroa y Dantas (2006), se estudió la recolección, procesamiento y consumo de frutos de algarrobo y chañar, en las provincias de Santiago del Estero y Catamarca (Argentina). En este artículo se hizo referencia exclusivamente a los distintos pasos involucrados en la producción del arrope de chañar, describiendo que aquellos frutos que aún se hallan en el follaje de los árboles son derribados con un palo

para luego ser recogidos. La totalidad de la cosecha es depositada en una bolsa de arpillera, en la que se pueden cargar hasta 25 kilos.

Almacenamiento:

En condiciones adecuadas los frutos secos pueden ser conservados hasta la próxima cosecha. Una forma común de almacenamiento es secándolos al sol y para preservarlos del ataque de insectos se utilizan diversas plantas insectífugas, como el “paico” (*Chenopodium ambrosioides*), *Aloysia virgata*, *Pluchea sagittalis*, ancoche (*Vallesia glabra*) y otras. (Pensiero, 2004; Silva, *et al.*, 2000).

Figura 4. Troja confeccionada con madera rústica.



Figura 2: Troja confeccionada por José Contreras (Añatuya, Santiago del Estero).

Fuente: Tomado de Figueroa y Dantas, 2006

Se han registrado distintas variantes en lo que respecta a las modalidades que adoptan este proceso y los implementos usados para ello. Siguiendo los hábitos tradicionales de la zona se acostumbra guardarlas en trojas, estructuras de 3 m de largo, 2 m de ancho y 2 m de alto, aproximadamente, edificadas con madera de algarrobo y vinal (*Prosopis sp.*) a las que se les colocan varas de suncho (*Baccharis salicifolia*) en los laterales y el techo para cerrarlas, recubriendo este último con tierra (Figura 4).

El Chañar Como Alimento:

Al igual que la algarroba, el fruto del chañar posee un alto valor alimenticio y fue empleado profusamente por comunidades prehispánicas. Numerosos trabajos de investigación, muestran que los frutos de chañar fueron consumidos desde épocas pre

coloniales y que en la actualidad siguen siendo parte de las dietas de algunas comunidades aborígenes como son los Wichis, Tobas, Chorotes, etc., (Fisher, 1952; Maranta, 1987; Charpentier, 1998; Pensiero, *et al.*, 2004; Figueroa y Dantas, 2006; Arena y Scarpa, 2009; Lamarque, *et al.*, 2009; Palacios, *et al.*, 2011). Cuando los españoles arribaron a Sudamérica observaron que los indios, especialmente de Perú, Chile y Argentina, incluían en sus dietas frutos de chañar y vainas de *Prosopis*, (Silva, 1988; Arena y Scarpa 2009).

La forma de consumo de sus frutos y semillas registrado son: crudo, tostado, hervido y/o fermentados. Estos frutos son considerados legumbres con alto contenido de proteínas y aceite (en semillas) e hidratos de carbono, fibras (en pulpa). La pulpa del mesocarpio es dulce. La parte comestible está constituida por el mesocarpio que secado al aire, contiene alto contenido de carbohidratos (azúcares y fibras) (Beker, 1983). Fermentándolos se prepara una aloja de buena clase, que a su vez se destila para obtener un aguardiente al que se le atribuían propiedades antiasmáticas (Silva *et al.*, 1999; Reynoso, *et al.*, 2013). La semilla es comestible, tanto fresco como tostado, posee un alto contenido de aceite (45 %) de excelente calidad donde se destaca la relación oleico/linoleico (1,75) y el contenido proteico es del 21 % (Maestri, *et al.*, 2001). Con los frutos del chañar se prepara un dulce tipo jalea que se denomina *arrope*, siendo éste uno de los productos más conocidos y comercializado (Lagos, 2010; Reynoso, *et al.*, 2013). A los frutos de chañar también se lo utilizó en otro tipo de comidas como son los bolillos con grasa de pescado o bebidas refrescantes y alcohólicas tales como la añapa y la aloja (Maranta, 1987; Delhey, 1991).

Alimentación Animal:

Algunas especies arboreas poseen cualidades que las convierten en una fuente importante de recursos forrajeros: resistencia a sequía, brotación anticipada al período de lluvias, producción de hojas y frutos comestibles, accesibilidad al ramoneo, mantenimiento de material foliar verde durante más tiempo que los pastos, etc. (Karlin y Díaz, 1984; Bordón, 1988; Pizanni, *et al.*, 2006). En el caso del chañar, el follaje, brotes tiernos y frutos son consumidos por animales domésticos y silvestres. Las hojas contienen 18 % de proteína bruta, 11 % de proteína digestible y 50 % de digestibilidad de la materia seca (Martin, *et al.*, 2000). Desde fines de Marzo y hasta principios de Junio, la baja calidad de los pastos determina que los herbívoros en general, incrementen la búsqueda de hojas tiernas y/o maduras de leñosas arboreas, entre estas, son ramoneadas *Geoffroea decortican*.

Los caprinos, porcinos, vacunos, corzuelas y lagartos son también importantes consumidores de los frutos de chañar (Tinto, 1977; Dalmaso *et al.*, 1995; Martin y Lagomarino, 2000; Paez, *et al.*, 2004; Palacios, *et al.*, 2011).

Además, el chañar tiene valor para la ganadería por constituir pequeños montes de abrigo para la hacienda en cuyo interior se encuentra generalmente pasto tierno, provee de sombra agradable y molesta muy poco a los animales por la escasez de espina que posee (Pensiero, *et al.*, 2004).

Otros Usos:

Medicinal: En los saberes populares los frutos de *G. decorticans* y sus productos derivados (arrobe) se han utilizado tradicionalmente como alimento y medicina popular para el tratamiento de una amplia variedad de enfermedades, incluyendo trastornos broncopulmonares y para aliviar el proceso doloroso. La corteza es expectorante y muy usada contra catarros, tos común y tos convulsa, en forma de cocción y generalmente con el agregado de azúcar y miel. También suele ser indicada en casos de hemorragia, neumonía y flatulencia. También se la utiliza molida y mezclada con sebo para la extracción de espinas (Dimitrí, 1972; Palacios, *et al.*, 2011).

Un estudio reciente realizado en la cátedra de Farmacodinamia y Farmacoquímica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Argentina (Reynoso, *et al.*, 2013) concluyeron en su trabajo “*Actividad Anticonceptiva de Extractos de Frutos y "arrobe" de Geoffroea decorticans (chañar)*”; que el extracto acuoso de estos frutos y arrobe, poseen efectos anticonceptivos significativos. Dichos resultados justifican su uso popular y constituye el estudio de validación de la primera acción anticonceptiva.

Además las ramas de árboles de chañar son fuentes de isoflavonas, como (3R)-5, 7, 2', 3'-tetrahidroxi-4'-metoxi-5'-fenilisoflavona; (3R)-7, 2', 3'-trihidroxi-4'-metoxi-5'-fenilisoflavona; y (3S)-3, 7, 2', 3'-tetradidroxi-4'-metoxi-5'-fenilisoflanona (Vila, *et al.*, 1998). Estas isoflavonas fueron evaluadas como actividad antifúngica frente a cuatro diferentes especies de *Aspergillus* y se concluyó que estas sustancias purificadas de ramas *Geoffroea decorticans* podrían usarse como funguicidas biológicos (Quiroga, *et al.*, 2009). En estudios anteriores se demostró que los extractos etanólicos de *G. decorticans* inhiben el crecimiento de los destructores de la madera, hongos patógenos y de algunas cepas de levadura (Quiroga *et al.*, 2001; 2004), esto fomentó el estudio de su posible uso como conservante de alimentos y forrajes como sustituto de conservantes químicos en los sistemas alimentarios.

Tintóreo: La corteza se utiliza para teñir lanas o telas. Luego de un tratamiento con alumbre se sumergen las fibras en un baño de agua donde se ha hecho hervir la corteza, lográndose una coloración parda oscura. Distintos tonos de amarillo-anaranjado se obtienen amortiguando las telas con jugo de chañar. Con la cáscara del fruto se tiñe de amarillo, pudiendo obtenerse tintes indelebles (Fisher, 1952; Palacios, *et al.*, 2011).

Estético y Apícola: la profusa floración amarillo-anaranjada, como su lustrosa y verde corteza le otorgan valor estético. Durante su floración es muy visitada por las abejas (como muestra la Figura 5), resultando una planta muy melífera que ofrece buena cantidad de polen y néctar para abejas, tanto domésticas como silvestres (Cabrera, 2006; Palacios, *et al.*, 2011) Sus flores se consideran melífera por excelencia (Eynard y Galetto, 2002), esto permitiría hacer que su cultivo sea recomendado con una doble finalidad: utilizar sus frutos para generar productos para alimentación humana y animal y además de aprovechar su floración para la apicultura. Produce buena cantidad de polen que se puede comercializar con buen resultado económico.

Figura 5. Ejemplar de chañar florecido y visita de abejas.



Fuente: Fotografía tomada por el autor.

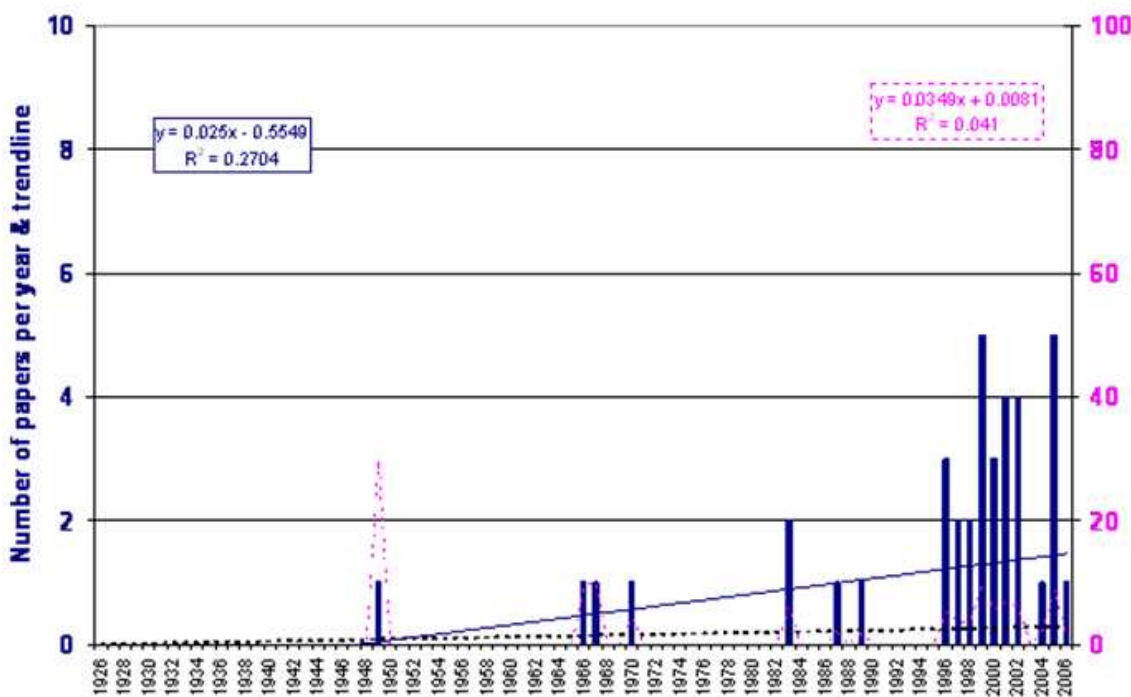
Florece de septiembre a octubre. Lo hace en primavera y de manera muy vistosa, la mayoría de las veces antes de la foliación. La rama del chañar tiene botones de la flor del árbol, cuyos pétalos están pigmentados por un amarillo intenso (Burkart, 1949).

Estudios Científicos sobre sus Frutos, Cortezas y Tallos:

El gráfico 1, muestra los números de artículos (total 39) de investigación publicados que mencionan a *Geoffroea decorticans* desde el año 1926 al año 2006 (Tomado de Australian New Crops Web Site; Supported by the Rural Industries

Research and Development Corporation: Listado de plantas interesantes del mundo). Podemos notar con mucha claridad que desde el año 1996 ha aumentado el número de artículos y gran parte de ellos se refirieren a las cualidades nutricionales del fruto entero, al perfil de aceite seminal, y estudios fitoquímicos de hojas, flores y tallos. En los últimos tiempos la explotación de recursos forestales no convencionales están siendo revalorizadas en especial aquellos frutos que fueron la base de la alimentación en épocas pre colonización; ejemplo de estos son los árboles de leguminosas que hoy son fuente de alimento en muchos países (*P. juliflora*, *P. alba* Griseb, *P. nigra*, *P. ruscifolia* Griseb., *G. decorticans*, *Styphonolobium burseroides*; *Acacia bilimekii*, *A. aroma*, *A. caven*; *Cercidium praecox*, *Tamarindus indica*).

Gráfico 1. Evolución de los estudios realizados en *Geoffroea decorticans*.(1926-2006)



Referencia: Tomado de Australian New Crops Web Site.

Como podemos notar en las citas bibliográficas a lo largo de todo el trabajo de tesis, existen numerosos trabajos que involucran a esta especie y que fueron realizados después del año 2006; este ejemplo, muestra que en los últimos años se ha revalorizado el bosque nativo, que además de su importancia intrínseca, representa para las poblaciones rurales un reservorio de materia prima que les permite satisfacer otras necesidades cotidianas, como el tratamiento de afecciones de la salud, alimentación, provisión de forraje, energía, entre otras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Toma de Muestra

El estudio de observación y recolección de los frutos se llevó a cabo en la Provincia de Formosa, departamentos de Ramón Lista, Mataco, Bermejo, Pirané y Patiño, que en conjunto corresponde al 75 % de la superficie total de la provincia (ver Tabla 3) donde está especie se desarrolla abundantemente.

Selección de los árboles para la cosecha de los frutos:

Tabla 1: Referencia y posición de los árboles de chañar utilizado para el muestreo

n° de Árbol	Región	Departamento	Localidad	Ubicación (GPS)	Acceso
1,2,3,4,5	Región Central. Semi Húmeda-Seca	Pirané	Palo santo	S: 25° 33' 434'' W: 59° 20' 083'' E: 91 m	Ruta Nac. N° 81
			Belgrano		Ruta Nac. N° 86
6,7,8,9		Patiño	Ibarreta	S: 25° 12' 938'' W: 59° 51' 445'' E: 108 m	Ruta Nac. N° 81
10,11			C.S.I.S	S: 25° 13' 442'' W: 59° 51' 363'' E: 105 m	Ruta Prov. N° 27
12,13,14,15	Región Oeste Tropical semi árida-seca	Ramón Lista	María Cristina;	S: 22° 45' 990'' W: 62° 12' 561'' E: 239 m	Ruta Prov. N° 39
			Lote 8	S: 22° 50' 521'' W: 62° 16' 681'' E: 227 m	
16,17		Bermejo	Los Chiriguanos; Laguna Yema	S: 24° 05' 662'' W: 61° 27' 637'' E: 167 m S: 24° 14' 928'' W: 60° 35' 631'' E: 143 m	Ruta Nac. N° 81
18,19,20		Mataco	Ing. Guillermo Juárez	S: 23° 53' 486'' W: 61° 51' 026'' E: 183 m	Ruta Nac. N° 86

Población:

A: Frutos cosechados de los árboles que se encontraban dentro de los departamentos Pirané y Patiño.

B: Frutos cosechados de los árboles que se encontraban en los departamentos Ramón Lista, Mataco y Bermejo.

Unidad de Análisis: Frutos maduros provenientes de la población A y B para ciertos parámetros y conglomerados de A+B como muestra única para otros.

Para marcar los arboles se utilizó un letrero de madera y la posición fue tomada con un GPS marca Garmin Nuvi modelo 2008, con un error de posición de ± 50 metros. Los arboles fueron elegidos bajo los siguientes criterios: que fuesen plantas sanas, no afectados por incendios ni ataques de insectos, que no esten ubicadas en una zona inundable, que la toma de muestra no resultare onerosa y principalmente que no corrieran riesgo de ser talados. Los arboles elegidos, en su mayoría son usados como sombras en casas particulares o se encuentran apostados sobre las rutas con el mismo fin, de esta manera se aseguró que los frutos de muestreo del lote 2009 y 2010 siempre fuesen cosechados de los mismos árboles.

Procedimiento de Muestreo:

La toma de muestra se llevó a cabo de forma manual, se colectaron los frutos fenotípicamente maduros de los distintos árboles marcados. Los mismos fueron trasladados en bolsas de polietileno impermeable o bolsas de empaque para maíz (Tabla 1 y Fig. 6).

Figura 6. Muestra colectada de árboles ubicados en el departamento Patiño.



Fuente: fotografía tomada y editada por el autor.

Tratamiento de las Muestras:

Secado Parcial de los Frutos:

Una vez recolectadas las muestras, fueron dispersadas al sol para que se sequen parcialmente para facilitar luego su traslado hasta la planta piloto (ICTA-FCEFyN-UNC). De acuerdo a lo observado en el experimento a campo, 8 horas de exposición solar, fue el tiempo necesario para lograr una deshidratación adecuada, por un lapso de 3 días de buen sol (temperatura media 45°C). Los frutos fueron dispuestos en lugares visibles y de fácil vigilancia (mesas, catres o techos de cinc) y fueron manipulados por un solo operario. Al anochecer fueron guardados en el interior de la vivienda para evitar que se humedezcan. Después de este procedimiento, los frutos fueron trasladados en bolsa de polietileno y cajas hasta el laboratorio del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba donde se reaizarón todos los procedimientos que se describen a continuación.

Estabilización de los Frutos:

La deshidratación es un método que permite conservar los alimentos básicamente por reducción de la actividad del agua, lo que evita el crecimiento de microorganismos y las alteraciones químicas. A su vez un alimento deshidratado tiene que retener los valores nutritivos y ser estable durante el almacenamiento. Considerando que todo material biológico corre riesgo de ser atacado por insectos o microorganismos (hongos, bacterias) y con ellos afectarse sus cualidades físico-químicas, los frutos fueron sometidos a deshidratación parcial con el fin de asegurar la estabilidad en el tiempo y poder determinar en ellos durante el año los ensayos establecidos en el diseño experimental.

Previamente al secado, los frutos fueron lavados con una solución de hipoclorito de sodio al 5%, enjuagado con abundante agua, para eliminar restos de tierra adheridos al fruto y preservar su calidad frentes a agentes biológicos naturales del suelo.

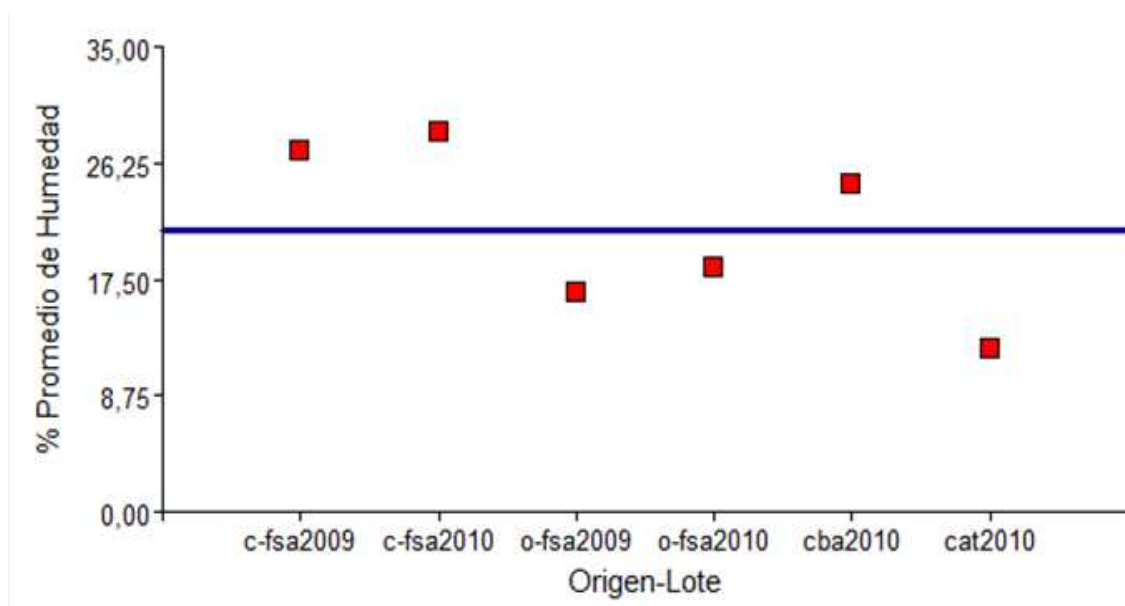
Determinación de Humedad de las Muestras (T° 105°C):

Dado que los frutos parcialmente secados en origen son térmicamente estables y que no contienen una cantidad significativa de compuestos volátiles la determinación de humedad se llevó acabo por pérdida de peso en estufa de tiro forzado a 105 °C, marca Dalvo. La masa (2kg/ensayo) de muestra fue tomada completamente al azar de la mezcla de frutos dispuesto en bolsas de distintas procedencia de muestreo. El punto

final de la determinación finalizó cuando las 3 últimas pesadas se mostraron constantes (AOAC, 1999).

El Gráfico 2, muestra una amplia variación en el contenido de humedad, debido principalmente a diferencias en el grado de maduración del fruto y a los diferentes climas que existen en las zonas de muestreo. La región central de Formosa se caracteriza por ser más húmeda (precipitación anual 1000 mm); mientras que la región oeste es mucho más seca con precipitación anual que ronda los 600 mm (Zerbato *et al.*, 2005). Entre los lotes 2009-2010 de cada región hay poca diferencia (alrededor del 2%). Comparando todas las muestras, los de menor tenor de agua fueron los frutos provenientes de la provincia de Catamarca (capital); mientras que la muestra proveniente de Córdoba (capital) se situaron por encima del promedio general (21%)

Gráfico 2. Contenido promedio de humedad, según año y origen de muestreo. Comparadas con muestras de otras procedencias de Argentina.



Referencia: c-fsa (centro de la provincia de Formosa); o-fsa (oeste de la provincia de Formosa; Cba (Córdoba); Cat (Catamarca). Editado con InfoStat (versión libre)

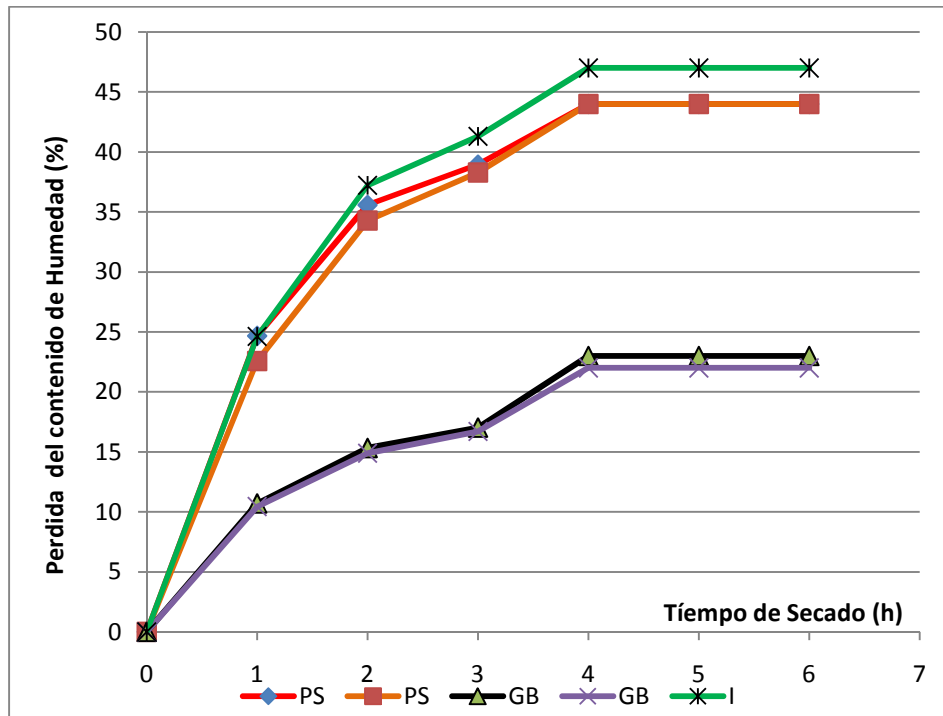
Curva de Secado:

Para conocer el porcentaje de humedad que contenían las muestras (frutos frescos) del muestreo 2009, se seleccionó de la población de estudio frutos pertenecientes a los árboles situados en la localidad de Palo Santo (PS), Gral. Belgrano (GB) e Ibarreta (I) (Gráfico 3), las mismas fueron congeladas en el momento de recolección y descongeladas en el momento de su determinación. Los frutos fueron secados en bandejas de 3 kg de capacidad, dentro de un horno a gas de circulación

forzada (marca Industrias Brafft), a temperatura entre 80 ± 5 °C. Las bandejas se pesaron cada 60 minutos, hasta obtener peso constante, proceso que en promedio demoró unas 4 horas.

El Gráfico 3 nos permite conocer la cinética de secado a 80°C con circulación de aire, aportando un elemento fundamental a la hora de considerar un futuro escalamiento industrial.

Gráfico 3. Curva de deshidratación de frutos frescos de chañar de distintas procedencias (Cosecha, 2009). Localidad de Palo Santo, Gral. Belgrano e Ibarreta.



Del Gráfico 3, se desprende que independientemente del contenido de humedad inicial, todos llegan al equilibrio con aire seco alrededor de 3 a 4 h de secado. A las dos horas iniciado el proceso se había eliminado alrededor del 50% de la humedad en estos frutos. Las muestras colectadas en la Localidad de Gral. Belgrano contenían un 20% menos de humedad que los cosechados en la Localidad de Palo Santo e Ibarreta. La diferencia de esto puede radicarse al grado de maduración en que se encontraban los frutos al momento de su recolección (Figura 7).

Figura 7. Variabilidad del grado de maduración de los frutos.



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor. A. Frutos en diferentes estadios de maduración. B. Frutos maduros.

Condiciones de Almacenamiento de las Muestras:

Los frutos secos fueron conglomerados y se les aplicó el método del cuarteo (Day y Underwood, 1995), con el fin de obtener muestras representativas de 10 kg cada una. Tanto las muestras como los frutos secos restantes, fueron guardados en bolsas de polietileno y sellados al vacío, dentro de una cámara fría a $5 \pm 1^\circ\text{C}$, hasta el momento de su empleo. Este modelo de conservación es apropiado para semillas forestales, consideradas ortodoxas, es decir, aquellas que en su maduración tienen un bajo contenido en humedad, entre 20% y 50%, y que para su almacenamiento, requieren un secado que mantenga entre 8% y 15% de humedad, pudiendo perder su viabilidad con contenidos de agua inferiores al 5%. Este tipo de semillas, resisten temperaturas de hasta -20°C . Ejemplos de especies con semillas ortodoxas son: pinos, piceas, cipreses, alerces, pseudotsuga, eucaliptos y leguminosas (Serrada, 2000).

En los siguientes capítulos, todos los ensayos fueron realizados con los frutos estabilizados según el procedimiento explicado anteriormente.

La unidad de análisis utilizada en los siguientes capítulos fueron: Capítulo I (Lote 2009 y 2010); Capítulo II (Lote 2009 y 2010); Capítulo III (Lote 2010); Capítulo IV (Lote 2009); Capítulo V (Lote 2009). Con fines comparativos en algunos parámetros se trabajó con muestras colectadas de árboles de Córdoba y Catamarca (capital) lote de cosecha 2010.

Capítulo II

POMOLOGÍA DEL FRUTO. PROCEDIMIENTO DE FRACCIONAMIENTO. RENDIMIENTO EN HARINAS. EVALUACIÓN DE MACRO Y MICRONUTRIENTES EN LA HARINA INTEGRAL.

INTRODUCCIÓN:

En el presente capítulo se describe la morfología de los frutos de chañar, las dimensiones pomológicas, peso unitario, densidad aparente, etc., además se explica una manera eficiente de separar epicarpio y mesocarpio del endocarpio, así como también los rendimientos en harinas obtenidas de las partes del fruto.

También se caracterizó químicamente a la harina integral obtenida de frutos maduros y estabilizados, recolectados en distintas zonas de Formosa y en otros lugares de Argentina donde es también ampliamente conocido, con el fin de poner en valor y plantear posibles usos de las mismas.

MARCO TEÓRICO:

Estos años han sido testigos de la aparición de nuevos paradigmas científicos y técnicos basados en una consideración sistémica de las áreas forestales, en nuevas demandas sociales relacionadas con la conservación de los ecosistemas naturales y en el valor de las externalidades productivas inherentes a las áreas forestales, sobre todo aquellas relacionadas con el papel relevante que éstas juegan en la protección de los recursos naturales del territorio (Dirección de Bosques; Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, 2012).

De manera paralela, se ha asistido a una depreciación progresiva del valor de mercado de los productos forestales tradicionales, cuyo aprovechamiento sostenible constituyó durante décadas el objetivo principal de la gestión de montes.

El bosque nativo, además de su importancia intrínseca, representa para las poblaciones rurales un reservorio de materia prima que les permite satisfacer otras necesidades cotidianas, como el tratamiento de afecciones de la salud, alimentación, provisión de forraje, energía, entre otras (Palacios, *et al.*, 2011).

En los últimos años existe un creciente interés en el aprovechamiento de los recursos naturales de manera sustentable. A modo de ejemplo, son los estudios realizados en vainas de *Prosopis spp.* (Algarroba) (Felker *et al.*, 2003; Escobar *et al.*,

2009), y de *Prosopis ruscifolia* (Vinal) (Freyre *et al.*, 2003), en los frutos de Acacia aroma, *Ziziphus mistol* (Tusca y Mistol) (Munoz *et al.*, 1995; Palacios, *et al.*, 2011) de *Gleditsia amorphoides* (Espina corona) (Modini *et. al.*, 2012) y de *Copernicia alba* (Palma caranday) (Gorostegui *et al.*, 2011).

Unos de los productos derivados de frutos nativos que tomaron mayor impulso fueron las harinas de diferentes fracciones de leguminosas del genero *Prosopis* (Grados, *et al.*, 2000; Traskauskas, *et al.*, 2001; 2002; Capparelli, 2008).

MATERIALES Y MÉTODOS

Dimensiones Pomologicas:

Para conocer los parámetros físicos que determinan el tamaño de los frutos de chañar se llevó a cabo diferentes procedimientos de mensuras:

Peso Unitario Experimental (PUE): Los pesos de fruto, endocarpio y semilla fueron determinados por gravimetría con una balanza analítica (precisión 0,1 mg).

- **Peso unitario de frutos:** La selección de los frutos fue totalmente al azar, tomados por el método del cuarteo, con el fin de obtener muestras (n=3) representativas de 45 frutos por cada muestra. La unidad de masa empleada fue el gramo.
- **Peso de carozo y semilla:** procedimiento similar al mencionado. El número de experimento en este caso fue de 45 unidad experimental, y fue tomado de una muestra representativa única formada por frutos estabilizados de la región centro-oeste de la provincia de Formosa (Lote 2009). Para retirar la semilla del endocarpio, se recurrió a la rotura de este último mediante compresión, utilizando una morsa de banco.

Peso de 10 Frutos: La selección de los frutos fue totalmente al azar, tomados por el método del cuarteo, con el fin de obtener muestras representativas de 100 frutos por cada muestra que a su vez fueron reagrupada azarosamente de a 10 unidades.

Densidad Aparente: La densidad aparente de frutos y carozos se midió llenando una probeta de 250 cm³ hasta el aforo, pesando su contenido por diferencia y realizando luego el cociente de peso de frutos/250 cm³. La unidad de densidad empleada fue gramo/cm³. La muestra de carozos fue tomada de una muestra representativa única formada por frutos estabilizados de la región centro-oeste de la provincia de Formosa (Lote 2009). Para retirar la pulpa del carozo, se recurrió al auxilio de un trinchante.

Dimensiones: Las dimensiones del fruto (altura, ancho y espesor) y del endocarpio se determinaron mediante un calibre (precisión 5×10^{-5} m). Para tomar el espesor, se midió en forma perpendicular a la sutura carpelar que está marcada como un surco pronunciado. La selección de los frutos fue totalmente al azar, tomados por el método del cuarteo, con el fin de obtener muestras representativas de 25 frutos por cada muestra. La unidad de longitud empleada fue el centímetro.

Molienda:

Los frutos de chañar pueden ser molidos íntegramente, pero utilizando diferentes tipos de molinos y procedimientos adecuados, se logró fraccionar a los frutos en 5 partes: Fracción A; Fracción B; Fracción C, Fracción D y Semillas (Figura 12).

Para obtener la harina integral, debido a la dureza del endocarpio fueron necesarios dos pasos: primero se utilizó un molino de disco (marca Braun, modelo U.A. 53, 1500 rpm, Fuerza Centrífuga relativa 302 G, Motor de 2 HP), con abertura de disco de 5,4 mm para triturar el fruto entero y segundo se trabajó con un molino de martillo (marca Fritsch, modelo Pulverisette 16, motor 1,5 HP, 2850 rpm, Fuerza Centrífuga relativa 636 G) con criba 0,50 mm para lograr la granulometría buscada de 0,5 mm.

Para separar epicarpio y mesocarpio (fracción A) del endocarpio y la semilla (fracción B), se emplearon tres alternativas diferentes: el descascarado manual mediante el auxilio de un trinchante; el descascarado con trituradora mecánica de frutos previamente macerados durante 8 horas en agua, y la trituración mecánica de los frutos secos. En los dos últimos casos, para la separación de las fracciones A y B se recurrió a un prototipo diseñado para tal fin por el grupo de investigación de la Planta piloto (ICTA-FCEfYn-UNC). El prototipo a escala piloto cuenta con 5 cuchillas de acero inoxidable, montadas sobre un eje vertical, accionado por un motor de 1HP a 1450 rpm (220 v; 50 Hz) (Figura 8). De esta manera se procesaron un total de 3 kg de frutos durante 8 min. Este procedimiento redujo a polvo la fracción A, dejando el endocarpio intacto (Fracción B), a continuación, ambas fracciones fueron separadas por tamizado, proceso que se llevó a cabo con un tamiz vibratorio (Zonytest) provisto de una malla de acero inoxidable número 2 (sistema ASTM) y el colector o ciego. Tanto la fracción B como la A, se terminaron de moler en un molino de martillo empleando cribas de 0,50 mm, obteniéndose las harinas A y B, respectivamente. Para retirar la semilla del endocarpio, se recurrió a la rotura una a una de este último mediante compresión, utilizando una morsa. La semilla fue luego porfirizada en un mortero, para obtener harina. Las fracciones C y D, se obtuvieron por molienda de la fracción B en un molino

de disco y posterior separación por tamizado con malla n° 4 (sistema ASTM), denominándose C a lo retenido por el tamiz y D a la que lo atravesaron.

Figura 8. Equipo de acción mecánica para separar frutos de chañar en Fracción A y B



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor.

Análisis Proximal de Harinas:

Humedad:

El contenido de humedad en las muestras de las harinas obtenidas del fruto entero de chañar se determinó en estufa de convección de aire (Dalvo, 4R/I, Argentina) a 80°C, hasta peso constante. Por diferencia de peso se obtuvo el porcentaje de humedad (base húmeda). Norma AOAC 934.01 modificada (1999).

Proteínas Totales:

El nitrógeno total en las muestras de harina se determinó siguiendo el método de Kjeldhal basado en la combustión húmeda (digestión) de la muestra con ácido sulfúrico en presencia de sulfato de cobre como catalizador, convirtiéndose el nitrógeno orgánico en ión amonio. Posteriormente, la solución se neutralizó con una solución alcalina, para luego ser destilada mediante arrastre por vapor con la consecuente liberación de amoníaco, que fue retenido en ácido bórico con indicador mixto, y titulado con ácido clorhídrico. Se realizó la experiencia con un digestor de seis posiciones, marca Büchi modelo K-424 y un destilador semiautomático, marca Büchi modelo K-350. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 984.13 (1999). Para la conversión de nitrógeno a proteína bruta, se calculó aplicando el factor general $N \times 6,25$.

Lípidos Totales:

Los lípidos totales en las muestras de harina se determinaron por extracción con hexano, en un equipo de tipo Soxhlet, y posterior evaporación del disolvente en un rotaevaporador marca Büchi R215. Comprenden la totalidad de los lipoides solubles en hexano (glicéridos, Carotenoides, aceites esenciales, etc.). Método Soxhlet PET-CO1 (ICTA/PET).

Cenizas:

Se realizó según método directo por calcinación en mufla (marca Indet modelo 273) a 600 °C por 24 h, el residuo corresponde a los óxidos de metales. Método oficial de análisis de AOAC Internacional, 923.03 (1999).

Fibra:

Los valores de fibra bruta y fibra detergente ácida (FDA) fueron obtenidos siguiendo la técnica de Van Soest. Este método es el utilizado por las entidades oficiales para controlar la calidad de los alimentos balanceados (Vargas, 2002).

Fibra Cruda:

La fibra cruda se determinó atacando las muestras de harinas, sucesivamente con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, en caliente, hasta dejar sólo la fracción no digerible, que es principalmente celulosa y parte de lignina como lignocelulosa. Como en el residuo hay también algo de minerales, para mayor exactitud se incineró y se descontaron las cenizas.

Fibra Detergente Acida:

La muestra molida y desecada ebulle a reflujo durante dos horas con bromuro de cetiltrimetilamonio en ácido sulfúrico 1N. El residuo filtrado y desecado se considera como fibra detergente ácida.

Carbohidratos Totales (HC):

Los carbohidratos totales de la muestra de harinas se calcularon restando de 100, la suma de los porcentajes de lípidos, proteína y cenizas, todos expresados en base seca (bs), según Código Alimentario Argentino (1999).

Fórmula: % HC_(bs) = 100 % - (% Ceniza_{bs} + % proteína bruta_{bs} + % lípido_{bs} + Fibras).

Valor Energético:

El valor calórico total (VCT) de la muestra de harina se calculó utilizando los coeficientes de Atwater o sistema 4-9-4 (Adrián *et al.*, 2000), según la siguiente fórmula: VCT: [P + (HC - FC)]x 4 + L x 9 = Kcal/100g

Donde: P: % de proteína; HC: % de hidratos de carbono; FC: % fibra cruda; L: % de lípidos.

Minerales:

Los contenidos de sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, zinc, cobre, manganeso, cadmio, plomo, cromo y molibdeno fueron determinados en las cenizas por espectrofotometría de absorción atómica (ICP-MS), se utilizó un equipo Agilent Technologies 7500c equipado con celda de colisión. Las determinaciones se realizaron en Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos (ISIDSA-UNC), Córdoba, Argentina; bajo protocolo estandarizado.

Análisis Estadístico:

En todos los casos se determinó el promedio (M) y la desviación estándar (DE) de las mediciones realizadas, expresándose el resultado como (M±DE), en general con n=3. Para comparar los resultados en ciertos parámetros se realizaron ensayos ANOVA simple, según Tukey ($p \leq 0,05$). También cuando fue necesario se aplicaron análisis de frecuencias. Se empleó el programa InfoStat 2012 y Excel 2007 con los que se realizaron los cálculos y gráficos. Las tablas de datos emitidas por el InfoStat fueron colocadas en anexos.

A los datos del capítulo 5, no se aplicó ningún método estadístico debido a que la técnica utilizada está suficientemente probada con diferentes materiales lignocelulósicos, comprobando que los resultados son robustos, además el objetivo fue sólo conocer la distribución de productos y la caracterización del bio-oil obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSION

Producción de Frutos:

No existen antecedentes en la bibliografía acerca de la edad promedio en que estos especímenes comienzan a fructificar, como también el rendimiento en kg/árbol; comunicaciones personales de pobladores rurales afirman que a partir del quinto año de vida, el chañar produce frutos. Fructifican entre los meses de diciembre y febrero, su producción es muy variable de árbol a árbol y de año en año.

En el mes de diciembre del año 2011, con el fin de conocer un poco más sobre el rendimiento en producción de frutos, se llevó a cabo un estudio de campo para evaluar aproximadamente cuántos kg de frutos produce un árbol adulto (15 cm de diámetro en el tronco), como resultado se observó que puede producir alrededor de 10 kg de frutos

(Tabla 2), y un árbol grande (40 cm de diámetro) según comunicaciones personales puede llegar a producir unos 40 kg de frutos/árbol.

Tabla 2. Rendimiento en Kg de frutos por lotes, por árbol más valores medios y desvíos estándar. Ciclo de Fructificación 2011.

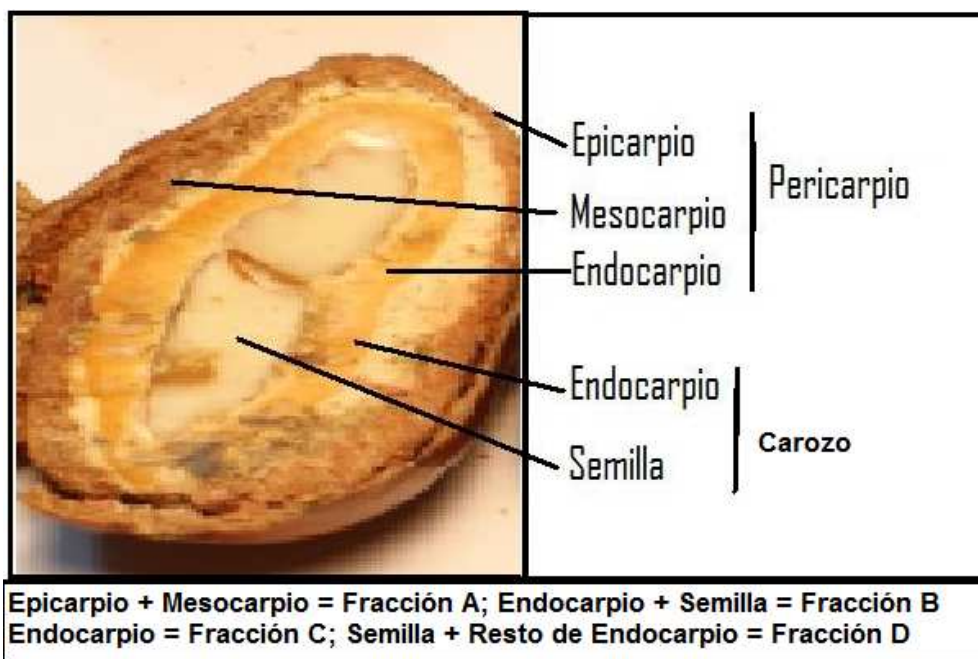
Lote	Localización	n° de árboles	(A)Total (Kg)	(B)Rendimiento por árbol	M±DS (A)	M±DS (B)
1	Ibarreta	3	39,6	13,2	30,27±8,22	11,42±2,32
2	*CSIS	2	24,5	12,25		
3	*CSIS	3	26,4	8,8		
Total Árboles		8	Suma: 90,5	11,31	Media Gral.	10,6±2,4
4	Córdoba	1	-----	9,8 ± 2	Lote1y4	

*CSIS Colonia Soldado Ismael Sánchez. Ubicado a 27 km de la Localidad de Ibarreta, provincia de Formosa.

Fenología del Fruto:

Son drupas carnosas (mesocarpio), ovoides, ligeramente comprimida, pardo-rojiza a la madurez. El epicarpio es liso y lustroso. En su interior alberga un carozo (endocarpio), blanquecino, duro y leñoso, que protege a la semilla que es fusiforme y surcadas en su superficie, como puede observarse en la Figura 9, las tres capas que protegen a la semilla se denominan pericarpio.

Figura 9. Fenología del fruto de chañar.



Fuente: Fotografía tomada por Matías Calandri y editada por el autor.

Dimensiones Pomológicas:

Las dimensiones pomológicas son datos de gran utilidad a la hora de evaluar la calidad de los frutos por ser un método no destructivo (Serrada, 2000), también son de gran importancia a la hora de diseñar equipos de transporte, almacenamiento, distribución, etc. Además, es muy utilizado a la hora de diseñar maquinas, equipos que permiten la clasificación por tamaño o en métodos separativos tales como aventado; cribado; vibración; flotación; y separación centrífuga. Luego de la cosecha, los frutos, suelen contener impurezas como arena, trozos de fruto, ramillas, etc., por lo que antes de su almacenamiento deben ser limpiadas. Los procedimientos de limpieza son muy variables en función del tamaño (alto, ancho, espesor), peso y densidad de los frutos y sus partes (Serrada, 2000). Más adelante, se exponen los resultados de las variables morfológicas estudiadas; del fruto, endocarpio y semilla.

Peso por Unidad:

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3, puede afirmarse que, para un intervalo de confianza del 95 %, el peso unitario de estos frutos es alrededor de 2 a 5 g/fruto. Los valores obtenidos indican que la variable peso de frutos presentan diferencias significativas entre algunas muestras (Test de Tukey), lo que puede deberse a factores tales como distintas etapas de maduración, variabilidad intrínseca propia de la especie y de cada ecotipo muestreado (genéticos; climático-geográficos), etc.

Tabla 3. Peso unitario (g) y análisis de la varianza de frutos de chañar de distintas procedencia de muestreo (n= 45).

Muestra	M±DS	Min	Max
Catamarca 2010 (Cat-10)	2,41±0,34 ab	1,75	3,23
Córdoba 2010 (Cba-10)	2,08±0,20 ^a	1,64	2,48
Centro-Fsa-2009 (C-Fsa-09)	2,90±0,57 c	1,92	4,31
Centro-Fsa-2010 (C-Fsa-10)	3,51±0,49 d	2,41	4,41
Oeste-Fsa-2009 (O-Fsa-09)	2,53±0,53 b	1,44	3,50
Oeste-Fsa-2010 (O-Fsa-10)	3,17±1,24 c	1,93	9,12

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

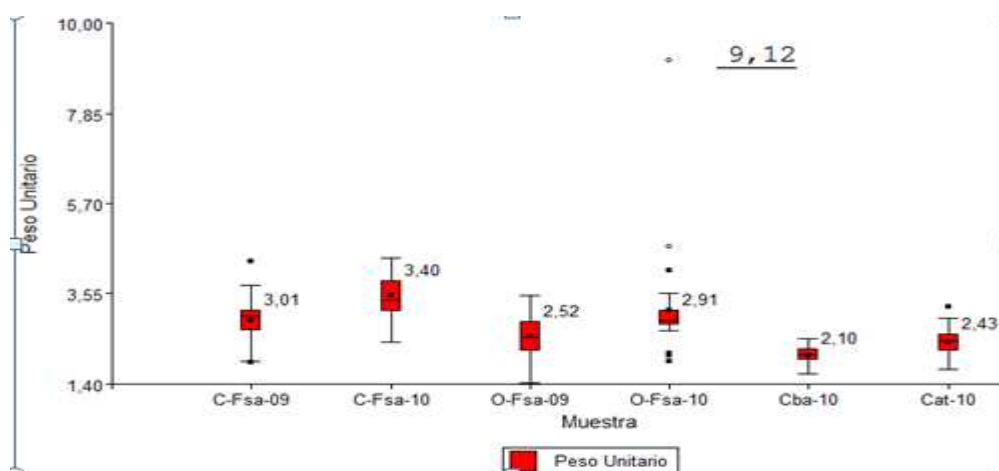
Fuente: Elaboracion y edición del auto con InfoStat, 2012 (version libre).

Para este ejemplo, el valor $p=0.001$ del ANAVA sugiere el rechazo de la hipótesis de igualdad de medias de tratamientos, es decir, existen diferencias estadísticamente significativas en la variable peso unitario entre lotes 2009 y 2010 de la region Formoseña y además presenta diferencias estadísticamente significativas con

respecto a las muestra de Córdoba quedando en una situación intermedia, las provenientes de Catamarca.

Para una mejor visualización de la variable peso por unidad de frutos, se realizó la representacion en grafico de Box-Plot. En este diagrama se resumen la información muestral en un punto. Además nos permite ver la presencia, si los hubiere, de valores extremos (InfoStat, 2008).

Gráfico 4. Valores promedios de peso unitario de frutos de chañar de diferentes regiones y año de muestreo.



Referencia: siglas correspondientes a la Tabla 3. Valor 9,12 se considera *Outliers* (dato atípico).

En el gráfico podemos notar la variabilidad que presentan los frutos dentro de un mismo lote de muestreo, existen diferencias significativas entre las zonas centro y oeste de Formosa, incluso se mantiene esas diferencias de año a año, siendo en promedio, más grande, los frutos de la zona centro. A su vez, se puede observar también que los frutos formoseños presentan en general, tamaños mayores que los de Córdoba y Catamarca.

Peso de Diez Frutos:

Otra técnica menos laboriosa para conocer el peso unitario indirectamente, como un parámetro de calidad, es através de la selección de grupos de frutos, cuyo peso luego es dividido por la unidad que conforma el grupo (PUT). Estos resultados se expresan en la siguiente tabla.

Tabla 4. Peso en gramos de 10 frutos. Valores Medios, Min., Máx., y DS.

Muestra	C-Fsa-09	C-Fsa-10	O-Fsa-09	O-Fsa -10	Cba-10	Catam-10
Promedio	26,48	33,74	24,18	49,17	19,56	24,37
Max	28,02	38,35	28,11	55,22	20,66	26,21
Min	25,44	29,12	21,15	42,92	18,39	22,78
DS	0,83	2,71	2,32	4,61	0,70	1,12
PUT	2,65	3,37	2,42	4,92	1,96	2,44
PUE	2,90	3,51	2,53	3,17	2,08	2,41

Referencia: siglas correspondientes a la Tabla 3. PUT. Peso unitario teórico. PUE. Peso unitario experimental.

Los datos de la tabla 3, mantienen la tendencia explicada en la tabla 4. También se puede observar, que los valores de PUT son en general siempre mayores a los encontrados experimentalmente.

Densidad Aparente:

Las densidades relativas del fruto de chañar de las diferentes muestras, presentaron una marcada similitud, además pudieron observarse valores homogéneos de variabilidad teniendo en cuenta los valores bajos en los rangos (Tabla 5). Para ambos lotes de la región formoseña, las densidades aparentes fueron menores a sus respectivos años consecutivos. La mayor densidad aparente de los frutos se observó en las muestras correspondientes al lote O-Fsa-10, con valor de 0,359 g/cm³; mientras que la de menor valor fue el lote C-Fsa-09 (0,259 g/cm³).

Tabla 5. Densidad Aparente (g/cm³) de frutos de chañar.

Muestra	C-Fsa-09	C-Fsa-10	O-Fsa-09	O-Fsa-10	Cba-10	Cat-10
Promedio	0,259	0,339	0,346	0,359	0,279	0,285
Max	0,289	0,361	0,378	0,395	0,319	0,303
Min	0,228	0,301	0,314	0,334	0,244	0,260
DS	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Rango	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	0,04

Referencia: siglas correspondientes a la Tabla 3.

La determinación de la madurez de los frutos se puede realizar indirectamente, por valoración subjetiva según la experiencia ó por métodos gravimétricos, pues la densidad del fruto tiende a disminuir a medida que se acerca la maduración (Serrada, 2000). La técnica consiste en proceder probando con líquidos patrón de densidad mayor tal que el fruto maduro flote en él. Como ejemplo, los frutos maduros de “piñas maduras” (*Gen. Pinus*) cuyas densidades varían entre 0,86 y 0,97 g/cm³, se utilizan

aceites o agua como líquido patrón (Serrada, 2000). La densidad de los frutos frescos de chañar varían entre 0,27 y 0,44 g/cm³ lo que debería probarse con líquidos patrones con densidades semejantes.

Dimensiones:

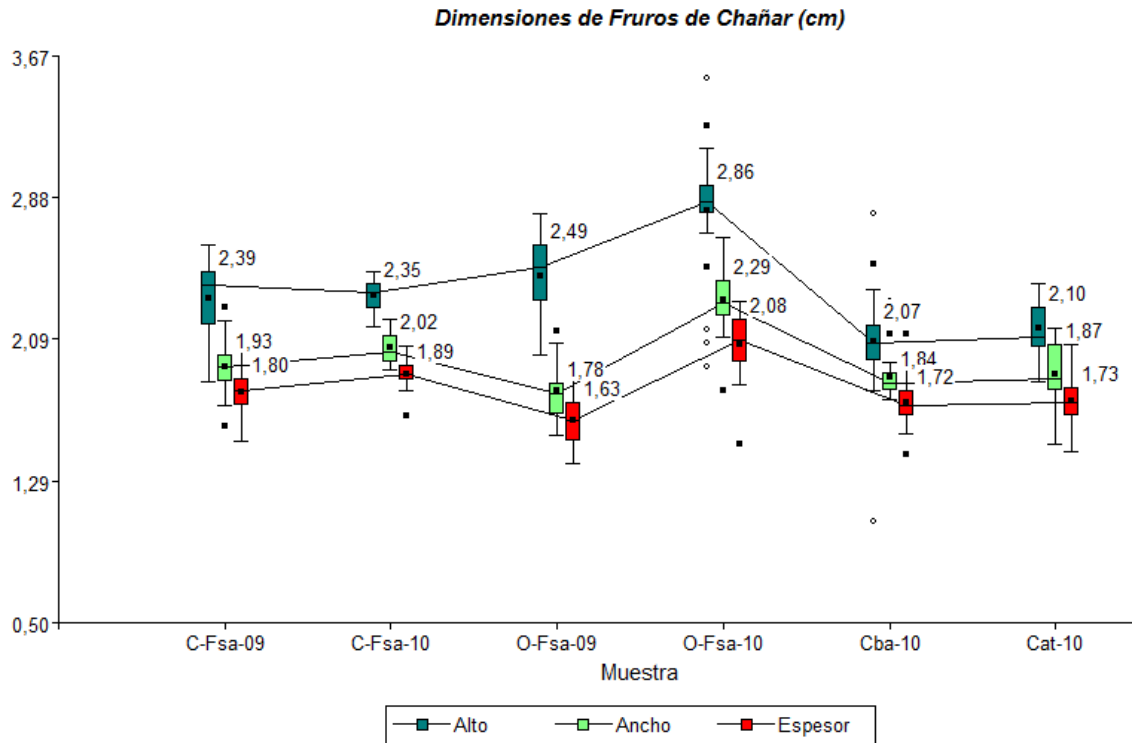
Se formaron grupos aleatorios de 25 frutos por cada lote estudiado y se determinaron manualmente sus dimensiones características (alto, ancho, espesor) mediante un calibre. Los resultados se exponen en la tabla 6. Para una mejor visualización de los datos los mismos fueron representados en un gráfico de Box-Plot de conectores visibles.

Tabla 6. Medidas de las dimensiones físicas de los frutos de chañar (n = 25).

Muestra	Variable	M±DS	Min	Max
Catamarca 2010 (Cat-10)	Alto	2,15±0,14	1,85	2,40
Catamarca 2010 (Cat-10)	Ancho	1,89±0,17	1,50	2,15
Catamarca 2010 (Cat-10)	Espesor	1,74±0,14	1,46	2,06
Córdoba 2010 (Cba-10)	Alto	2,08±0,31	1,07	2,79
Córdoba 2010 (Cba-10)	Ancho	1,87±0,12	1,75	2,30
Córdoba 2010 (Cba-10)	Espesor	1,73±0,13	1,44	2,12
Centro-Fsa-2009 (C-Fsa-09)	Alto	2,31±0,22	1,85	2,62
Centro-Fsa-2009 (C-Fsa-09)	Ancho	1,93±0,15	1,60	2,27
Centro-Fsa-2009 (C-Fsa-09)	Espesor	1,79±0,14	1,52	2,05
Centro-Fsa-2010 (C-Fsa-10)	Alto	2,33±0,08	2,16	2,47
Centro-Fsa-2010 (C-Fsa-10)	Ancho	2,04±0,09	1,92	2,20
Centro-Fsa-2010 (C-Fsa-10)	Espesor	1,89±0,09	1,66	2,05
Oeste-Fsa-2009 (O-Fsa-09)	Alto	2,44±0,23	2,00	2,79
Oeste-Fsa-2009 (O-Fsa-09)	Ancho	1,80±0,15	1,55	2,13
Oeste-Fsa-2009 (O-Fsa-09)	espesor	1,64±0,16	1,39	1,94
Oeste-Fsa-2010 (O-Fsa-10)	Alto	2,81±0,35	1,93	3,55
Oeste-Fsa-2010 (O-Fsa-10)	Ancho	2,31±0,18	1,80	2,66
Oeste-Fsa-2010 (O-Fsa-10)	Espesor	2,06±0,17	1,50	2,30

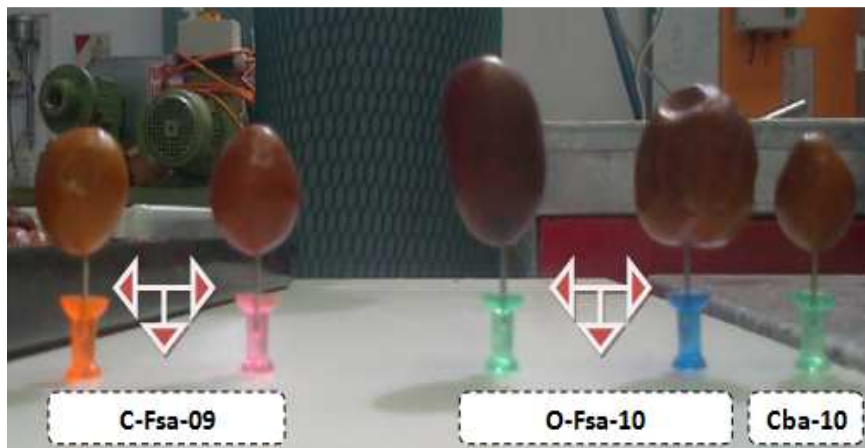
Fuente: Elaboracion y edición del autor con InfoStat, 2012 (version libre).

Gráfico 5. Valores en centímetro de altura, ancho y espesor de frutos estabilizados de chañar.



El gráfico nos muestra claramente que lideran en tamaño los frutos correspondientes a la muestra O-Fsa-10 cuya mediana fue de 2,86 cm de alto, 2,29 cm de ancho y 2,08 cm de espesor. Además en este lote, como lo muestra el Gráfico 4, aparecieron datos atípicos, entre ellos el más relevante fue un fruto cuyo peso fue de 9,12 g y la altura del mismo midió 3,72 cm. Con fines ilustrativos, mostramos imágenes de los frutos donde pueden observarse la variabilidad y las diferencias de tamaños.

Figura 10. Variabilidad del tamaño del fruto de chañar.



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor.

Tabla 7. Análisis de la varianza de las tres dimensiones tomadas a los frutos.

Muestra	Alto	Ancho	Espesor
Catamarca 2010 (Cat-10)	2,15a	1,89ab	1,74ab
Córdoba 2010 (Cba-10)	2,08ab	1,87ab	1,73ab
Centro-Fsa-2009 (C-Fsa-09)	2,31bc	1,93bc	1,79bc
Centro-Fsa-2010 (C-Fsa-10)	2,33bc	2,04c	1,89c
Oeste-Fsa-2009 (O-Fsa-09)	2,44c	1,80a	1,64 a
Oeste-Fsa-2010 (O-Fsa-10)	2,81d	2,31d	2,06d

Medias con una letra común en la misma columna, no son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

El análisis de la varianza muestra que existen diferencias estadísticamente significativas según prueba de Tukey ($p > 0,05$) para las dimensiones medidas en distintos lotes. Todos los parámetros muestran más o menos la misma variabilidad.

A modo de resumen de las dimensiones pomológicas del fruto de chañar, se realiza un promedio general de todos los parámetros físicos medidos y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Resumen general de parámetros físicos del fruto estabilizados, carozo y semilla de “chañar” expresados en valores medios, desvíos estándar y rango.

Parámetro	Variable	M±DE	Rango
Peso (g)	De diez frutos	29,50 ± 10,7	26,63 – 32,76
	Unitario ¹	2,76 ± 0,52	1,44 – 4,51
	Carozo	1,1 ± 0,2	0,87 – 1,65
	Semilla	0,14 ± 0,02	0,13 – 0,16
Densidad aparente (g/cm ³)	Frutos	0,311 ± 0,03	0,228 – 0,341
Dimensiones (cm)	Frutos	H: 2,39 ± 0,2	H: 1,81 – 2,77
		A: 2,02 ± 0,2	A: 1,60 – 2,27
		E: 1,83 ± 0,2	E: 1,52 – 2,05
	Carozo	H: 2,1 ± 0,3	H: 1,75 – 2,97
		A: 1,3 ± 0,1	A: 1,15 – 1,49
		E: 1,1 ± 0,1	E: 0,93 – 1,24

¹Peso unitario; H: altura; A: ancho; E: espesor

La Tabla de resumen 8, muestra que los frutos de chañar son poco homogéneos en cuanto a peso y dimensiones, atendiendo a que los rangos fueron amplios; los parámetros ancho y espesor mostraron ser variables algo más homogéneas independientemente del origen de la muestra, características comunes a frutos drupáceos (Alvarado, *et al.*, 2004). Haciendo el cálculo de frecuencia relativa para peso unitario con 5 clases, surge que el 57% de los frutos medidos responden a una marca de

clase (MC) de 3,29 (LI 1,64 - LS 3,14 g); el 26% responde a MC 3,89 g (LI 3,14 - LS 4,64 g) y el 14% restante responde a la MC 5,40 g (LI 4,64 - LS 5,40 g). Sólo el 4% de los frutos respondieron a una marca de clase superior a 6,90 g (LI 6,15- 9,12 g). Para las dimensiones altura, ancho y espesor, la tendencia de frecuencia es la misma que para el tamaño de los frutos, ya que esta intrínsecamente ligada con el peso unitario. El peso de la semilla, fue el parámetro que mostró una menor dispersión de todas las variables (0,13 – 0,16).

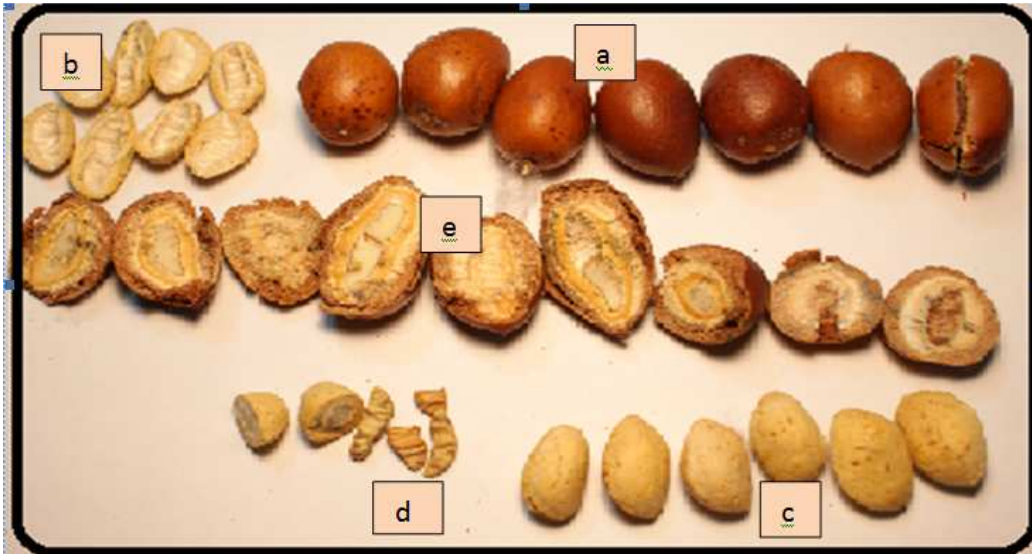
Según Silva *et al.*, (1999) el fruto de chañar es una drupa de 2-2,5 cm de diámetro, coincidente con los valores obtenidos en este trabajo. Becker, (1983), en muestras de frutos de chañar de Chile encontró que los pesos unitarios de estos frutos oscilan entre 2 y 6 g, siendo la media representativa 4,12 g. ; sin embargo, no hay datos bibliográficos de dimensiones pomológicas, peso de 10 frutos y densidad del fruto, a los fines de poder trazar una comparación; por lo tanto se comparan con otras drupas no leguminosas, entre ellas *Cordia boissieri* A., (olivo mexicano) cuyos frutos son también ovoides de 2,5 a 3,0 cm, carnosos y dulces; con 1 a 4 semillas, y con peso unitario de $5,42 \pm 1,32$ g (Alvarado, *et al.*, 2004). *P. chilensis* es una legumbre indehiscente alargada y comprimida de 8 a 10 cm de largo, 0,8 a 1,3 cm de ancho y 0,5 a 0,7 cm, de espesor (Henriquez, 1987; Serra, 1997). En el fruto hay entre 17 y 21 semillas de color castaño, de 0,6 a 0,7 cm de longitud y 0,3 a 0,5 cm de ancho (Hurtado, *et al.*, 2002). Los resultados morfológicos resultan importantes a la hora de diseñar instalaciones para la recolección y almacenaje del fruto.

Si tenemos en cuenta el peso unitario promedio del fruto (2,76 g) y el peso unitario promedio del carozo (1,1 g) y hacemos la relación $[(1,1 \times 100\%) / 2,76 \text{g}]$ podemos anticipar la participación de la pulpa en relación al fruto con un valor del 60% y del endocarpio en un valor del 40%; también podemos decir que la semilla representa el 5%. Del mismo modo podemos hallar la densidad teórica del fruto, considerando las medias de los tres parámetros dimensionales, el volumen es de $8,835 \text{ cm}^3$, por lo tanto la densidad es de $0,313 \text{ g/ cm}^3$ y la densidad del carozo $0,366 \text{ g/ cm}^3$.

Caracterización General de las Harinas Obtenidas del Frutos de Chañar:

En la Figura 9, podemos ver un corte longitudinal del fruto, mostrando sus partes constitutivas. La Figura 11, muestra como fueron separadas manualmente cada una de las partes.

Figura 11. Fotografía de frutos, endocarpio y semilla de *Geoffroea decorticans*

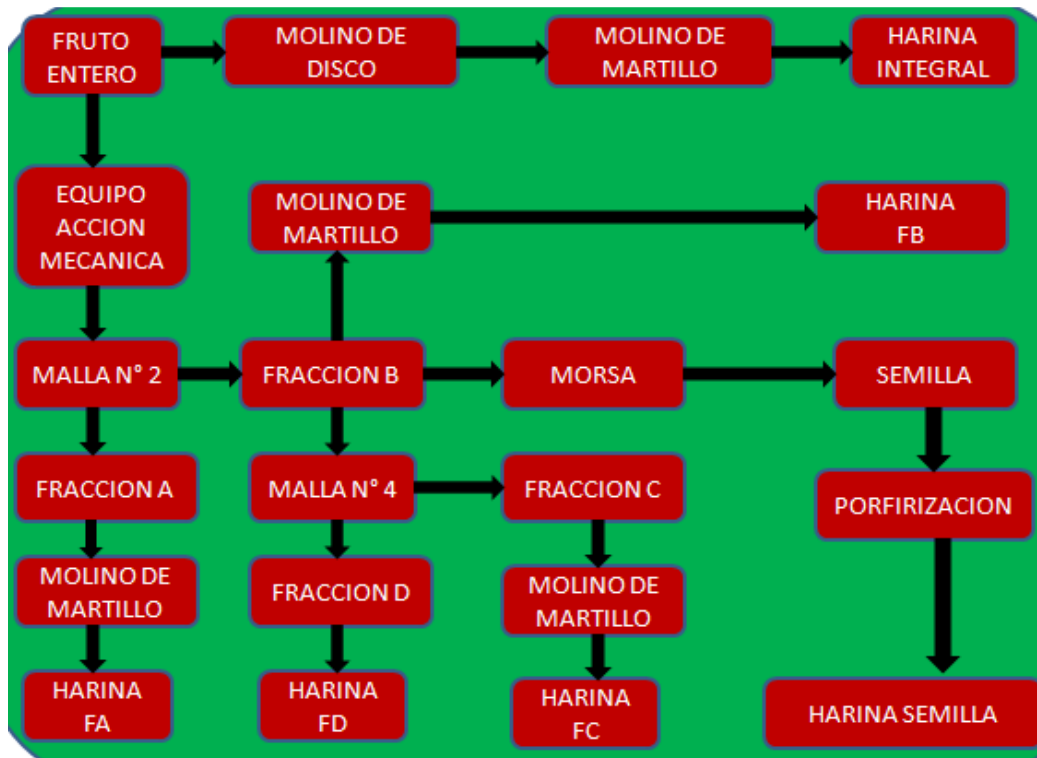


a-Frutos enteros; b- Endocarpio abierto; c- Endocarpio entero; d- Semillas; e- Corte transversal del fruto. **Fuente:** Fotografía tomada y editada por el autor.

Resulta difícil encontrar ejemplos de frutos leguminosos de características semejantes al chañar, pues la mayoría fructifican en forma de vainas, mientras que el chañar es una drupa. En un intento por establecer alguna comparación válida, presentamos a continuación resultados de otros autores sobre distintas leguminosas.

Carpentier (1998) afirmaba que la calidad nutricional de la harina de chañar podría mejorarse notablemente si se elimina la parte leñosa de la harina. A la fecha, en la bibliografía no se encuentra descrito método alguno que permita separar de manera eficiente, pulpa y carozo del fruto de chañar. Freyre *et al.*, (2003) lograron el fraccionamiento de vainas de vinal (*P. ruscifolia*), utilizando molinos de discos concéntricos, de estrías radiales y de martillo para separar exo-mesocarpio de cápsulas (endocarpio). A continuación se presenta el esquema de separación de las distintas fracciones que puede lograrse a partir del fruto de chañar.

Figura 12. Esquema de molienda de frutos secos de *Geoffroea decorticans*.



El proceso de obtención de harinas de chañar, está enmarcado en la estrategia de aprovechar la gran riqueza de los bosques chaqueños, como recursos alimenticios para uso humano y animal. En este proyecto, se ha probado la obtención de distintas harinas según la fracción del fruto que es factible de separación:

Harina Integral: Los frutos de chañar secos fueron sometidos a molienda íntegramente, logrando una harina de sabor dulce, color rojizo y con elevado tenor de lignina.

Harina de Fracción A (FA): Esta fracción incluye al exo-mesocarpio del fruto (piel y pulpa), se obtiene una harina similar a la integral en cuanto a sabor, color y textura, pero la misma presenta menor contenido leñoso. Esta harina es una fuente importante de hidratos de carbono. Su análisis se detalla en el cap. III.

Harina de Fracción B (FB): Está harina incluye al endocarpio y semilla, se caracteriza por ser rica en fibras insoluble, en su mayor parte lignina. También contiene lípidos y proteína que son aportadas por las semillas. Su análisis de detallan el cap. IV.

Harina de Fracción C (FC): Está harina incluye solamente al endocarpio, se caracteriza por ser rica en lignina. Su análisis de detallan el cap. V.

Harina de Fracción D (FD): Está harina incluye a las semillas con restos de endocarpio leñoso que proviene de la separación mecánica de la fracción B; se caracteriza por ser rica en lípidos; además contiene fibra insoluble (lignina). Su análisis de detallan el cap. IV.

Harina de Semilla (HS): Está harina incluye solamente a las semillas. Se caracteriza por tener alto contenido de lípidos y proteínas. No contenido fracción leñosa. Su análisis de detallan el cap. IV.

La harina de la fracción A y de semillas podría usarse en numerosas recetas de pan, tortas, rellenos o coberturas, flan, caramelos, etc. Las mismas pueden usarse suplementando con otras harinas como ser de trigo, centeno, entre otras. En anexo, se presenta una ampliación de una receta culinaria de la harina de chañar. Estas harinas de características leguminosas, podrían ser utilizadas en combinación a otras harinas más aditivos para formular productos libres de gluten dirigidos a grupos de personas con celiquía.

En el caso de las harinas con alto contenido de lignina su potencial está en la producción de bio-oil o materia prima para elaborar carbón activado como se explica en el cap. V.

Composición Porcentual de las Fracciones Respecto al Fruto Entero.

Relación Endocarpio y Semilla:

Para conocer la relación porcentual que guarda la semilla en la FB, se tomaron un total de 45 endocarpios y se los agrupó al azar en tres lotes de 15 endocarpios cada uno (Tabla 9), se retiraron las semillas mediante compresión con una morsa y se cuantificaron sus respectivas masas.

Tabla 9. Participación porcentual de la semilla en el endocarpio de chañar.

Lote	Peso Promedio Endocarpio(g)	Peso promedio de semillas (g)	%	Peso promedio de residuo leñoso (g)	%
1	16,02	2,04	12,73	13,98	87,27
2	17,32	1,90	10,97	15,42	89,03
3	20,24	2,39	11,81	17,85	88,19
Media		2,11	11,84	15,75	88,16

De la Tabla 9, podemos concluir que de la Fracción B (endocarpio + semilla), el 12% es representada por semilla y el 88% por endocarpio leñoso. Escobar *et al.*, (2009) encontraron que en la semilla de *P. chilensis*, entre el 13,0 y 19,4% corresponde a la testa (fracción leñosa) y entre 38,8 y 43,0 % a cotiledones; cómo podemos ver en el caso de *G. decorticans* es mayor el contenido de endocarpio que en *P. chilensis*.

Para determinar la relación porcentual que guarda la semilla en relación al fruto entero apelamos al siguiente cálculo: % Semilla = $[(12\% \times 40\%)/100\%] = 4,8 \approx 5\%$; Donde: 12 es el % que representa la semilla en el endocarpio; 40 es el % que representa el endocarpio más semilla en el fruto y 100 representa el total del fruto, este valor coincide con lo hallado por Becker, (1983) cuyo valor fue de $5 \pm 0,6\%$. Traskauskas, *et al.*, (2001), exponen en su trabajo que en el fruto del Algarrobo Blanco (*Prosopis alba*) el 9% corresponde a semillas.

Relación Porcentual Fracción A/ Fracción B

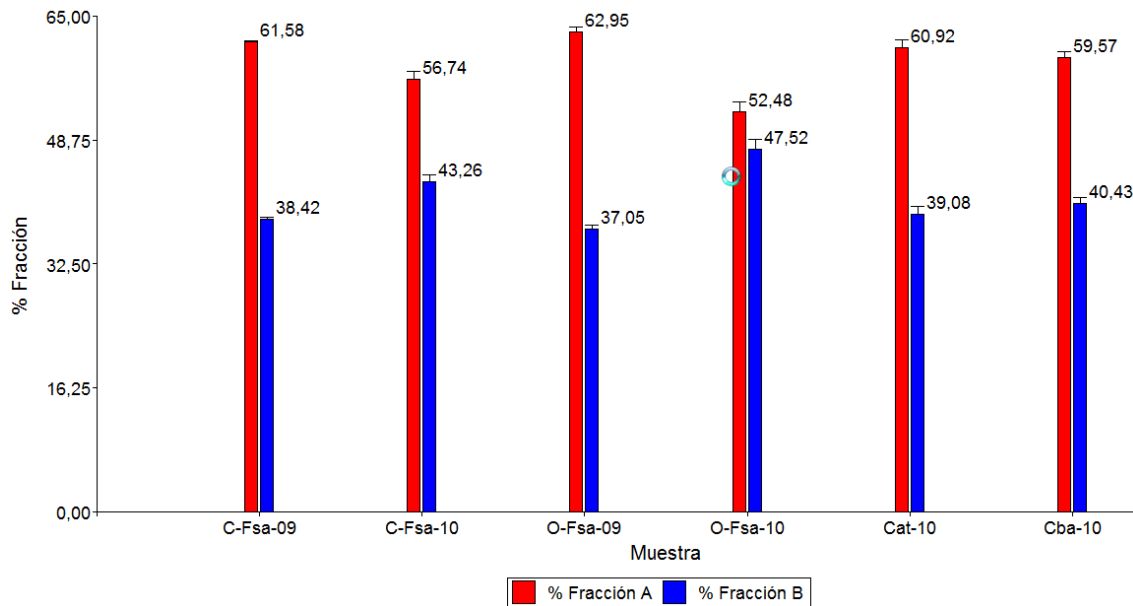
En la siguiente tabla podemos observar que existe en general una distribución casi similar de las fracciones, con un sesgo siempre superior de la parte pulposa del fruto, alrededor de un 10%. Los resultados obtenidos con el procedimiento de fraccionamiento de los frutos secos, mediante la acción de un equipo electromecánico, tal como se lo describió en materiales y métodos, el cual, resultó ser más apropiado a futuro escalamiento industrial.

Tabla 10. Relación porcentual de las fracciones A y B, valores medios, Min y Máx.(n=18)

Variable	M \pm DS	Min	Máx
% Fracción A (FA)	59,04 \pm 3,69	51,52	63,60
% Fracción B (FB)	40,96 \pm 3,69	36,40	48,48

Podemos notar que la fracción A, tiene un rango del 12%, de igual variabilidad resulta la fracción B.

Gráfico 6. Distribución porcentual de la Fracción A y B respecto al Fruto Entero en las diferentes Muestras.



En el gráfico podemos notar claramente lo expuesto con anterioridad, respecto de que la fracción A, siempre es superior a la Fracción B, independientemente del lugar de origen o año de muestreo. También podemos observar que en los frutos cosechados en la región del centro de Formosa fue más homogénea la relación porcentual, mientras que para los cosechados en la región oeste de la citada provincia, las relaciones porcentuales variaron con respecto al año de cosecha, siendo muy próximos ámbos porcentuales para el año 2010, mientras que la mayor diferencia se observó en la cosecha 2009 de esa misma región.

En la Tabla 11, podemos notar que para la fracción A, el 56% de las medias responden a la marca de clase inferior a 59% (LI 57,5%; LS 60,6%); y el 44% responde a marca de clase 62%, es decir que en menor proporción vamos a encontrar que la fracción A sea superior al 60% con respecto al total del fruto entero. Estas medidas, nos indican que la relación FA/FB es menor que 60/40, como se anticipo en la discusión de la tabla resumen 8; estas diferencias pueden deberse al método empleado para la separación de las fracciones, debido que para la relación 60/40 el método empleado fue la separación manual mediante el uso de un trinchante. Analizando los datos de la Fracción B, notamos que el 72% de las medidas responden a marca de clases inferior a 40,9 %, Tabla 11.

Tabla 11. Frecuencias de los porcentajes de fracción A y B.

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR	FRA
%FA	1	51,52	54,54	53,03	3	0,17	0,17
%FA	2	54,54	57,56	56,05	2	0,11	0,28
%FA	3	57,56	60,58	59,07	5	0,28	0,56
%FA	4	60,58	63,60	62,02	8	0,44	1,00
%FB	1	36,40	39,42	37,91	8	0,44	0,44
%FB	2	39,42	42,44	40,93	5	0,28	0,72
%FB	3	42,44	45,46	43,95	2	0,11	0,83
%FB	4	45,46	48,48	46,97	3	0,17	1,00

Referencia: MC: Marca de clase. FA: Frecuencia acumulada. FR: Frecuencia relativa.

A manera de cuadro resumen, en la tabla 12 se exponen los resultados de manera general, con el objetivo de simplificar los resultados de las relaciones porcentuales de cada fracción respecto al fruto entero.

Como media general, el %FA fue de 60,20 y mediana 60,25; valores máx. 64 y Min 57; mientras que para la %FB la media general fue de 39,61 mediana 39,76; valores Max 43% y Min 36%.

Tabla 12. Composición porcentual de las partes constituyentes del fruto de chañar.

Método de separación	Composición porcentual en base seca ¹		
	Fracción A	Fracción B	Semilla
Descascarado manual con trinchante ²	56,2±1 b	44,8±0,8 b	-----
Descascarado con trituradora mecánica, frutos macerados ³	58,29±0,2 a	41,71±0,2 a	
Descascarado con trituradora mecánica, frutos secos ⁴	59,71±2 a	40,3±2 a	
Rotura del endocarpio mediante compresión con morsa ⁵	-----	-----	(4,8 ± 0,8) ⁵

Medias con una letra común en una misma columna, no son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Referencia: ¹Una vez separada la fracción A de la B, se pesó esta última; la fracción A se calculó por diferencia. ²Resultados obtenidos de 100 fruto. ³Los ensayos se realizaron por triplicado a partir de 2 kg de frutos previamente macerados en agua por 8 h. ⁴Los ensayos se realizaron por triplicado a partir de 2 kg de frutos secos. ⁵Resultado obtenido de 45 carozos.

La técnica de maceración, se aplica a frutos carnosos en los que es preciso separar o destruir la pulpa del fruto para obtener la semilla o endocarpio. Se utilizan productos químicos como la lejía para descomponer la pulpa, que queda flotando mientras la semilla se hunde. Para la maceración con agua se emplea simultáneamente una trituradora o agitadora (Serrada, 2000).

El trillado, se aplica en frutos secos con semillas resistentes y consiste en producir mecánicamente la rotura de las envueltas de la semilla. Se puede hacer en máquinas como molinos de martillos o de cuchillas o bien extendiendo los frutos en una parva sobre el suelo y procediendo a su pisado o vareado. Se aplica el trillado en frutos de especies de los géneros *Robinia*, *Cercis*, *Catalpa*, etc. (Serrada, 2000).

La Tabla 12, muestra los distintos rendimientos obtenidos para las fracciones A y B, según el método de separación usado. Para los tres métodos empleados los rendimientos no difieren en mucho y la fracción A representa aproximadamente el 60% del total, correspondiendo el resto a la B. Para frutos de chañar (Chile), Becker, (1983) por método de disección manual del fruto encontró que la pulpa representa entre el 65 y 70% del total del fruto; valores superiores a lo encontrado en este ensayo; el endocarpio ocupa entre el 25 y 30%.

Hurtado *et al.*, (2002) para *P. chilensis* encontró que entre el 78 % y 70% del fruto corresponde a exo-mesocarpio y entre el 21 y 29% a endocarpio; sin embargo, Caparelli, (2008) encontró valores de exo-mesocarpio para *P. chilensis* y *P. flexuosa* de 65% y 61,1% respectivamente, mientras que el 34,2 % y 38,9% correspondieron al endocarpio, resultados similares a los encontrado en este ensayo. Para otras drupas, la relación porcentual ronda los valores 52/48, para la *Copernicia alba* M. (palma blanca) (Gorostegui, *et al.*, 2012).

La diferencia del método de separación manual respecto a los dos de separación mecánica, es que el primero permite obtener un endocarpio prácticamente libre de mesocarpio, mientras que en los dos restantes una pequeña porción del endocarpio termina contaminando a la fracción A. Si bien los valores arrojados son semejantes, el descascarado de frutos secos (trillado) es más conveniente por su practicidad y la posibilidad que brinda de un escalado a nivel industrial, si el objetivo es la producción de harina; pero si el objetivo es aprovechar los azúcares libres para elaborar jugos, jaleas, o bebidas fermentadas, el método por maceración seguido de filtrado resultaría más adecuado.

La semilla tiene escasa participación en el peso total de fruto, apenas superior al 5% y su separación del endocarpio es dificultosa. Sin embargo, el alto contenido en aceite (50%) de buena calidad (Lamarque *et al.*, 2000; Maestri *et al.*, 2001) torna atractiva su explotación. Su obtención y caracterización se explica con mayor detalle en el cap. IV. En la siguiente imágenes, se muestran los resultados del procedo de separación tanto de frutos secos, como del método de frutos macerados.

Figura 13. Separación de las fracciones A y B con molino de cuchillas.



Fuente: Fotografía tomada y editada por el autor.

Referencia: 1. Mezcla de FA y FB después de ser procesado en seco. 2. Separación de FA de FB mediante tamizado. 3.

Tabla 13. Rendimiento en harinas de las fracciones de los frutos de “chañar” (n = 3).

Harina	Rendimiento ¹ (%)	% Pérdida ³	Tamiz
Integral	76,4 ± 2	23,6%	0,50 mm
Fracción A	94,7 ± 0,8	5,3%	0,50 mm
Fracción B	33,6 ± 1,3	67,4%	0,50 mm
Semilla ²	100	-----	-----

Referencia: ¹Respecto al material molido. ²Molienda en mortero. ³No atraviesa el tamiz.

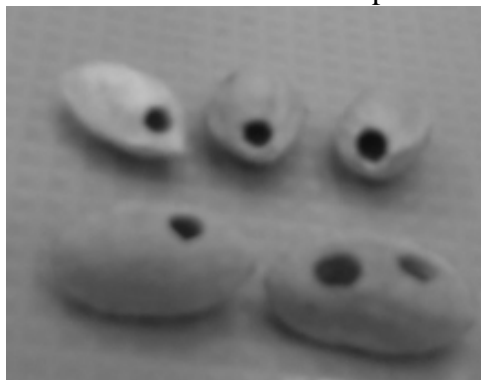
Los resultados mostrados en la Tabla 13 indican que la harina integral y la harina de la fracción A dan los mejores rendimientos, aunque esta última es la más adecuada para el proceso de molienda, debido al bajo contenido leñoso y al alto rendimiento en harina (94,7 ± 0,8). La fracción A representa la mayor proporción del fruto (61%); la harina obtenida de esta fracción, se caracteriza por ser dulce y podría usarse como se dijo anteriormente en formulaciones para tortas, rellenos y flanes, sola o en combinación con otras harinas, existen antecedentes que muestran el uso de harinas

de frutos de leguminosas silvestre en formulaciones de productos de panadería, como potenciadores nutricionales y funcionales (Escobar, *et al.*, 2009; Traskauskas, *et al.*, 2001; 2002; Felker, *et al.*, 2003; Gonzales, *et al.*, 2008; Carvalho, *et al.*, 2011).

Zamora Rueda *et al.*, (2008), analizaron parámetros tales como capacidad de retención de agua, de intercambio catiónico y de absorción de moléculas orgánicas y concluyeron que las fibras del chañar, tienen buenas propiedades alimentarias. Sin embargo, estos autores no realizaron estudios de capacidad fermentativa, a fin de conocer los efectos benéficos que este proceso tendría para la fisiología humana, como se exige actualmente (Valencia y Román, 2004; Aranceta y Gil, 2010).

En ocasiones se observaron frutos del lote O-Fsa-10 infestados por *Amblycerus dispar* (Sharp), Coleóptera; lo que explica el bajo valor lipídico para esta muestra (1,54%).

Figura 14. Endocarpio de frutos de chañar infestados por *A. dispar*.

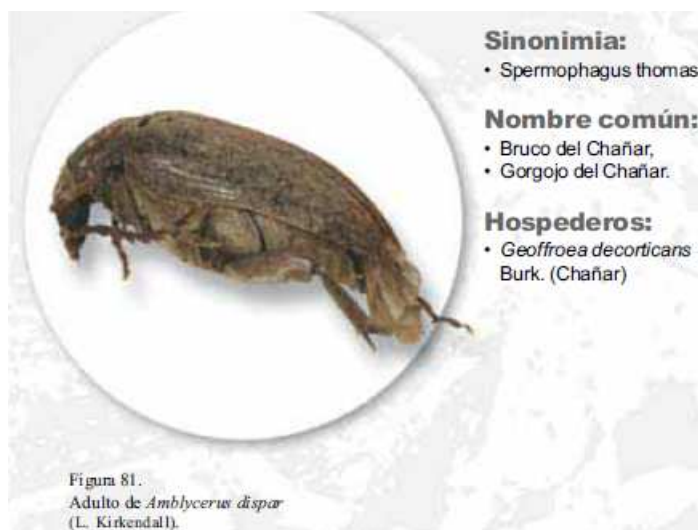


Referencia: Fotografía tomada y editada por el autor.

Si la infestación llega a ser elevada, el insecto sólo consume la semilla (cotiledón), dejando intactos el pericarpio (epicarpio, mesocarpio y endocarpio). Aunque se pierde así la posibilidad de explotar el aceite, el resto de los componentes de fruto quedan intactos y pueden aprovecharse para elaborar dulces a partir de la fracción A, así como también bio-oil y carbón activado a partir del endocarpio.

En estado adulto, esta coleóptera mide aproximadamente 8 mm. El ciclo de vida es anual. Las hembras ponen huevos al exterior de los frutos en desarrollo, mientras que las larvas barrenan al interior y entran a las semillas, pupan en ellas, luego adulto, emerge del fruto. Su capacidad de dispersión es alta, los adultos son buenos voladores. La larva consume la totalidad de la semilla (Figura 14). Además es posible observar en los frutos orificios de salida. No existen antecedentes de técnicas de manejo integrado (Terán y Muruaga, 1979; Silva, *et al.*, 2008).

Figura 15. Imagen de *A. dispar* adulto.



Fuente: Manual de Plagas y Enfermedades del Bosque Nativo en Chile. Página 153

Estas Coleópteras; con frecuencia son infestadores de frutos de *Prosopis* quienes fructifican en el mismo periodo que *G. decorticans*. Existen antecedentes que muestran la presencia de estos insectos con variación de infestación que van desde 5% a 35% en frutos de *P. alba* de los bosques Formoseños (Monzón, *et al.*, 2005; Kingsolver, 1982).

Composición Química Proximal de la Harina Integral del Fruto de Chañar

Para proponer alternativas de usos a base del fruto de esta leguminosa autóctona, se evaluó las potencialidades nutricionales que presenta la harina del fruto entero que puedan ser utilizadas como fuente de macro y micro nutrientes; con principal atención en energía, proteína, fibra, carbohidratos y minerales.

Tabla 14. Composición proximal de fruto entero de “chañar” (base seca).

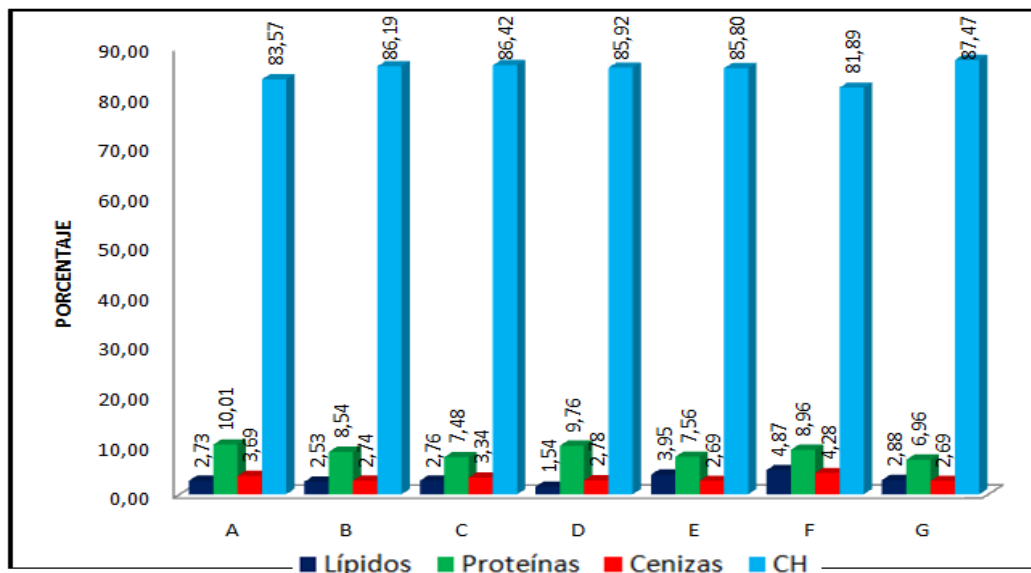
Parámetro	C-Fsa-09	C-Fsa-10	O-Fsa-09	O-Fsa-10	Cat-10	Cba-10	S.E-98*
Lípidos	2,7±0,1 b	2,5±0,1 b	2,8±0,2 b	1,5±0,3 a	4±0,04 c	2,9±0,1 b	4,9±1,4
Proteínas	10,01±0,2 c	8,5±0,4 b	7,5±0,04 a	9,8±0,4 c	7,6±0,1 ab	7±0,5 a	9±3
Cenizas	3,7±0,01 d	2,5±0,01 a	3,3±0,08 c	2,8±0,02 b	2,7±0,1 a	2,7±0,1 a	4,3±0,8
HC	83,6±0,5 a	86,2±0,7 bcd	86,2±0,9 cd	85,9±0,7 b	86±1 bc	87,5±1 d	81,9±4

*Extraído de Charpentier, 1998 (Santiago del Estero). Las letras iguales en la misma fila indican que no existe diferencia significativa (Tukey, $p \leq 0,05$).

En la Tabla 14, se muestran los resultados de los análisis químicos de las muestras estudiadas en el presente trabajo. No se observan grandes variaciones, a pesar de que los frutos fueron cosechados en diferentes años y/o regiones. Esto implica

que los frutos se pueden utilizar para fines industriales, independientemente de su origen. Para una mejor apreciación de los resultados de la Tabla 14, y con el fin de justificar lo dicho anteriormente, se representa gráficamente:

Gráfico 7. Variación en el contenido de macronutrientes en el fruto entero de chañar



Referencia: **A:** C-Fsa-09. **B:** C-Fsa-10. **C:** O-Fsa-09. **D:** O-Fsa-10. **E:** Cat-10. **F:** Cba-10. **G:** Santiago del Estero-98

Los valores de proteína bruta rondan entre (100 y 70 g/kg), son superiores a los reportados por Charpentier, (1998) para la misma especie (67 g/kg), e inferiores a los valores reportados para *Prosopis ruscifolia*: 127 g/kg (b.s); *P. glandulosa Fabaceae*: 116 g/kg (b.s) (Freyre *et al.*, 2003). En su composición nutricional, la harina del fruto entero presenta hasta un 87 % carbohidratos totales (azúcares simples, celulosa, fibras y también lignina aportada por el carozo) y bajo contenido de lípidos (2 a 5 %).

En síntesis, los niveles de los parámetros obtenidos en chañar fueron en general coincidentes con lo reportado en la literatura para frutos o fracciones de molienda de la misma especie, como así también de diversos *Prosopis* (Freyre *et al.*, 2000; 2003, Maestri *et al.*, 2001, Charpentier, 1998).

En la siguiente Tabla 15, se presenta los resultados del contenido químico proximal, FDA y minerales obtenidos a partir de harina integral de una muestra única conformada por frutos de C-Fsa-09-10 y O-Fsa-09-10 que fueron seleccionados al azar por método de cuarteo. Una vez conformada la muestra de frutos, fueron procesados según los procedimientos explicados y la harina obtenida fue evaluada en contenido de proteína, lípidos, cenizas, carbohidratos, fibra bruta, fibra detergente ácida (FDA) y en los siguientes minerales: Sodio (Na), Potasio (K), Cobre (Cu), Magnesio (Mg), Cinc

(Zn), Calcio (Ca), Hierro (Fe), Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Molibdeno (Mo) y Manganeso (Mn).

Tabla 15. Composición proximal y minerales de harina del fruto entero de chañar (b.s) más valores medios y desvío estándar (n = 3).

Parámetro %	Cenizas	Proteínas	Lípidos	Carbohidratos Totales							
				Disponibles	Fibra detergente ácida						
Harina Integral	3,7 ±0,2	10± 0,2	4,3 ± 0,5	45,8± 1	36,2± 0,5						
Miligramos de minerales por kg de fruto seco											
Na	K	Cu	Mg	Zn	Ca	Fe	Pb	Cd	Cr	Mo	Mn
170,40 ± 1,32	13511,70 ± 2,01	13,52 ± 0,02	515,6 ± 3,5	9,70 ± 0,05	657,6 ± 1,7	21,2 ± 0,6	0,54 ± 0,003	<dl	1,50 ± 0,001	0,51 ± 0,001	4,04 ± 0,01

Como podemos notar en la Tabla 15, los valores de proteínas, cenizas, lípidos y carbohidratos totales no se alejan de los valores ya analizados, por lo que podemos decir, que estos parámetros son bastante robustos, no tienen mucha variabilidad con respecto al origen de la muestra como los años estudiados.

Cálculo de Valor Energético:

- ✓ Valor Energético (Kcal/100g harina Integral), considerando azúcares absorbibles: = [(10x4) + (4,3x9) + (45,8x4)] = 261 Kcal
- ✓ Valor Energético (Kcal/100g harina Integral), considerando carbohidratos totales: = [(10x4) + (4,3x9) + (82x4)] = 406 Kcal

En referencia, al contenido energético a pesar de realizarse los cálculos considerando los valores de carbohidratos totales (incluyendo lignina), y carbohidratos disponibles, si se piensa destinar a esta harina para elaborar un suplemento dietario o utilizarse por sí sola en alimentación animal, el valor 261 Kcal/100g es el que debería considerarse, debido a que la lignina es completamente indigerible tanto para monogástricos como para poligástricos (Machado, 1997). La definición de fibra cruda es un intento para separar los carbohidratos más fácilmente digeribles de aquellos que no lo son, y su exceso por lo general, va acompañado por baja energía (Vargas, 2002).

Los frutos de chañar son considerados como parte de la dieta de muchos animales, como se mencionó en el capítulo I, entonces la harina integral podría

destinarse íntegramente para elaborar suplementos balanceados, teniendo en cuenta el requerimiento nutricional y energético del animal al cual se destinará dicho suplemento. Al respecto, el valor energético que aporta la harina de frutos de *P. alba* es de 313-360 Kcal/100g (Felker, 2002; González, *et al.*, 2008; Grados *et al.*, 2000). La harina de algarroba es muy buena no sólo para la alimentación humana (Bernardi, *et al.*, 2006), sino para la alimentación de los animales. No es raro ver al ganado vacuno comiendo los frutos directamente del árbol del algarrobo o los frutos que se encuentran en el suelo, y constituye una alternativa válida en la dieta de esos animales. El azúcar representa por lo menos la mitad del peso del fruto, lo cual le da un sabor distinto, algo dulzón, característico de la harina de algarroba, en este aspecto, son semejantes con los frutos de chañar. El mayor aporte energético en la harina de frutos enteros de chañar justamente se da por el elevado tenor de carbohidratos, aunque la presencia de proteína también es significativa. Según Becker, (1983) el fruto entero de chañar contiene 37% de azúcar y 26% de hemicelulosas, es decir, 63% de nutriente digerible por animales poligástricos (Hernández, *et al.*, 2005).

Estudios relacionados con especies forrajeras nativas como alfalfa (*Medicago sativa*), aro aro (*Aegiphila sp.*), oropel (*Eritrina sp.*), gramalote (*Panicum maximums*) muestran que los valores energéticos (\approx 300 Kcal/100g) son similares a lo que aporta esta harina.

Contenido de Fibras:

Existen numerosas publicaciones sobre técnicas para evaluar fibra, el sistema detergente es el más usado, aunque existen métodos más modernos, la accesibilidad y los costos de estos métodos son factores limitantes para muchos laboratorios. El término fibra dietaría en nutrición humana se refiere a los componentes de los alimentos derivados de plantas que no son digeribles por los sistemas enzimáticos de los mamíferos. La fibra está constituida por celulosa, lignina, hemicelulosa, pectina, inulina, agar, quitina y gomas, Seguras *et al.*, (2007).

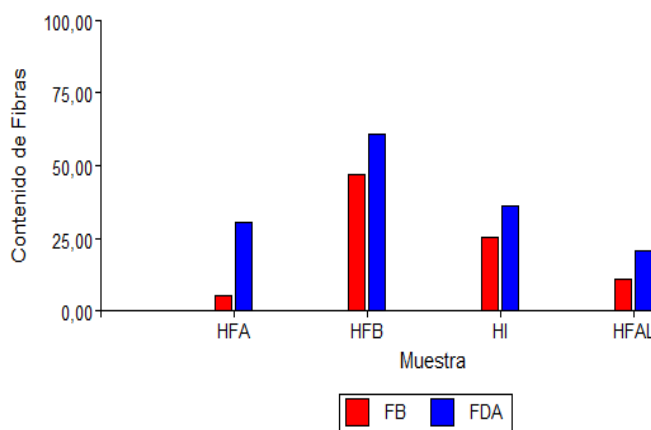
Los altos porcentajes de fibra cruda o bruta, en la harina integral (252,5 g/kg) indicarían que solamente podrían ser utilizados en alimentación animal, como suplemento de forrajes en dietas palitivas (Cáceres *et al.*, 2006; Vargas, 2002). El método más empleado para elaborar suplementos dietarios para animales es el método cuadrado de Pearson, que permite determinar la proporción en que se debe mezclar dos o más alimentos para balancear un nutriente. Es aplicable al caso relativamente frecuente y práctico donde un ganadero compra concentrados para mezclar con una

materia prima disponible. Es imprescindible, en este caso, poder determinar previamente el requerimiento animal en el nutriente a formular así como el contenido que van a constituir la ración (Apas, 2010).

La fibra detergente ácido (FDA), aísla principalmente celulosa y lignina, pero no hemicelulosa (Seguras *et al.*, 2007). El gráfico 8, muestra un contenido de FDA superior al de fibra bruta en todas las harinas: fracción A (HFA), fracción B (HFB), integral (HI) y fracción A previamente lavado con agua caliente para eliminar compuestos solubles, principalmente azúcares (HFAL), resaltando en la harina de la Fracción B el mayor contenido de fibra compuesta por lignina y celulosa (605,9 mg/kg), coincidente con la fracción leñosa que conforma al endocarpio. En la misma harina, el valor de fibra bruta (467,8 g/kg), es muy elevado.

En el Gráfico 8, también se observa que en la fracción A, que corresponde a la pulpa del fruto el contenido de lignina es menor al 5%. En la harina integral (fruto entero), la relación FB/FDA esta en consonancia con la relación porcentual Fracción A/Fracción B, dado que la FA es mayor en proporción y posee poca lignina.

Gráfico 8. Relación en contenido de fibra bruta y fibra ácido detergente para harinas de fruto de *Geoffroea decorticans*.



Zamora Rueda, *et al.*, (2008), en su trabajo *comparación de las propiedades funcionales entre frutos y fibras de mistol y chañar*, llegaron a la conclusión que las fibras extraídas de los frutos tienen propiedades funcionales aceptables para ser utilizadas en la alimentación humana; aunque en este trabajo, no se aclaran de que fracción del fruto extrajeron las fibras analizadas.

Las harinas de las fracciones A tanto cruda como lavada (HFAL) se analizan con mayor detalle en el capítulo III.

Minerales:

La composición en macro y micro nutrientes minerales (Tabla 15), señalan que el chañar es una fuente interesante de ellos, destacándose como valores importantes en la harina integral el potasio (13511,70 mg/kg), el calcio (657,64 mg/kg), el magnesio 515,06 mg/kg); además en lo que respecta a metales pesado se encuentran en muy bajas concentraciones. Según lo observado por Charpentier, (1998), para harina integral de la misma especie, presentaron menores concentraciones para potasio y calcio (10054; 542 mg/kg), mientras que para magnesio fueron mayores (634 mg/kg). Para muestras de harina integral estudiada por Becker, (1983) en frutos colectados en Región I, Zona VIA, Chile, los valores para Fe, Mn, Mg, Ca son coincidentes, mientras que en Cu, Zn, K, Na los valores hallados en este trabajo fueron superiores.

CONCLUSION:

La obtención de harina de chañar está enmarcada en la estrategia de uso sustentable de la riqueza de los bosques chaqueños, particularmente como recurso alimentario para usos humano y animal. La harina de chañar podría usarse en formulaciones para panes, tortas, rellenos o coberturas, flanes y caramelos, sola o combinadas con otras harinas, como las de trigo y centeno, entre otras. Se espera que estos resultados sirvan para la obtención de productos alimentarios económicos y de fácil elaboración a partir de estos frutos, fuentes renovable y abundante en la provincia de Formosa. Aunque se ha observado infestación de *A. dispar*, este afecta sólo a la semilla, pudiéndose emplear el resto del fruto hasta que se logre una manera efectiva de controlar al insecto.

La fracción más representativa del fruto fue la fracción A que representa el 61% del fruto, del cual se obtuvo un 94,7% de rendimiento en harina. El endocarpio (fracción B), representa el 39% del fruto y de él sólo se obtuvo un 33,6% de harina el cual presentó un 80% de hidratos de carbono, en su mayoría del tipo lignocelulósico. La semilla representa sólo el 5% del fruto pero posee un 50% de aceite.

Capítulo III

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN A. ELABORACIÓN Y EVALUACION SENSORIAL DE ACEPTABILIDAD DE DULCES. CARACTERIZACIÓN Y POTENCIALIDADES DEL RESIDUO GENERADO.

INTRODUCCIÓN:

En el presente capítulo, se evaluó la posibilidad de elaborar mermeladas (producto A) y dulce de aspecto similar al elaborado con batata (producto B) a partir de la pulpa comestible de los frutos de chañar. Para ello, se propuso desarrollar las formulaciones de dichos productos buscando mantener las cualidades físico químicas y hedónicas del fruto (color, sabor, azúcares naturalmente presentes). Como primer paso se caracterizó químicamente la harina (parte mollar) destacando el contenido de carbohidratos (85,6%), proteína (9,4%) y minerales (4,2%). También se realizó una encuesta para medir su aceptabilidad individual y las preferencias de los jueces consumidores respecto a cada uno de ellos.

Además, se caracterizó químicamente (perfil de aminoácidos) y funcionalmente la harina de la fracción A obtenida de frutos maduros de *G. decorticans* recolectados en distintas zonas de Formosa, en distintos años, también se hizo lo propio con lotes recolectados en otros lugares de Argentina, con fines comparativos. Con este planteo se persigue un uso sustentable del fruto para minimizar la generación de residuos durante el proceso.

MARCO TEÓRICO:

Según lo desarrollado en los capítulos anteriores, los frutos de chañar constituyen un alimento valioso para seres humanos y animales en muchos lugares semiáridos de nuestro país, en especial en comunidades aborígenes y rurales. El aprovechamiento integral de estos recursos naturales representa un reto para aportar nuevas ideas en la elaboración de productos, que pudieran ser utilizados por el hombre. Dentro de las 180 plantas utilizadas por los aborígenes como fuente de alimentos se encuentra este árbol frutal (Arena, *et al.*, 2006). Ciertos estudios muestran al fruto de chañar con un alto potencial alimenticio (Charpentier, 1998; Arena, *et al.*, 2006); se resaltan las cualidades nutricionales de la harina integral. Además, el mesocarpio junto

al epicarpio constituyen una importante fuente de hidratos de carbono, flavonoides y fibras (Silva, *et al.*, 1999).

En los últimos años, se ha intensificado la tendencia a buscar y consumir alimentos saludables, esto implica la necesidad de conocer qué constituyentes contienen los alimentos que consumimos y en lo posible agregar a los tradicionales, aquellos que no poseen o lo tienen en baja proporción, a fin de lograr funcionalidad (Aranceta y Gil, 2010). Entre los componentes normalmente escasos en nuestra dieta, están las fibras, material que en la harina de frutos de chañar es abundante (Zamora Ruedas, *et al.*, 2008; Becker, 1983).

El arropo, es un derivado de frutos de chañar que no está homologado en el Código Alimentario Argentino (CAA). Conociendo que la fracción A de los frutos de chañar es una fuente rica en azúcares (Becker, 1983; Pensiero, *et al.*, 2004) y que existen antecedentes científicos que avalan su consumo, se pensó en la elaboración de dulces como una alternativa interesante para dicha materia prima, teniendo en cuenta que no existen datos bibliográficos ni registrales que indiquen toxicidad alguna para dicho fruto.

El Código Alimentario Argentino, en el capítulo X (Alimentos Azucarados) expresa:

Mermelada:

Se entiende por mermelada a la confitura elaborada por cocción de frutas u hortalizas (enteras, en trozos, pulpa tamizada, jugo y pulpa normal o concentrada), con uno o más de los edulcorantes (azúcar, dextrosa, azúcar invertido, jarabe de glucosa o sus mezclas). El producto terminado tendrá consistencia untable, tendrá sabor y aroma propios, sin olores ni sabores extraños. Cuando la naturaleza de la materia prima lo exigiere, se admitirá la presencia de piel y/o semillas en la proporción en que naturalmente se encuentren en la fruta fresca y en la parte proporcional que corresponde de acuerdo a la cantidad de fruta empleada. El producto terminado deberá contener una cantidad de sólidos solubles no menor de 65% (determinados por refractometría según la Escala Internacional para sacarosa).

Dulce de Batata:

Con excepción para el dulce de batata, se admitirá una cantidad de sólidos solubles no menor de 60% (determinados por refractometría según la Escala Internacional para Sacarosa), y en el que queda permitido el empleo de gelatina como

substancia gelificantes, en la cantidad mínima indispensable para obtener el efecto deseado. Deberán cumplimentar las siguientes condiciones:

- a) Tendrá una textura firme y consistencia uniforme a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).
- b) Sabor y aroma propios, sin olores ni sabores extraños.
- c) no deberá contener piel, semillas (exceptuando los casos en que por las características morfológicas y/o estructurales no sea posible su eliminación como en las frutillas, higos u otros semejantes).
- d) Este producto se rotulará: Dulce de..., llenando el espacio en blanco con el nombre de la fruta, tubérculo u hortaliza, con caracteres de igual tamaño, realce y visibilidad. En caso de mezcla, se mencionarán en el orden decreciente de sus proporciones. Se consignará el peso neto.

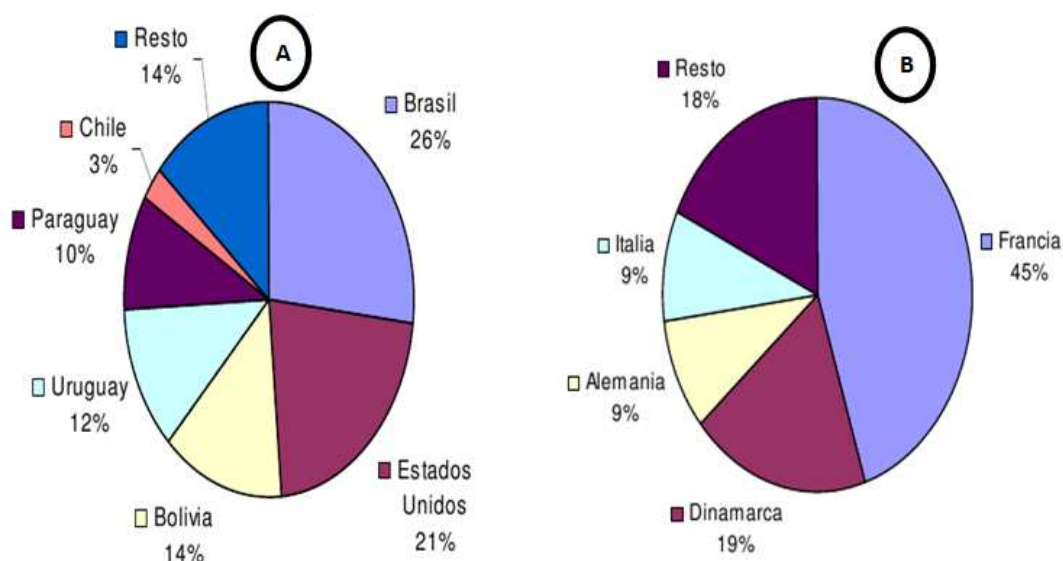
Mercado de Consumo:

Un informe elaborado por Franco, (2012) en la revista “Alimentos Argentinos”, sobre jaleas y mermeladas muestra que las características del mercado de las mermeladas y jaleas tienen al momento de compra, una similar pauta sensorial, un igual momento de consumo y suelen exhibirse en los comercios en forma conjunta o muy cercana. Ambos productos pueden consumirse como un “untable”, es decir, utilizarlos para acompañar alguna galletita de agua o de salvado, tostada, pan fresco, grisín, etc.; o bien utilizarse en la repostería (elaboración de tortas, postres, galletitas dulces, pastelitos, y otros).

Comercio internacional:

La evolución de las exportaciones de jaleas y mermeladas en los últimos cinco años muestra una tendencia decreciente. En relación a los destinos, los países limítrofes, en conjunto, totalizan el 65 % de los embarques, destacándose Brasil, con el 26 % (A). Dentro de las presentaciones, predominan claramente las mermeladas en envases para consumo doméstico. Las importaciones también evidencian una tendencia a la baja. Sus principales orígenes son países de la Unión Europea, con predominio de Francia. Los productos importados se comercializan principalmente en el mercado “gourmet” (B).

Grafico 9. Principales países Exportadores (A) e Importadores (B) de Mermeladas.



Fuente: Franco, 2012.

Los canales de distribución de las mermeladas pueden agruparse en el canal tradicional: almacenes, despensas, mini mercados y autoservicios, canal de supermercados e hipermercados y canal institucional: restaurantes, bares, establecimientos educativos y “fast foods”.

Mermeladas Regionales y Artesanales:

Corresponde efectuar una distinción entre las mermeladas denominadas industriales, por un lado, y las regionales o artesanales, por el otro.

En general puede considerarse que las primeras implican una producción de carácter uniforme, en una escala mucho mayor a las regionales/artesanales, y con una distribución de alcance nacional. Por el lado de las mermeladas regionales y/o artesanales, se distingue la presencia de producciones en pequeña escala, y también de mermeladas de frutas típicas de cada región, y, aunque generalmente el radio de cobertura geográfica de estas empresas artesanales es de carácter local, algunas firmas logran distribuir sus productos a nivel nacional a través de la colocación de sus mermeladas en las grandes cadenas minoristas del país (Franco, 2012; Emaldi, *et al.*, 2006; Riberos, *et al.*, 2003; Shena y Gunson, 2006).

Desde el punto de vista de la comercialización, mermeladas y jaleas industriales se presentan ante los consumidores bajo una determinada marca, lo que brinda un carácter fuertemente distintivo al producto. No todas las producciones artesanales, en cambio, poseen un nombre especial que las distinga del resto (Franco, 2012).

Por lo general mermeladas y jaleas se venden en potes de plástico o de vidrio. Existen diversas presentaciones que varían en función de la fruta utilizada (damasco, naranja, frutillas, etc.) así como también si son clásicas o “light”.

Una de las formas tradicionales en Argentina en la confección de dulces sin agregado de azúcar, ni conservantes es el “arropo”, que se elaboran por lo general con frutos silvestre (chañar, algarroba, mistol, tuna, etc.), que contienen alto tenor de glúcidos simples. El ropo es elaborado en provincias como Santiago del Estero, Santa Fe y aquellas pertenecientes al Noroeste argentino (Arena, *et al.*, 2006; Anónimo, 2012).

Arropo:

En el CAA, capítulo XIII, figura como único precedente el ropo de uva, con un contenido mínimo de 500 g de azúcar reductor por litro, expresado como dextrosa.

Es una forma tradicional de hacer dulce. En la práctica podríamos decir que es similar a una mermelada. En el caso del ropo de chañar se lo considera un dulce de alto valor energético, parecido a la miel de caña, que se obtiene de la concentración del azúcar de las frutas del mismo

La palabra deriva del árabe "ar-rurb" que expresa la idea de "jugo de fruta cocido" (Petryk, 2005). En el caso netamente argentino, se identifica como un dulce hecho con la pulpa de algunas frutas como uva, tunas, algarrobas, higos, chañar, mistol, hervida lentamente hasta que adquiriera consistencia de jalea. Así podríamos definir que el ropo es un dulce sin agregado de azúcar. No todas las frutas tienen el mismo tratamiento, depende de lo pulposo y del contenido de jugos (Petryk, 2005).

Preparación:

Primero se eligen frutos sanos y limpios, los cuales deben colocarse en una olla, se los cubre con agua y se los hierva hasta que las frutas estén blandas, casi disgregadas. Se retira del fuego, se deja enfriar y se le agrega una mayor cantidad de agua para terminar de disgregarla con las manos, disolviendo el azúcar de los frutos en el agua (también se la puede moler en un mortero y luego mezclarla con el agua de la olla). Posteriormente se escurre bien toda la fruta, quedando en la olla una borra espera de color caramelo, la cual debe eliminarse totalmente colando el agua con un lienzo de

algodón, varias veces, hasta que quede un agua dulce (sin sólidos). Luego se lleva al fuego, se hiere, removiendo lenta y constantemente hasta que en su fase final toma el característico color marrón oscuro del arrope (Comunicación personal Sr. Sánchez, Teodoro, “*Arropero*” de la Provincia de Catamarca).

Otra receta propuesta por César Cajal, Localidad La Casilla, Boca del Tigre, tomada de *Saberes y Sabores Norteños: Ministerio de Desarrollo Social de la Nación*, 2012), expresa:

Ingredientes (para 1 litro de arrope):

- 15 a 20 kg de fruto del chañar
- Agua (cantidad necesaria)

Preparación:

Cosechar el chañar (la época del año es diciembre a febrero, aproximadamente). Lavar bien el fruto. Ponerlo en olla de fundición a lo que se agregará el doble de agua a la cantidad de chañar que se utilice. Hacer hervir aproximadamente 3 horas a fuego suave, revolviendo de tanto en tanto para que no se pegue. El chañar soltará una especie de tinta, en ese momento se lo saca del fuego y se deja enfriar. Luego se amasa el fruto para separar la pulpa de la semilla y del carozo, y que suelte el jugo de color amarronado, se lo vuelve a poner en la olla. Se lo cuele con un lienzo o tul fino y se lo cocina nuevamente alrededor de 1 hora, removiendo de vez en cuando. Cuando la preparación adquiera el punto de hilo, se considera por terminado el proceso de elaboración.

Productos Orgánicos:

Los productos etiquetados como “orgánicos” son aquéllos que han sido certificados como producidos con métodos de producción orgánica claramente definidos. En otras palabras “orgánico” se refiere al proceso de producción más bien que al producto en sí mismo (FAO). La agricultura orgánica es más conocida como método agrícola en el que no se utilizan fertilizantes ni plaguicidas sintéticos. Pero en esa descripción no se menciona la esencia de esta forma de agricultura, que consiste en la gestión holística del sistema agrícola. Según la definición del Codex Alimentarius, “la agricultura orgánica es un sistema holístico de ordenación de la producción que promueve y mejora la salud del agrosistema, con inclusión de la biodiversidad, los ciclos biológicos y la actividad biológica del suelo. Según el Reglamento CEE 2029/91

de la Comunidad Europea la producción orgánica es entendida como: “Sistema de manejo de explotaciones agrícolas que utilizan prácticas ambientalmente amigables para la cosecha de sus productos y que aplican mayores restricciones en el uso de fertilizantes y pesticidas” Desde estas perspectivas, los productos derivados de la fracción comestible de chañar podrían incorporarse dentro de estos productos (Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea, 2007).

Consumo de Productos Orgánicos:

En lo que respecta al gasto per cápita, destaca Suiza como país europeo con un gasto de 101 euros anuales. Dinamarca, Suecia y Finlandia son los 3 principales consumidores per cápita de la UE, con gastos anuales de 51, 47 y 41 euros respectivamente. Así mismo, del total de alimentos consumidos por los europeos se reportó que entre un 1,5% y un 2,7% corresponde a productos orgánicos (Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea, 2007).

Tabla 16. Ventas y Consumo de productos orgánicos.

	Ventas (mill de €)	Consumo per cápita (en €)	Porcentaje del total de alimentos
Alemania	3.100	38	2,20%
Reino Unido	1.607	27	2%
Francia	1.578	27	1,50%
Italia	1.400	24	1,50%
Suiza	742	101	-
Suecia	420	47	2%
Holanda	395	25	1,50%
Dinamarca	339	51	2,70%
Austria	323	40	2,50%
Bélgica	300	29	1,50%
Finlandia	212	41	-
España	144	4	-
Grecia	21	2	-
Hungría	18	2	-
Rep. Checa	6	1	-
Otros países	395	-	-
TOTAL EUROPA	11.000	-	-

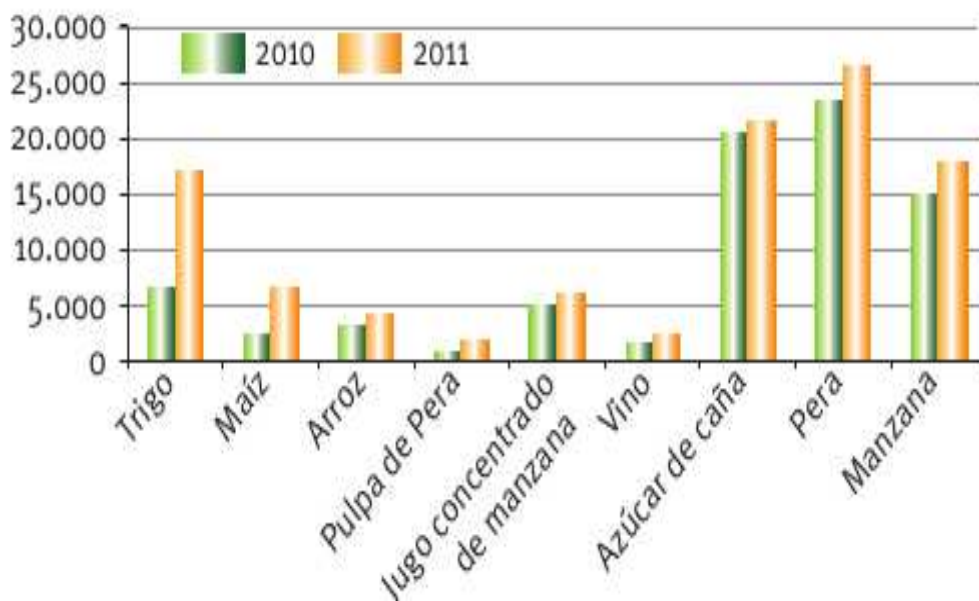
Fuente: UE Market Survey 2005, Organic Products, CBI

Tomado de: Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea, 2007.

La Producción Orgánica en Argentina:

Durante el año 2011 la superficie bajo seguimiento orgánico en el país alcanzó los 3,8 millones de hectáreas. De esta extensión se dedican 332 mil hectáreas a la producción vegetal. La estructura del sector agropecuario orgánico argentino, muestra una confiada consolidación y confiabilidad en el mercado internacional sobre todo en productos apícolas (miel, propóleos), cereales (trigo, avena, arroz), oleaginosas (soja, girasol), frutas (pera, manzana), hortalizas (ajo, zapallo) y legumbres (Ramírez, 2012). También cobran relevancias los cultivos industriales de caña de azúcar, la producción de vid, de yerba y de olivo. Si bien el mercado mundial de productos orgánicos ha sufrido el impacto de la crisis económica internacional, algunos mercados como EE.UU. se han mostrado más estables, lo que sumado al reconocimiento del producto argentino, ha permitido aumentar la participación del país como proveedor confiable (González, 2003).

Grafico 10. Evolución de las Exportaciones de los principales productos orgánicos 2010-11



Fuente. Ramírez, 2012. Alimentos Argentinos. Sector orgánico argentino.

El gráfico 10, muestra el crecimiento de las exportaciones de productos orgánicos argentinos, entre los que se destacan principalmente los cereales, y las frutas.

Alimentos Funcionales:

En los últimos años, ha aumentado considerablemente el interés de los responsables de la salud pública y de los consumidores por conocer la relación entre la dieta y la salud. Se ha demostrado que muchos alimentos tradicionales como las frutas, las verduras, el pescado y la leche contienen componentes que resultan beneficiosos para nuestro organismo. Se consideran alimentos funcionales aquellos que, con independencia de aportar nutrientes, han demostrado científicamente que afectan beneficiosamente a una o varias funciones del organismo, de manera que proporcionan un mejor estado de salud y bienestar (Aranceta, *et al.*, 2011; Kern, 2002). Estos alimentos, además, ejercen un papel preventivo ya que reducen los factores de riesgo que provocan la aparición de enfermedades.

La relación entre salud y alimentos es de suma importancia en enfermedades crónicas no transmisibles como las cardiovasculares y el cáncer, que representan las principales causas de muerte en el mundo. Tanto la prevención y tratamiento de estas enfermedades como sus causantes de riesgo están directamente asociados a factores dietéticos, tales como las calorías, la grasa, la fibra dietaria, el colesterol, la vitamina E y otros compuestos no nutricionales, según lo expresan Araya y Lutz (2003), por lo cual no es extraña la presencia en el mercado consumidor de los “alimentos funcionales”, que representan para la industria alimentaria un permanente desafío para formular y desarrollar nuevas variedades de productos con características innovadoras en este campo, de allí, que podemos considerar a los derivados de chañar con potencialidad en estos mercados.

Un ejemplo típico de alimento funcional es la “fibra dietaria” la que ha sido profundamente investigada, tanto en el campo de la nutrición como en el de la ciencia y tecnología de los alimentos; el gran interés se remonta a los años 70 (siglo XXI) cuando investigadores (Ledezma y Milde, 2011), sobre la base de estudios epidemiológicos relacionaron la deficiencia de fibras con enfermedades que se presentan principalmente en países occidentales como la constipación, diverticulosis, pólipos, cáncer de colon y trastornos metabólicos como obesidad y enfermedades coronarias. López, y *col.*, 1997 sostienen que los efectos fisiológicos de la fibra dietaria son el resultado de complejos mecanismos de interacción entre los componentes del alimento no digeridos por las enzimas digestivas y las condiciones del medioambiente gastrointestinal como pH, fuerza iónica, así como la presencia de otras sustancias inherentes al alimento.

La naturaleza química y la estructura de la fibra dietaría son las características principales que determinan su comportamiento en el lumen intestinal. Una clasificación, desde el punto de vista de la nutrición humana por su grado de solubilidad, es en Fibra Dietaría Soluble (FDS) y Fibra Dietaría Insoluble (FDI) (García, *et al.*, 2006). En todos los alimentos la fibra dietaría es una mezcla de estos dos tipos.

Proteínas:

Las proteínas son los componentes orgánicos más abundantes en el organismo de animales superiores. Tienen gran importancia, ya que desempeñan el papel protagónico en casi todos los procesos biológicos (Blanco y Blanco, 2012). En su constitución participan los elementos C, H, O y N. En la gran mayoría de las proteínas se encuentra también S. Son macromoléculas poliméricas cuyas unidades estructurales, son los aminoácidos, poseen al menos una función ácida y otra básica unida al carbono alfa (α), es decir, son bifuncionales. Las proteínas están formadas por 20 aminoácidos, y a excepción de la glicina, que no tiene carbono quiral, todos los restantes tienen configuración L (Horton, *et al.*, 2008). El valor biológico de las proteínas, son diferente según la fuente alimenticia. Existen varias formas de estimar el valor biológico de una proteína, uno de ellos es el cómputo aminoacídico (CA) que relaciona los aminoácidos presentes en la proteína en estudio respecto de los de una proteína patrón.

La relación de eficiencia de proteína (PER) evalúa la calidad de la proteína y mide la ganancia de peso corporal con relación a la cantidad de la proteína consumida.

Análisis de Proteínas y Aminoácidos:

Electroforesis:

Es un método analítico semipreparativo, para separar biomoléculas, basado en la migración diferencial de las mismas a través de una matriz porosa, por acción de un campo eléctrico continuo. La separación de las macromoléculas depende de la carga, peso molecular y estructura tridimensional. Es un método versátil, de alta sensibilidad y buen poder de resolución permitiendo separar mezclas complejas (García Pérez, 2000).

Para proteínas por lo general se emplea como soporte un gel de poliacrilamida. Se emplea en conjunción con el dodecil sulfato de sodio, el cual es un detergente aniónico que se une a las proteínas y rompe sus interacciones no covalentes, produciendo la desnaturalización (pérdida de la estructura tridimensional) de las

proteínas y confiriéndoles una carga neta negativa; de esta forma la migración sólo es dependiente del peso molecular. También suele realizarse un tratamiento concomitante con agentes reductores, como el β -mercapto etanol, que reduce los enlaces disulfuro presentes entre las subunidades proteicas (García Pérez, 2000; Yábar Varas, 2003).

Hidrólisis de Proteínas:

Consiste en descomponer totalmente la proteína o péptidos en sus aminoácidos constitutivos. Las descomposiciones directas por el agua son raras y requieren altas temperaturas y presiones, por lo que normalmente la hidrólisis se efectúa en presencia de ácidos minerales fuertes o bases fuertes como catalizadores, o bajo la acción catalítica de determinadas enzimas.

Se pueden clasificar principalmente en dos tipos: las hidrólisis enzimáticas y las químicas. Las hidrólisis enzimáticas son más específicas, los productos de hidrólisis, en general, son péptidos cortos ya que se produce una hidrólisis parcial de la proteína. Las hidrólisis químicas digieren por completo la proteína en sus aminoácidos constituyentes (Guadix, *et al.*, 2003), entre ellas hay dos variantes:

Hidrólisis Ácida:

Se realiza con ácido clorhídrico concentrado y calor, liberando los aminoácidos constituyentes de la proteína. En este caso, se produce la destrucción de los residuos de triptófano, cisteína y metionina y puede producirse la desaminación de serina y treonina. La asparragina y la glutamina se convierten a sus derivados ácidos que son el ácido aspártico y glutámico. Hay baja racemización de los aminoácidos (Llames y Fontaine, 1994; Flores, *et al.*, 2008).

Para poder cuantificar los aminoácidos cisteína y metionina de la proteína son oxidados previamente a ácido cisteico y metionina sulfona con ácido perfórmico y luego se realiza la hidrólisis ácida. No es útil para la determinación de tirosina y triptófano (Llames y Fontaine, 1994; Flores, *et al.*, 2008).

Hidrólisis Alcalina:

Se realiza con hidróxido de sodio o bario concentrado y calor, aunque hay destrucción de serina, treonina, arginina y cisteína. En estas condiciones se produce una racemización total de todos los aminoácidos (Flores, *et al.*, 2008).

Técnicas para la Detección y Cuantificación de Aminoácidos:

Existen numerosas técnicas para la detección y cuantificación de aminoácidos, técnicas como la cromatografía en capa fina o la electroforesis las cuales son

laboriosas y requieren de mucho tiempo. Además, son útiles con fines cualitativos principalmente. En el pasado, muchos análisis cuantitativos de aminoácidos eran realizados por cromatografía gaseosa (GC) pero los mismos no son lo suficientemente volátiles y deben convertirse en un derivado adecuado (Qu, *et al.*, 2006).

Además existen dos técnicas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con capacidad para resolver sustancias no volátiles y termolábiles, la cromatografía de reparto en fase reversa y la cromatografía de intercambio iónico. Son las técnicas más utilizadas debido a su aplicabilidad a una gran variedad de sustancias (Qu, *et al.*, 2006; Snyder y Kirkland, 1979).

Recientemente ha surgido la electroforesis capilar (CE) como una técnica con alta eficiencia de separación, análisis cortos, bajos costos de operación e instrumentación sencilla, (Shena, *et al.*, 2006).

Los aminoácidos no pueden ser detectados en su forma natural en técnicas como HPLC y CE, por lo cual es necesario realizar una reacción de derivatización pre-columna o post-columna encontrándose gran variedad de reactivos los cuales producen compuestos que se detectan en la región UV-visible como la ninhidrina, isotiocianato de fenilo (PITC) (Alonso, *et al.*, 1994), 2,4 dinitrofluorobenceno (DNFB) (Wang, *et al.*, 2000), etoximetilenmalonato de dietilo (Alaiz, *et al.*, 1992), o pueden utilizarse reactivos que producen derivados fluorescente como o-ftalaldehído (OPA) (Thippeswamy, *et al.*, 2007), o fluoescamina, entre otros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Tratamiento de la Materia Prima:

La Figura 12 del Capítulo II, muestra el procedimiento realizado para obtener las distintas fracciones del fruto maduro de *G. decorticans*. En este Capítulo, se presentan los datos relacionados al estudio realizado sobre la harina obtenida de la Fracción A (pulpa), obtenida de un conglomerado formado por frutos del lote 2010.

Composición Proximal de la Harina:

Los contenidos de la composición proximal y minerales fueron determinados por los métodos explicados en el Capítulo II.

Cuantificación de Glúcidos:

Los métodos utilizados para cuantificación de glúcidos en una matriz compleja (alimento, harinas, etc.) siempre fueron tediosos y poco exactos, por lo tanto para lograr una mejor apreciación de los glúcidos presentes en muestras de frutos de chañar fueron empelados varios métodos, entre ellos:

Método de la Antrona de Clegg:

La Antrona forma un compuesto verde en medio ácido fuerte (H_2SO_4) con ciertos carbohidratos y sacáridos, en especial con azúcares y almidones. La reacción de la Antrona (9,10-dihidro-9,10-dioxo- Antraceno) en medio sulfúrico produce un derivado del furano que tiene su máximo de absorción en 620 nm.

Existen reportados en la literatura varias alternativas para la determinación de carbohidratos que emplean la Antrona. En el método desarrollado en este trabajo la concentración de carbohidratos (como glucosa) se determinó espectrofotometricamente (620 nm) utilizando un equipo UV visible - PERKIN ELMER Mod. Lambda 25.

Fórmula para cálculo de carbohidrato utilizable total (CUT) en % de glucosa:

$$\text{Formula: \%G} = [(25 \times b)/(a \times M)]$$

Donde:

%G: porcentaje de glucosa

a: Absorbancia del patrón diluido

b: Absorbancia de la muestra diluida

M: peso (g) de muestra.

Método de la Glicemia Enzimática:

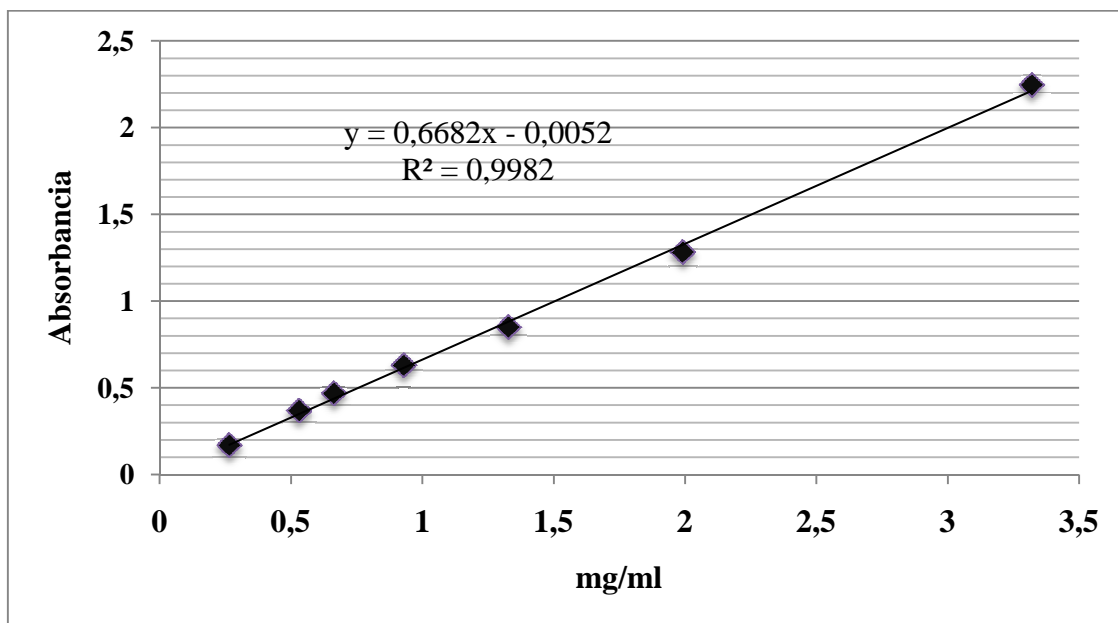
La reacción de la glucosa oxidasa (GOD) junto con una reacción auxiliar se ha utilizado ampliamente para la determinación de la glucosa en los fluidos biológicos como también en análisis de alimentos (Mc Cleary, *et al.*, 2000; Steegmans, *et al.*, 2004; Cova, *et al.*, 2011). Se han desarrollado multitud de reacciones auxiliares distintas a fin de mejorar la especificidad global del sistema de reacción o para retener la especificidad inherente de la glucosa oxidasa. El método utilizado en este caso se basa en la reacción indicadora de peróxido de hidrógeno que une 4-aminoantipirina a un compuesto fenólico (4-hidroxibenzoato).

La glucosa se oxida por acción de la glucosa oxidasa para dar ácido glucónico y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno reacciona en presencia de peroxidasa (POD) con hidroxibenzoato (HBA) y con 4-aminoantipiridina (4-AAP) para dar lugar a un tinte de quinonimina rojo. La intensidad del color formado es proporcional a la concentración de glucosa y se puede medir fotométricamente entre 460 y 560 nm.

El contenido de glucosa libre en la fracción pulposa de los frutos de chañar se determinó espectrofotométricamente (505 nm) utilizando un equipo UV visible - PERKIN ELMER Mod. Lambda 25, y el kit de glicemia enzimática de Wiener lab. Para ello se realizó una curva de calibración previa con estándares de glucosa de concentraciones conocidas.

La técnica de extracción de la glucosa libre consistió en colocar en un tubo falcón de 50 ml; 2 gramos de muestra al cual se le agrego 25 ml de agua destilada precalentada a 80°C. Se agitó en vortex por 2 minutos y se dejó reposar por 30 minutos. Después se centrifugó la mezcla a 3000 rpm y se tomó el sobrenadante que se trasvaso a un matraz de 50 ml, del cual se tomó la alícuota según el procedimiento indicado por el kit.

Grafico 11. Curva de Calibrado de glucosa por método enzimático.



Método de Fehling modificado. Titulación Potenciométrica Redox:

Reactivo de Fehling:

Se preparan dos soluciones acuosas que se mantienen separadas hasta hacer el ensayo. Una, llamada Fehling A, contiene 3,5% p/V de sulfato de cobre cristalizado. La otra, Fehling B, es una solución 40% p/V de hidróxido de sodio y 15% p/V de sal de Signette (tartrato de sodio y potasio) (Franca y Gonzales Baró, 2012)

Valoración Redox:

Se añadieron gota a gota de titulante (solución de azúcares reductores) desde una bureta sobre la solución de Fehling (erlenmeyer) hasta observar la coloración rojo ladrillo característica de la reacción. Una valoración redox (valoración de oxidación-reducción) es una técnica o método analítico muy usada, que permite conocer la concentración de una disolución de una sustancia, en este caso particular para conocer azúcares simples (agente reductor). Es un tipo de valoración basada en una reacción redox entre el analito (azúcares reductores) y la sustancia valorante (Fehling). Para conocer el punto final se observó el cambio de color que permite saber cuándo se ha alcanzado ese punto de equivalencia entre el número de moles de oxidante y de reductor para lo cual se utilizó un electrodo conectado a un potenciómetro. La medida del potencial eléctrico utilizada para medir la transferencia de electrones entre el reductor (azúcar) y el oxidante (Cu^{2+}) fue en voltios. El valor del punto de equivalencia fue determinada realizando la primera derivada del voltaje medido respecto al volumen gastado de titulante: $\frac{dE}{dV} = \frac{E_f - E_i}{V_f - V_i}$.

Donde: E: potencial eléctrico medido. V: volumen medido para cada lectura de E.

Cerca del punto de equivalencia o punto final de la valoración se observa un cambio muy brusco de dicho potencial eléctrico (Gráfico 12, sección resultados).

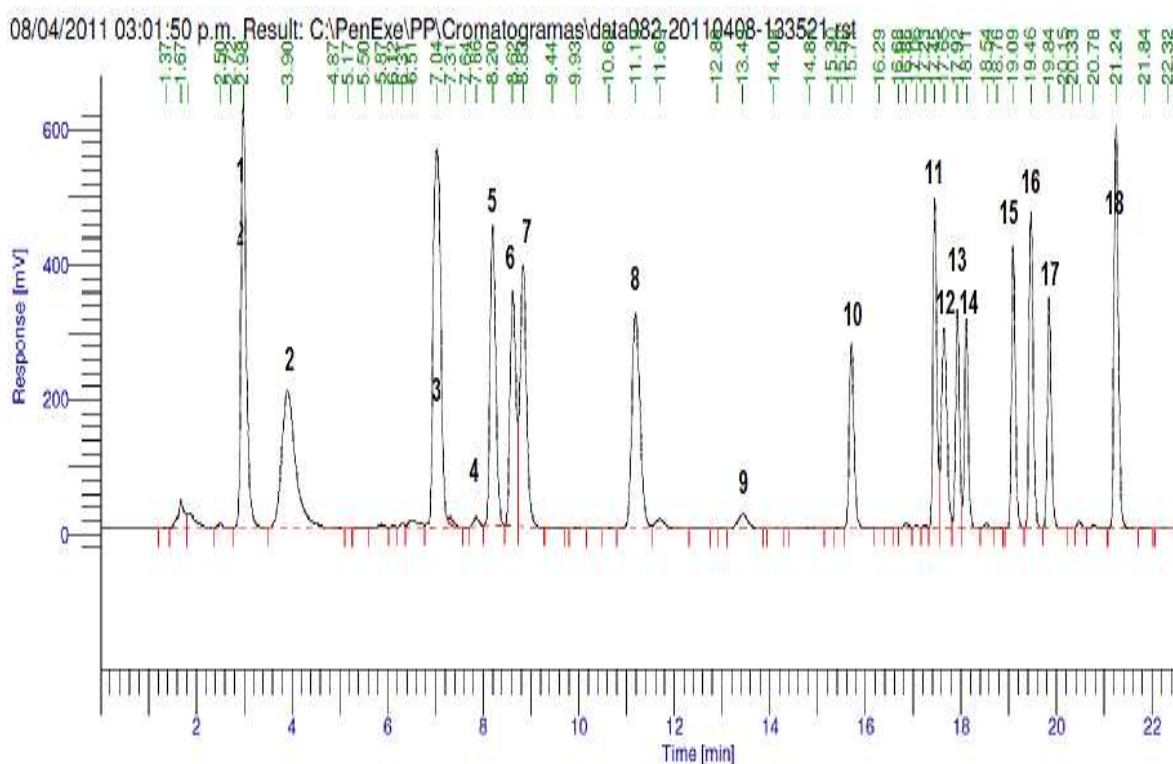
Perfil de Azúcares de la Pulpa

El contenido de azúcares simples fue determinado siguiendo el método utilizado por Martínez Ruiz (2005), con algunas modificaciones. Se utilizó un sistema cromatográfico Alliance e2695 (Waters, EEUU), equipado con una columna Rezex ROA Organic Acid (Phenomenex, EEUU) de 300 mm x 7,8 mm, bucle de inyección de 10 μl y detector de índice de refracción modelo 2414 (Waters, EEUU). Como fase móvil se empleó una solución 5×10^{-3} N de H_2SO_4 , con un caudal de 0,3 ml/min y la

temperatura de la columna se mantuvo en 20°C. El programa de procesamiento de datos utilizado fue Empower 2 (Shimadzu, Japón). Los carbohidratos utilizados como patrones fueron: glucosa, fructosa, y sacarosa (Anedra, EEUU). La cuantificación se realizó por comparación de áreas por el método del estándar externo, utilizando como referencia soluciones de los diferentes azúcares en concentraciones de 1 a 10 mg/ml. Se tomaron porciones de 4 ml de los extractos de azúcares, las cuales se liofilizaron para eliminar trazas de agua en las muestras y luego fueron re-hidratadas utilizando 4 ml de fase móvil (H₂SO₄ 5 10⁻³N) y pasadas por un filtro MILLIPORE de 0,45 µm hasta recolectar 2 ml de solución filtrada. La muestra se mantuvo en freezer (-20°C) hasta realizar el análisis por HPLC. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado. El cálculo de las concentraciones de los azúcares se realizó a partir de las rectas de calibrado obtenidas con patrones de concentración conocida.

Cuantificación de Aminoácidos Libres y Totales en HFA y HAL

Figura 16. Perfil de Aminoácidos, producto de la hidrólisis ácida de la fracción A.



Condición: HPLC: Perkin Elmer. Columna: Zorbax Eclipse Plus C18 (5µm ; 4,6 x 150 mm) Agilent Technologies. Detección: UV-V (280 nm). Fase móvil: buffer 25 mM acetato de sodio (pH = 6) y (B) acetonitrilo con flujo de 0,9 mL/min a temperatura ambiente. Caudal: 0,5 ml/min. Volumen de inyección: 20 µl. Identificación: 1: Asp; 2: Glu 3: Ser; 4: His; 5: Gly; 6: Thr; 7: Arg; 8: Ala; 9: Pro; 10: Tyr; 11: NH₄Cl; 12: Val; 13: Met; 14: Cys; 15: Ileu; 16: Leu; 17: Phe; 18: Lys

Las fracciones analizadas en contenido de aminoácidos libres y totales fueron: harina de la Fracción A (FA), y harina de la Fracción A previamente lavado con agua

caliente para eliminar azúcares y compuestos solubles (HAL). El perfil de aminoácidos fue determinado por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Se hidrolizó en medio ácido las harinas con HCl de concentración 6 M por 24 horas (aminoácidos totales) y para la cuantificación de aminoácidos libres se realizó la extracción con solución diluida de HCl, según el método oficial de análisis de AOAC Internacional, 994.1210, modificado por Mufari (2010). Para la determinación del perfil se utilizó un equipo HPLC Perkin Elmer, con una bomba binaria Serie 200, detector espectrofotométrico UV-visible y una Columna Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6 x 150 mm y tamaño de partícula de 5 micras) Agilent Technologies.

Puntaje Químico:

El score químico (EQ) se calculó aplicando la siguiente fórmula:

$EQ = \frac{a}{b} \times 100$, donde: a (miligramos de aminoácidos de la proteína estudiada); b (miligramos de aminoácidos en la proteína patrón). Se utilizaron como referencia los requerimientos de aminoácidos para niños en edad preescolar (2-5 años), escolares y adultos, (Tapia *et al.*, 2000; FAO / OMS / UNU, 1985).

Cuantificación de Sólidos Solubles:

El contenido de sólidos solubles se determinó colocando las muestras de harina de la FA en un erlenmeyer con agua hirviendo durante exactamente 5 min. Se filtró a través de papel previamente tarado, el filtrado se secó en estufa de convección de aire (Dalvo, 4R/I, Argentina) a 105°C hasta peso constante. El resultado se expresó como g de sólidos solubles en 100 g de harina seca (Norma 973.21; AOAC, 1995).

Propiedades Funcionales:

Se evaluó la capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de absorción de molécula orgánica (CAMO), capacidad de hinchamiento (CH), capacidad de intercambio catiónico (CIC), según los métodos propuestos por Valencia y Román (2004).

Capacidad de Retención de Agua (CRA):

Se determinó por gravimetría. En tubos de centrifugas Falcón de 25 ml previamente pesados, se colocaron 1 gramo de muestra seca (Po). Se agregó 10 ml de agua destilada a cada uno, y se agitaron en vortex durante 10 minutos. Luego los tubos permanecieron en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente; transcurrido este tiempo la muestra se sometió a centrifugación a 2000g durante 10 minutos,

inmediatamente se retiró el sobrenadante y se pesó el sedimento (P1). La CRA (%) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$CRA = \frac{P1 - P_0}{P_0} * 100$$

Capacidad de Hinchamiento (CH):

Se pesaron 2 g de cada muestra en una probeta graduada de 25 ml y se midió el volumen (ml) ocupado por la muestra (Vo); se adicionaron 10 ml de agua destilada y se agitaron en vortex durante 5 minutos. Se dejó en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el volumen final (ml) de las muestras (V1). La capacidad de hinchamiento (g/g) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$CH = \frac{V1 - V_0}{\text{Peso muestra}}$$

Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC):

En tubos de centrífugas Falcón de 25 ml, se colocaron 2 gramos de muestra seca en un exceso de ácido clorhídrico 2N, durante 24 horas, a temperatura ambiente; después de transcurrido este tiempo fue centrifugado a 2000g por 5 minutos. Los residuos fueron lavadas tres veces con solución saturada de NaCl para eliminar el exceso de ácido, posteriormente el residuo se suspendio en 50 ml de agua destilada. Los iones H⁺ captados por la muestra se determinaron por titulación con NaOH (0,5 N), reportándose el resultado en miliequivalentes de H⁺/g.

Capacidad de Absorción de Moléculas Orgánicas (CAMO):

En tubos de centrífuga, se pesaron 1,5g de cada muestra (Po), se adicionaron 10 ml de aceite de girasol comercial y se agitaron en vortex durante 10 minutos, luego se dejaron en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente y se centrifugó a 2000 g durante 10 minutos, inmediatamente se retiró el sobrenadante y se pesó el sedimento (P1). La CAMO (ml/g) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$CAMO = \frac{P1 - P_0}{\text{Peso muestra}} * 100$$

Elaboración de Dulces Derivados de la FA de Chañar:

Preparación del Extracto:

La harina obtenida de la fracción A, fue mezclada con agua previamente calentada a 60 °C, en proporción 1:4 (p/v). La mezcla fue sometida a agitación por 10 minutos mediante un agitador mecánico de paleta y posteriormente filtrada y

centrifugada a 87g en una cetrífuga escala piloto para separar el extracto del residuo no soluble (Fugura 17).

Figura 17. Preparación del extracto y concentrado del mismo.



A. Mezcla de Harina FA con agua relación 1:4. B. Proceso de separación del extracto azucarado de la fracción insoluble. D. Concentración del extracto por eliminación de agua.

Residuo Insoluble (HAL):

El residuo que quedó del procedimiento anterior fue deshidratado en estufas de secado de tiro forzado marca Dalvo (105° C) y molido en molino de martillo (marca Fritsch, modelo Pulverisette 16, motor 1,5 HP, 2850 rpm, Fuerza Centrífuga relativa 636 G) con criba 0,50 mm para lograr la granulometría (0,5 mm).

Cuantificación Aminoácidos Libres en el Extracto Seco:

Para determinar los aminoácidos libres, 1 g del extracto previamente secado fue tratado con 10 ml de HCl 0,1 M y agitación por 30 minutos. Se centrifugó la solución resultante por 5 min a 900g y se tomaron 100 μ L del sobrenadante para su derivatización. Para su resolución se utilizó un HPLC Perkin Elmer. Condiciones: Zorbax Eclipse Plus C18 (5 μ m; 4,6 x 150 mm) Agilent Technologies columna. Detección: UV-V (280 nm). Fase móvil: buffer 25 mM acetato de sodio (pH = 6) y (B) acetonitrilo con flujo de 0,9 ml/min a temperatura ambiente. Flujo: 0,5 ml/min. Volumen inyección: 20 μ l.

Elaboración de Mermelada (Producto A):

El líquido obtenido como se indicó en la preparación del extracto, fue concentrado en un rotaevaporador (presión: 100 mb y temperatura 70°C) hasta alcanzar los 65 °Brix que exige el CAA.

Optimización y Rendimiento del Producto A:

Se trabajó con tres variables, relación peso de harina/agua; temperatura de solvente (25 y 60 °C) y tiempo de agitación 10 min. El rendimiento del producto se cuantificó mediante la fórmula: $R = (P_m \times 100) / P_h$; donde R es el rendimiento en porcentaje, P_m es el peso de la mermelada y P_h es el peso de la harina utilizada.

Elaboración de Dulce con Características al de Batata (Producto B):

El líquido obtenido fue concentrado en un evaporador rotatorio (presión 100 mbar y temperatura 70°C) hasta alcanzar una concentración de 27-30 % P/V. Esta formulación incluye agregado de azúcares (sacarosa) hasta alcanzar los 60 °Brix que exige el CAA. Además se agregan aditivos (gelatina) y conservantes (benzoato sodio y sorbato de potasio), acidulantes (ácido cítrico).

Envasado:

Los recipientes de vidrio fueron esterilizados en estufas a 120 °C por 12 horas, los mismos fueron envueltos en papel de diario, para impedir el ingreso de microorganismos al enfriarse. Los dulces, fueron envasados inmediatamente después de su elaboración, la tapa previamente desinfectada con alcohol etílico fue colocada y se sometió el producto a baño de maría (100 °C) por un lapso de dos minutos; pasado ese tiempo, fue retirado del baño y completada la vuelta de rosca la tapa para sellar al vacío. El envase fue invertido forzando al aire superficial a atravesar la mermelada caliente con el propósito de eliminar algún contaminante biológico.

Información Nutricional:

Los ensayos de caracterización químico proximal se realizaron de acuerdo a los métodos estándares, según la AOAC. El contenido energético se determinó utilizando los coeficientes de Atwater (Osborne y Voogt, 1986); grasa (9 Kcal/g), proteínas (4 Kcal/g), carbohidratos utilizable total (3,75 Kcal/g). La determinación de sólidos solubles, en ambos dulces, se cuantificó mediante un refractómetro digital de Palm Abbe Modelo PA 203X (precisión $\pm 0,0001$; $\pm 0,1$ °Brix). El equipo fue calibrado con una solución patrón de sacarosa al 30 % p/v. El contenido de fibra soluble, insoluble y

dietaría fue determinada por la técnica estándar de la AOAC (993.19; 985.29), pH (método 945.27), acidez total titulable hasta pH 8,1 (método 942.15).

Microbiología (producto A):

El producto B no fue sometido a ensayos microbiológicos debido a que en su formulación se incluyeron conservantes.

Los análisis realizados comprendieron aspectos microbiológicos seleccionados considerando microorganismos indicadores de buenas prácticas de manufacturas (BPM) y otros que podrían suponer un riesgo directo para la salud del consumidor.

Los análisis microbiológicos incluyeron el recuento de bacterias aeróbicas (BAMT), coliformes totales, hongos y levaduras. Las muestras consistieron en tres frascos elegidos al azar cuya fecha de elaboración había superado los 12 meses. De cada muestra, se pesaron 10 g y se suspendieron en 90 ml de agua peptonada estéril en una bolsa estéril para “stomacher”. Después de dos minutos de homogenización, se obtuvo la suspensión (10^{-1}), a partir de la cual se realizaron las diluciones seriadas, realizando los ensayos Recuento en Placa Invertida (PCA), Agar Violeta Rojo Neutro Bilis-Glucosa (VRBG) y Agar H y L (Hesse, *et al.*, 2010).

Encuesta de Aceptabilidad (Producto A y B):

El ensayo de degustación se llevó a cabo con 80 panelistas pertenecientes a la Universidad Nacional de Formosa (UNaF), siguiendo el protocolo del manual de entrenamiento para evaluación sensorial de alimentos (Anzaldúa y Morales, 1994). (Ver Tabla 17 en anexo). Los resultados fueron comparados estadísticamente mediante el uso de frecuencias.

Análisis Estadístico:

Se siguió el mismo procedimiento explicado en el cap. II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la Fracción A y HAL:

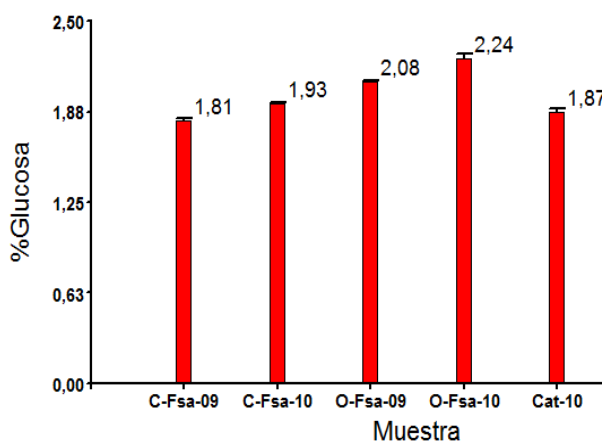
Muchas de las plantas silvestres se han considerado fuentes de alimentos insuficientemente explotadas, (Ozkan, *et al.*, 2011; Jezierny, *et al.*, 2010). En este punto, las fracciones comestibles de los frutos de chañar son una fuente alternativa de proteínas, especialmente en las semillas y en la fracción A. La Tabla 18, muestra la composición proximal de las harinas de la FA y de FA previamente sometidas a un proceso de lavado con agua caliente (HAL).

Tabla 18. Composición proximal de la pulpa de frutos de “chañar “antes y después de la extracción con agua (base seca).

Parámetro	HFA	HAL
Cenizas (%)	4,2 ± 0,1	2,80 ± 0,1
Proteínas (%)	10,8 ± 0,4	15,4±0,2
Lípidos (%)	0,9 ± 0,2	1,42± 0,2
Carbohidratos (%)	85,6 ± 0,7	80,38± 0,7
Total (%)	100	100
Fibra Bruta (%)	5,13±0,7	10,66±0,7
FDA (%)	30,3±0,5	20,63±0,5

El contenido de proteína en ambas harinas, su alto nivel de carbohidratos y la baja cantidad de fibra cruda muestran a estas harinas con potencial para integrar formulaciones de alimentos, ya sea para el consumo humano o animal, de manera semejante como sucede con los frutos del genero *Prosopis* (Freyre *et al.*, 2003; González *et al.*, 2008). La composición proximal de la fracción A tiene un alto porcentaje de carbohidratos (85,5%), bajo contenido de grasa (<1%), que lo posiciona como potencial materia prima para elaborar productos azucarados (jalea, mermeladas, caramelos, otros). Los compuestos insolubles que caracterizan a la fracción HAL, muestran un contenido en fibras (celulosas, hemicelulosas) proveniente del epicarpio (Becker, 1983) y proteínas que son de importancia nutricional, utiles para formular con ellos alimentos balanceados para animales tantos superiores como inferiores (Ozkan, *et al.*, 2011). El Grafico 12, muestra el contenido de glucosa libre determinado mediante el método de Glicemia Enzimática en harina de FA, de frutos de chañar de diferentes año y/o procedencias de muestreo.

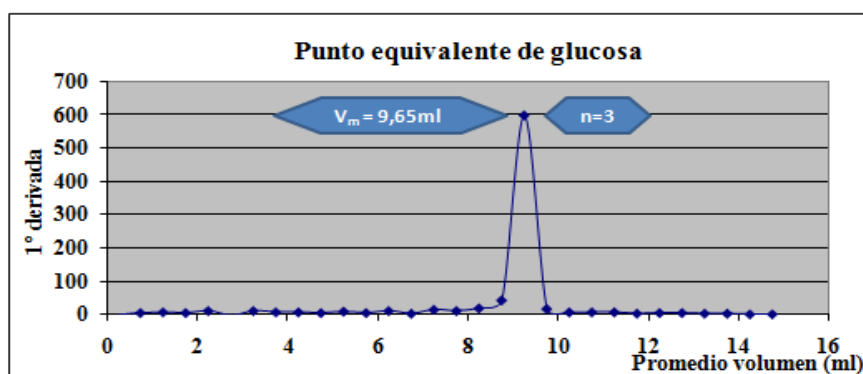
Grafico 12: Contenido de glucosa libre en harinas de frutos de “chañar”.



Los resultados muestran que la harina de los frutos maduros de chañar presenta bajo contenido de glucosa libre, alrededor del 2% en peso. La Tabla 19, muestra que en la FA los glúcidos mayoritarios son disacáridos, lo que indica a estos frutos con alto potencial de ser explotados en elaboración de dulces con bajo contenido de glucosa libre.

En la Tabla 19, se muestran los resultados obtenidos utilizando los diferentes métodos descritos. Las disoluciones de las sustancias valorantes (Fehling) fue estandarizada por triplicado ante de su empleo con una solución patrón de glucosa 0,05 %.

Grafico 13. Estandarización del Reactivo de Fehling.



Cálculo: $\%AR = [(T_F \times 10) / V] = T_F = [(0,5 \% \times 9,65 \text{ ml}) / 10 \text{ ml}] = 0,04825 \%$.

Donde: %AR: Porcentaje de azúcares reductores. T_F : Título de la solución del reactivo de Fehling.

El método de Fehling reveló un contenido de 12,55% (b.s.) de azúcares reductores, un 3% más que lo cuantificado por HPLC-IR, mientras que los azucars totales fueron del 38,6%, un 15% mayor a lo cuantificado por el método Manual de la Antrona de Clegg, que determina directamente los azúcares utilizables totales (CUT) expresado como glucosa. Por el método de Glicemia enzimática el valor obtenido fue inferior al determinado por HPLC-IR.

Tabla 19. Contenido porcentual de azúcares simples en la Harina de pulpa (FA).

Parámetro	Método			
	HPLC-IR	Glicemia E.	Fehling	Antrona
Sacarosa (%)	29,50±0,3	-----	-----	-----
Glucosa (%)	3,80±0,1	2 ± 0,2	-----	-----
Fructosa (%)	5,30±0,1	-----	-----	-----
CUT (%G)	-----	-----	-----	32,62±0,5
% AR	9,10±0,1	-----	12,55 ±0,01	-----

Referencia: CUT: Carbohidratos utilizables totales. AR: azúcares reductores.

Ninguno de los métodos permite identificar azúcares individuales. En las determinaciones colorimétricas, a menudo es necesario realizar dos o más pruebas diferentes en paralelo debido a que algunas sustancias presentes en la muestra pueden interferir. En la mayoría de los casos, la interferencia puede ser anulada mediante la adición de una cantidad conocida de azúcar a una solución de la muestra a medir (Baümler, *et al.*, 2012). Por otro lado, una muestra muy coloreada puede interferir con los resultados obtenidos. En el método de la Antrona, la mayor interferencia conocida es causada por la celulosa; por lo tanto este método exige evitar todo contacto con papel (Baümler, *et al.*, 2012).

Por último, en el ensayo de Fehling, todas las sustancias con propiedades reductoras u oxidantes también pueden causar interferencias.

En contraposición a los métodos colorimétricos ensayados, el procedimiento por HPLC-IR permite separar y cuantificar azúcares elementales provenientes de la hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos. También se pueden analizar los azúcares provenientes de oligómeros solubilizados en el proceso de pre tratamiento hidrolítico o de los extractos acuosos (Saeman *et al.*, 1945, Montané *et al.*, 1994).

Perfil de Azúcares:

Se destaca el alto contenido de sacarosa (29,5%), lo que la hace fuente promisoría para elaborar dulces, productos fermentados como licores, bio-alcohol entre otros. En menor proporción encontramos glucosa (3,80%) y fructosa (5,30%). La diferencia entre el contenido total de carbohidratos (85,6%) y los azúcares simples (38,6%) están representados por celulosas, hemicelulosas, fibras, otros azúcares simples no determinado en este ensayo, además de complejo aromático no carbohidrato como las ligninas (44,6%). Al respecto, Becker (1983) en su trabajo “*Calidad nutricional de frutos del árbol de chañar*” encontró que el contenido de hemicelulosas en el pericarpio

del fruto fue de 23% y de azúcar 48,4% superior al valor observado en este trabajo (38,6%). Además el contenido fibroso determinado por fibra detergente ácida (FDA) en esta fracción fue de $30,5 \pm 0,5$.

El patrón de elución de los azúcares solubles fue característico; sacarosa, fructosa y glucosa. En los cromatogramas correspondientes a los extractos de harina de la fracción A de frutos de chañar, fueron observados algunos picos que no pudieron ser identificados, pudiendo pertenecer a otros azúcares (rafinosa, galactosa, ramnosa, arabinosa u otras) para los cuales no se poseía estándares.

Minerales en la Fracción A:

Doce elementos químicos se cuantificaron en la fracción A del fruto de chañar, como se muestra en la Tabla 20. Los frutos de chañar son una interesante fuente de macro y micro-nutrientes, ricos en potasio, calcio y magnesio. El más destacado de los macronutrientes es el K, debido a su baja afinidad por los quelatos orgánicos, lo que explica por qué está siempre en grandes cantidades en los tejidos vegetales (Valillo, *et al.*, 2006). Además, la misma harina presenta bajas concentraciones de metales pesados. Charpentier (1998) observó menores concentraciones de potasio y calcio, pero más altos en magnesio para frutos de la misma especie. Maestri, *et al.*, (2001), en su trabajo "Estudios de la composición de las semillas y frutos de dos variedades de *Geoffroea decorticans*, reportó valores de Na, K y Cu (0,23-0,47mg/g; 11,7-13,3mg/g y 0,010-0,015 mg/g), valores casi idénticos a los hallado en este trabajo.

Tabla 20. Contenido de minerales (mg/kg*) en la fracción pulposa de los frutos de chañar.

Minerales	Na	K	Cu	Mg	Zn	Ca	Fe	Pb	Cd	Cr	Mo	Mn
Muestra												
Harina Fracción A	249 ± 1,5	13498 ± 3,6	19,7 ± 0,4	564 ± 1,8	11,10 ± 0,04	763,0 ± 0,4	17,93 ± 0,14	nd	<dl	<dl	nd	Nd

*Base seca. nd: no determinado. dl: limite detección.

Calidad proteica:

La FAO ha señalado que una proteína es biológicamente completa cuando contiene todos los aminoácidos esenciales en una cantidad igual o superiores a la establecida por una proteína de referencia o patrón (FAO / OMS / ONU, 1985). Por lo tanto, las proteínas que poseen uno o más aminoácidos limitantes se consideran biológicamente incompletas, debido que limitan la síntesis proteica, no pudiendo ser

utilizadas completamente por el organismo. La relación del limitante que se encuentra en menor proporción con respecto al mismo aminoácido en la proteína patrón, se denominación cómputo aminoacídico. (Tapia *et al.*, 2000).

En general los granos de leguminosas han sido consideradas fuentes de proteínas, razón por lo que existe una gran abundancia de datos sobre su composición. La riqueza en proteína de estas semillas es bastante variables entre y dentro de los mismos genotipos (Wiseman y Cole, 1988; Gatel, 1992).

El Contenido proteico, en base seca en estas fracciones (FA y HAL) fueron de $10,8 \pm 0,5\%$; $15,4 \pm 0,2\%$ respectivamente (Tabla 18). Considerando que la fracción pulposa de los frutos de chañar contienen un importante contenido proteico, con valores superiores a los encontrados de otras leguminosas salvajes, tales como *Styphnolobium burseroides* (3,5%), *Acacia bilimekii* (8,6%) (Sotelo *et al.*, 1999).

Composición en Aminoácidos:

La composición de aminoácidos libres y totales de FA y HAL se muestra en la Tabla 22. Ambas muestras presentaron todos los aminoácidos en estado libre (excepto azufrados), sobresaliendo en FA: Ser (5,53%), His (4,16%) y Pro (4,83%). Para HAL los valores se encontraron entre 0,20% y 0,90%. La FA constituye una excelente materia prima para productos que requieren un alto contenido en aminoácidos libres como el caso de las bebidas deportivas (Ovalles, *et al.*, 2002).

Los aminoácidos más relevantes que se encontraron en las proteínas analizadas fueron: para la FA: Arg (8,25%), Val (5,13%), Leu (5,69%), Ileu (3,96%) y Phe (3,55%), valores similares se observaron en las harinas de HAL, debido a que se trata de la misma fracción a la cual se le ha lavado los azúcares, tal hecho además explica porque son algo mayores los valores en la HFAL y de proteínas respecto de la FA. Es de destacar también la presencia de aminoácidos azufrados (Met 1,56% y Cys 0,64%), en concentraciones mayores a los encontrados en *Prosopis juniflora* (Nieblas, *et al.*, 1996) y harina de trigo (Suarez y López, 2009).

Tabla 21. Contenido de aminoácidos libres y totales en FA y HAL expresado en gramos de aminoácidos por cada 100 g de proteína¹, valores medios y desviaciones estándar.

gAA/100g(PC) ¹	Contenido de aminoácidos libres		Contenido de aminoácidos totales (hidrólisis ácida)		Referencia		
	FA	HAL	FA	HAL	HS	HQ	HP
	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Asp	2,94±0,02	0,60±0,02	10,35±0,06	10,71±0,5	13,4	7,79	14,24
Glu	2,18±0,01	0,36±0,01	8,72±0,3	10,09±0,2	17,66	13,57	13,11
Ser	5,53±0,01	0,82±0,01	0,47±0,05	0,49±0,04	5,96	3,93	3,63
His*	4,16±0,04	0,93±0,02	7,95±0,22	9,53±0,16	4,68	2,86	2,46
Gly	0,60±0,02	0,13±0,06	4,28±0,5	5,47±0,4	4,47	5,57	4,66
Thr*	0,94±0,04	0,40±0,02	3,54±0,04	3,6±0,2	4,47	3,07	3,3
Arg*	3,85±0,03	0,47±0,02	8,25±0,3	8,71±0,5	Nd	8,21	Nd
Ala	2,73±0,08	0,38±0,01	5,07±0,4	5,64±0,4	5,11	4,14	5,96
Pro	4,83±0,05	0,21±0,002	10,38±0,6	6,27±0,02	5,74	2,50	4,4
Tyr	0,93±0,01	0,27±0,01	2,49±0,3	2,55±0,3	3,62	2,29	4,15
Val*	3,82±0,003	0,99±0,03	5,13±0,5	5,62±0,2	5,53	5,07	5,57
Met*	<dl	<dl	1,56±0,2	1,66±0,2	0,96	0,93	2,98
Cys	<dl	<dl	0,64±0,1	0,72±0,01	Nd	0,44	Nd
Ileu*	1,59±0,004	0,12±0,001	3,96±0,3	4,25±0,3	5,32	3,79	5,17
Leu*	1,30±0,006	0,39±0,003	5,69±0,2	6,74±0,4	6,81	6,29	8,29
Phe*	1,17±0,03	0,33±0,002	3,55±0,4	3,91±0,3	5,11	3,71	4,53
Lys*	0,33±0,01	0,26±0,01	2,57±0,1	3,83±0,1	6,60	4,29	9,59
Total	36,9%	6,66%	82,71%	86,82%	98,64	78,44	93,01

PC: Proteína cruda (base seca); nd: no determinado; *aminoácidos esenciales; HS: harina de soja; HQ: harina de *Quinoa* (Mufari, 2010); HP: harina de pescado (Ozkan, *et al.*, 2011).

Cómputo Químico:

En general, las semillas leguminosas presentan bajo puntaje en aminoácidos azufrados (Salgado *et al.*, 2002). Citamos a la Soja con 84 %, *Vicia faba* y *Vigna sinensis* (56%), *Hymenaea stigonocarpa* 78% (Matuda y Netto, 2005). Siguiendo la misma tendencia y dado que el chañar también es una leguminosa, el score químico de los azufrados no llega a superar el valor de 100. La FA además contiene otros aminoácidos limitantes, para niños (Ileu 63; Val 88), y adultos (Leu 86; Lys 44). La

fracción HAL no tiene aminoácidos limitantes comparados con ambos patrones, superando los 100 puntos en casi todos los casos. Valores de score químico superiores a 80 se consideran recomendables (FAO/WHO/UNU, 1985), volviendo a estas fracciones como recomendables para consumo humano y /o animal suplementados con otras fuentes proteicas.

Otras limitaciones para las legumbres como fuentes de alimentos, son los metabolitos secundarios de las plantas, como los taninos condensados, los inhibidores de la proteasa, y alcaloides, así como considerablemente altas cantidades de α -galactósidos. Para estos, los procedimientos térmicos han demostrado reducir adecuadamente los contenidos o de la actividad de varios metabolitos secundarios de las plantas (Alonso *et al.*, 2000), en particular aquellas que pertenecen al grupo de los termolábiles (inhibidores de la proteasa, lecitinas), y taninos. Por otra parte, como se demuestra en los guisantes, el tratamiento térmico induce cambios conformacionales en proteínas de almacenamiento, que pueden hacerlas accesibles a las enzimas digestivas, y por lo tanto, pueden aumentar la digestibilidad de los aminoácidos (Jezierny, *et al.*, 2010). En este punto, queda abierta la posibilidad de estudiar los componentes antinutricionales que pudieran estar presentes tanto en las harina de la FA y HFAL y evaluar, en el caso de la HFAL, su calidad como ingrediente para alimentos balanceados “*in vivo*”.

Tabla 22. Score Químico en FA, HAL

Aminoácidos Esenciales	Patrón* FAO/OMS Niños 2-5 años	Score Químico		Patrón* FAO/OMS Adulto	Score Químico	
		FA	HAL		FA	HAL
His	1,9	418	396	1,9	418	396
Thr	2,8	126	102	3,4	104	102
Trp	6,6	Nd	Nd	1,1	nd	nd
Val	5,8	88	109	3,5	147	109
Met-Cys	2,5	88	108	2,5	88	108
Ileu	6,3	63	107	2,8	141	107
Leu	3,4	167	118	6,6	86	118
Phe	3,5	173	107	6,3	96	107
Lys	1,1	234	149	5,8	44	149

*Patrón FAO/OMS para niños de 2-5 años y adultos (gAA/100 g proteína).

Elaboración de Dulces:

Los valores de grados °Brix, determinados por refractómetro según la Escala Internacional para Sacarosa, muestran un buen contenido de sólidos solubles en las harinas ($17,3 \pm 0,3$), característica que fue aprovechada para elaborar “mermelada de frutos de chañar” con característica orgánica y dulce de apariencia similar al elaborado con batata. Para una futura inclusión de estos productos en el Código Alimentario Argentino, se proponen las siguientes definiciones:

Mermelada de frutos de chañar: “Se denomina así al producto preparado por extracción acuosa (agua potable) de harina de pulpa de chañar y posterior concentrado a temperatura inferior a 70 °C, sin el agregado de azúcares ni aditivos químicos, hasta conseguir un contenido de sólidos solubles superior a 65%.

Dulce similar al de batata: se denomina así al producto preparado por extracción acuosa (agua potable) de harina de la pulpa de chañar y su posterior concentrado a temperaturas no superiores a 70 °C, alcanzándose un porcentaje de sólidos solubles superior a 60% mediante el agregado de sacarosa.

Figura 18. Aspecto de los dulces elaborados con los frutos de chañar.



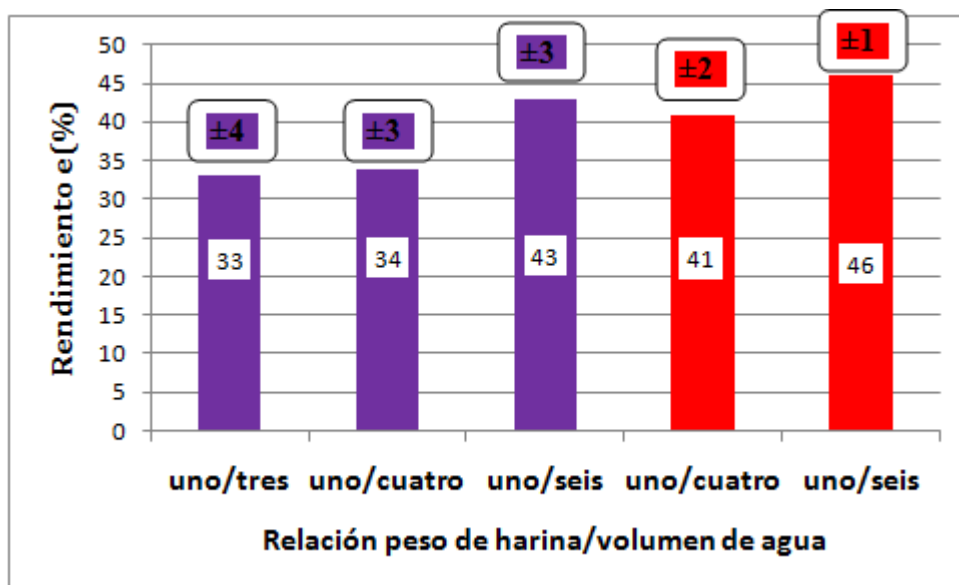
Referencia: 1. Aspecto de la mermelada. **2.** Aspecto del dulce similar al de batata.

Obtención del Extracto Azucarado:

El alto contenido de carbohidratos que presenta la pulpa de estos frutos maduros (Tabla 18), y la importante presencia de azúcares simples (Tabla 19), nos llevó a evaluar el mejor proceso de extracción de estos últimos para futuro escalamiento piloto ó

industrial. El siguiente gráfico muestra los ensayos realizados para ver las condiciones de optimización en el rendimiento del extracto azucarado de la pulpa de los frutos de chañar a escala laboratorio (n=3).

Gráfico 14. Rendimiento de extracto a diferentes temperatura y relación harina/agua.



Referencia: Color violeta, extracción a T° ambiente; Rojo extracción a T° 60°C. Los recuadros superiores muestran los desvíos estándares porcentuales.

El Gráfico 14, muestra que el rendimiento aumenta con el incremento del volumen del solvente en ambas condiciones de temperatura, siendo la mejor proporción de extracción la relación harina/agua 1:6 (43 y 46%). Al comparar los resultados de los ensayos, las condiciones elegida, fue la relación 1:4 a 60°C, dado que la proporción 1:6 implicaría un mayor gasto de energía para concentrar el extracto; sin embargo, la relación 1:6 sería recomendable si se desea elaborar bebidas a partir del extracto.

Llevado a escala piloto, el rendimiento de la extracción (1:4) mostró un incremento del 8%, debido a que la fracción no soluble fue separada por centrifugado (Figura 17, B), mientras que a escala laboratorio la filtración se realizó por gravedad.

Lagos (2010), señala que por el método tradicional (24 h de hervor) se obtiene 12 L de arropo, sin agregado de azúcares por cada 48 kg de frutos (25%), valor inferior a lo obtenido con este proceso (50%). Además por el método se evita exponer al extracto a altas temperatura, resguardando así la calidad nutricional del producto, de reacciones de Maillard, caramelización, (Fennema, 1993). Los resultados expuestos muestran que los frutos de “chañar”, resultaron materia prima apropiada para la elaboración de dulces. El empleo de la pulpa, permitió un mejor aprovechamiento del fruto, ya que el residuo (fracción lignocelulósica) puede destinarse a elaborar otros

productos como carbón activado, Bio-oil o alimento balanceado para animales, volviéndose de esta manera un emprendimiento sustentable (Dhyania, y Khalib, 1993).

Información Nutricional:

Los resultados nos indican que los dulces elaborados tienen importante contenido de hidratos de carbono disponible para un proceso de hidrólisis enzimática y posterior metabolismo catabólico (obtención de energía) (Fennema, 1993).

La Tabla 23, muestra la composición química proximal de los dulces elaborados con el extracto acuoso de la harina obtenida de la pulpa de los frutos de chañar, comparados (nutricional y energéticamente) con dulces homólogos del mercado Argentino.

Tabla 23. Información nutricional de los productos A y B, comparados con homólogos expresados en valores medios y desvíos estándar (n=3).

Parámetro (%)	Dulce A	Homólogos		Dulce B	Homólogos	
		1	2		3	4
Humedad	28±2,5	63,5	36,8	39±3	40	32
Ceniza	3,4±0,2	2,5	1,5	1,1±0,3	ND	ND
Proteína	5,7±0,02	1,24	0,3	4,6±1,2	0	0
Lípidos	0,12±0,02	0,6	0,6	≤0,1	0	0
Glúcidos	61,9±4,3	32,2	59,5	55,3±4,2	60	86
-Sacarosa	46,80±3,8	-	-	-	-	-
-Glucosa	1,9±0,2	-	-	-	-	-
-Fructosa	2,40±0,3	-	-	-	-	-
FDT	0,97±0,1	0,08	2,50	0,93±0,1		ND
- FDI	0,75±0,1	-	-	-		-
- FDS	0,22±0,1	-	-	-		-
Kcal/30g	78	40	75	71	72	82
Kcal/60g	-	-	-	143	145	163
Kcal/100g	259	132	248	238	242	272
Na(mg/60g)	16	14	20	5	30	30
VD	4	ND	4	4	7	8

Los porcentajes de valor diario recomendado (% VD) fueron calculados con base a una dieta de 2000 Kcal u 8.500 KJ. Sus valores diarios pueden ser mayores o menores dependiendo de sus necesidades energéticas. ¹Mermelada hipocalórica optimizada de damasco. ²Mermelada hipercalórica optimizada de ciruela. ³Dulce batata, ⁴Dulce membrillo. ND no declarado en los rótulos.

Comparado el dulce A con la mermelada hipercalórica, éste nuevo producto es superior en minerales, proteínas, glúcidos, e inferior en lípidos, humedad y FDT. En referencia a la mermelada hipocalórica, los parámetros superiores son proteínas, ceniza, fibras y carbohidratos y un 50% mayor en calorías, pero inferior en lípidos y humedad. En el caso del producto B, contiene mayor porcentaje de humedad, cenizas, proteínas y fibras e inferior en carbohidratos y calorías (un 2% menor al de batata y 13% menor que el de membrillo) que los dulces homólogos. Comparado con otro dulce no tradicional, como el de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) considerado “light” o de reducido valor calórico (Carvalho, *et al.*, 2011), la mermelada tiene igual tenor de humedad y contenido calórico (140 Kcal/100g) pero con valores superiores en proteína y cenizas (0,4%).

Tanto el producto A como el B tienen bajo contenido de Na, oligoelemento muy cuestionado por sus efectos nocivos para la salud, cuando es consumido por encima de 5 g/día (OMS) y que en nuestro país es de 11-12 g/día (Campaña -SAL + VIDA, 2013). Estas cualidades permitirían destinarlos para alimentación humana como un producto nutritivo y el caso del producto B con menos calorías que su homólogo (dulce de membrillo).

Además, a estas formulaciones podrían incorporarse fibras para potenciar más su calidad nutricional y fisiológica. En relación al contenido de fibras, Grigelmo y col. (1999; 2000), realizaron ensayos sobre cambios sensoriales y propiedades físicas en mermeladas de frutillas por el agregado de fibras, obteniendo resultados favorables tanto en aspectos sensoriales como en cualidades físicas. Zamora Rueda, *et al.*, (2008), llegaron a la conclusión que las fibras extraídas de los frutos de chañar tienen propiedades funcionales aceptables para ser utilizadas en la alimentación humana. En este punto, queda abierta la posibilidad, de estudiar en principio las cualidades funcionales que podrían tener las fibras que contienen los frutos de chañar. También otro aspecto que queda sujeto a investigación son las modificaciones que pueden realizarse sobre las fórmulas base de los productos dulces elaborados a partir de la fracción A, para mejorar tanto su rendimiento, como algunos parámetros sensoriales y nutricionales.

Por el procedimiento aplicado, se obtiene un producto A considerado orgánico, sin agregado de agentes químicos ni azúcares y con calidad hedónica. También un producto de similares características es el B, con diferencias en su formulación, composición nutricional y energía respecto a los dulces tradicionales.

Aminoácidos y Minerales del Extracto Dulce:

El extracto acuoso con el cual fueron elaborados los dulce fue llevado a sequedad en un horno de vacío y temperatura que no superaron los 80°C, para evaluar en el, contenido de aminoácidos libres y minerales. El extracto seco, además de aportar alto contenido de glúcidos, contiene aminoácidos libres, 16 en total, entre ellos 8 de los denominados esenciales: Histidina (0,31%), Treonina (0,09%), Arginina (0,78%), Valina (0,40%), Isoleucina (0,14%), Leucina (0,13%), fenilalanina (0,10%) y Lisina (0,04%). También se destaca el alto aporte de prolina (2,14%) lo que la hace una fuente de energía y nutrientes. Además, contribuye con minerales, entre lo que se destacan Ca (24,9±0,3), Fe (2,2±0,2), Zn (2,3±0,2), Mg (146,9±1,2), Na (59,2±1,4), todos expresados en mg/100 g de muestra.

Tabla 24. Aminoácidos libres en el extracto seco (% b.s.)

Aminoácidos		Media±DS	Cromatograma de aminoácidos libres en el concentrado seco
1	Ásp	0,21 ±0,01	
2	Glu	0,19 ±0,01	
3	Ser	0,61 ±0,05	
4	His	0,31 ±0,01	
5	Gly	0,05 ±0,01	
6	Thr	0,09±0,01	
7	Arg	0,78 ±0,07	
8	Ala	0,62 ±0,05	
9	Pro	2,14 ±0,5	
10	Tyr	0,09 ±0,01	
11	Val	0,40 ±0,06	
12	Ileu	0,14 ±0,01	
13	Leu	0,13 ±0,01	
14	Phe	0,10 ±0,01	
15	Lys	0,09 ±0,01	

Estudio de Vida Útil:

Sobre el dulce A, debido a que no lleva agregado de conservantes, se llevaron ensayos preliminares de almacenado en frascos de vidrio en condiciones ambientales por un período de 12 meses; el mismo no sufrió alteraciones en sus cualidades organolépticas (olor, color, aspecto y sabor). Se observó el desarrollo de microorganismos con valores inferiores (100 UFC/g) a lo que establece como

obligatorio el CAA; además, los microorganismos que naturalmente ocasionan daños en estos productos no sobreviven a los métodos de esterilización industrial (Hesse, *et al.*, 2010; Instituto de Tecnología Industrial (INTI), 2003; Riveros, *et al.*, 2003), es decir, que con procesos de buenas prácticas de manufacturas (BPM) se pueden corregir cualquier tipo de contaminación microbiológica.

Tabla 25. Estabilidad física y química de los dulce A y B elaborados.

	Parámetro	Tiempo (meses)				
		0	1	2	3	12
Dulce A	Sólido soluble (°Brix)	76,23±0,6a	76,4±0,5a	75±0,1 a	75±0,1a	75±0,3 a
	pH	5,22±0,02c	5,08±0,01b	5±0,08ab	5,01±0,02ab	4,94±0,05 a
	Acidez Total Titulable (%)*	0,40±0,09a	0,40±0,01a	0,45±0,01 a	0,46±0,08a	0,55±0,1 a
Dulce B	Sólido soluble (°Brix)	60,27±0,3b	59,27±0,1b	58,70±0,3ab	58±1,1b	-
	pH	5,25±0,02c	5,15±0,01b	5,10±0,02 ^a	5,09±0,02a	-
	Acidez Total Titulable (%)*	0,09±0,01a	0,16±0,01a	0,37±0,05b	0,49±0,3b	-

*Expresado como ácido cítrico. En las filas, medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

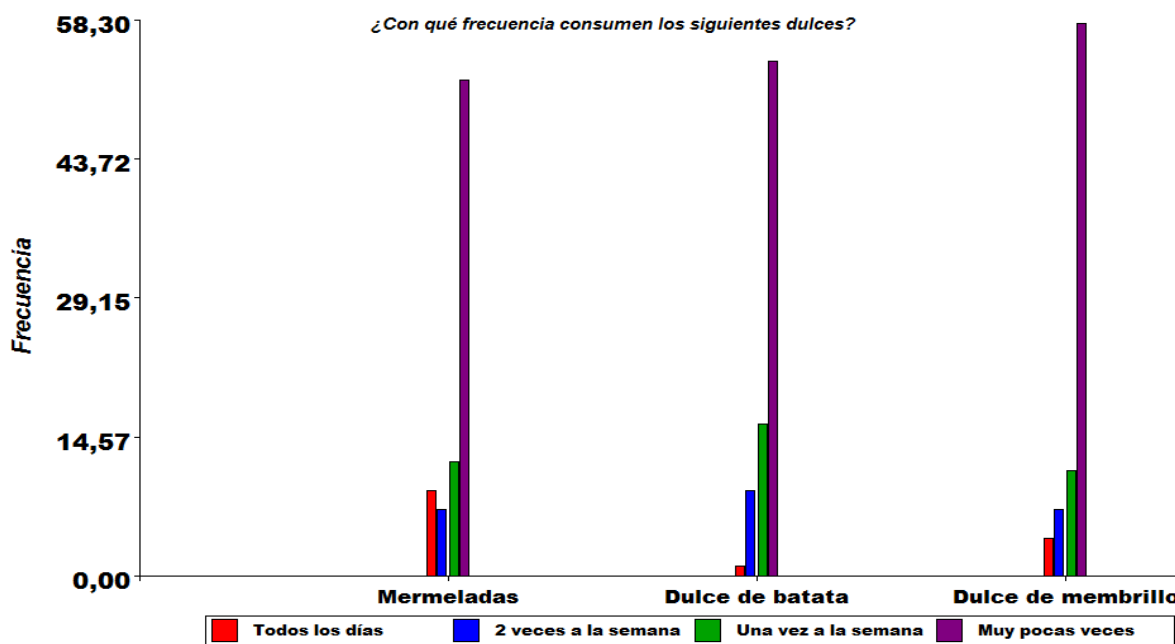
Como puede observarse en la Tabla 25, los valores de sólidos solubles de los dulces no son significativos en los primeros meses de almacenamiento, al igual que el pH, mientras que la acidez total titulable aumentó en igual periodo en ámbos casos. Dicho comportamiento es común en este tipo de productos (Carvalho, *et al.*, 2011; Emaildi, *et al.*, 2006). Extractos de harinas de vainas, vainas sin semilla y semillas de *Prosopis* presentaron una baja acidez (5,48 – 5,56) (Gonzalez-Galán, 2009; Oliveira, 2011).

Aceptabilidad:

El objetivo principal de las pruebas de consumo es evaluar la respuesta personal de los potenciales clientes de un producto, ideas de productos o características específicas del producto (Carvalho, *et al.*, 2011; Nepote, *et al.*, 2008). Se realizó este ensayo con 80 panelistas no entrenados (jueces consumidores) elegidos al azar, con

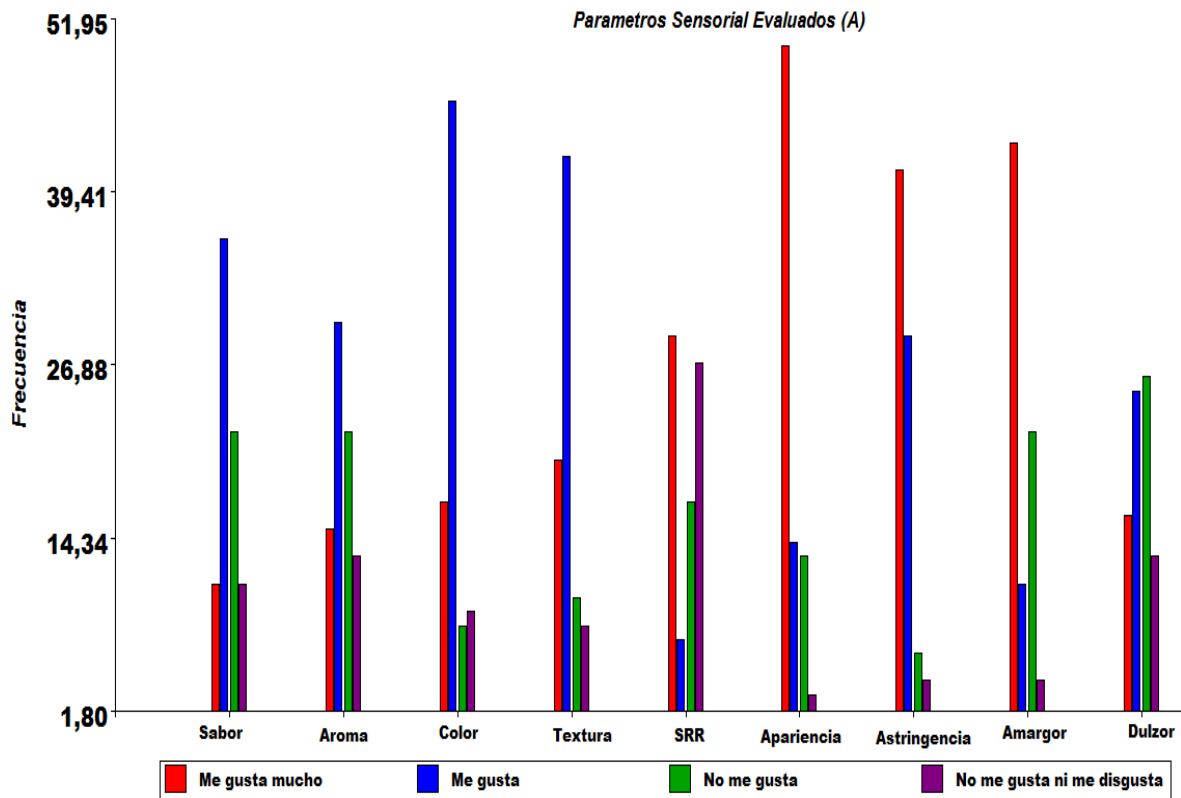
edades que oscilaron entre 17 y 61 años, y de los cuales el 26% fueron varones. De la población encuestada, solo el 49% manifestó conocer el fruto, mientras que el 26% contestó que consumió algún producto elaborado con ese fruto (arrobe). Cuando se les preguntó que dulces tradicionales consumían y con que frecuencia, los de batata y membrillo presentaron la mayor frecuencia (2 veces a la semana), mientras que las mermeladas fueron las de mayor frecuencia (todos los días), como ilustra el Gráfico 15.

Gráfico 15. Frecuencia de consumo de dulces homólogos a los elaborados con frutos de chañar.



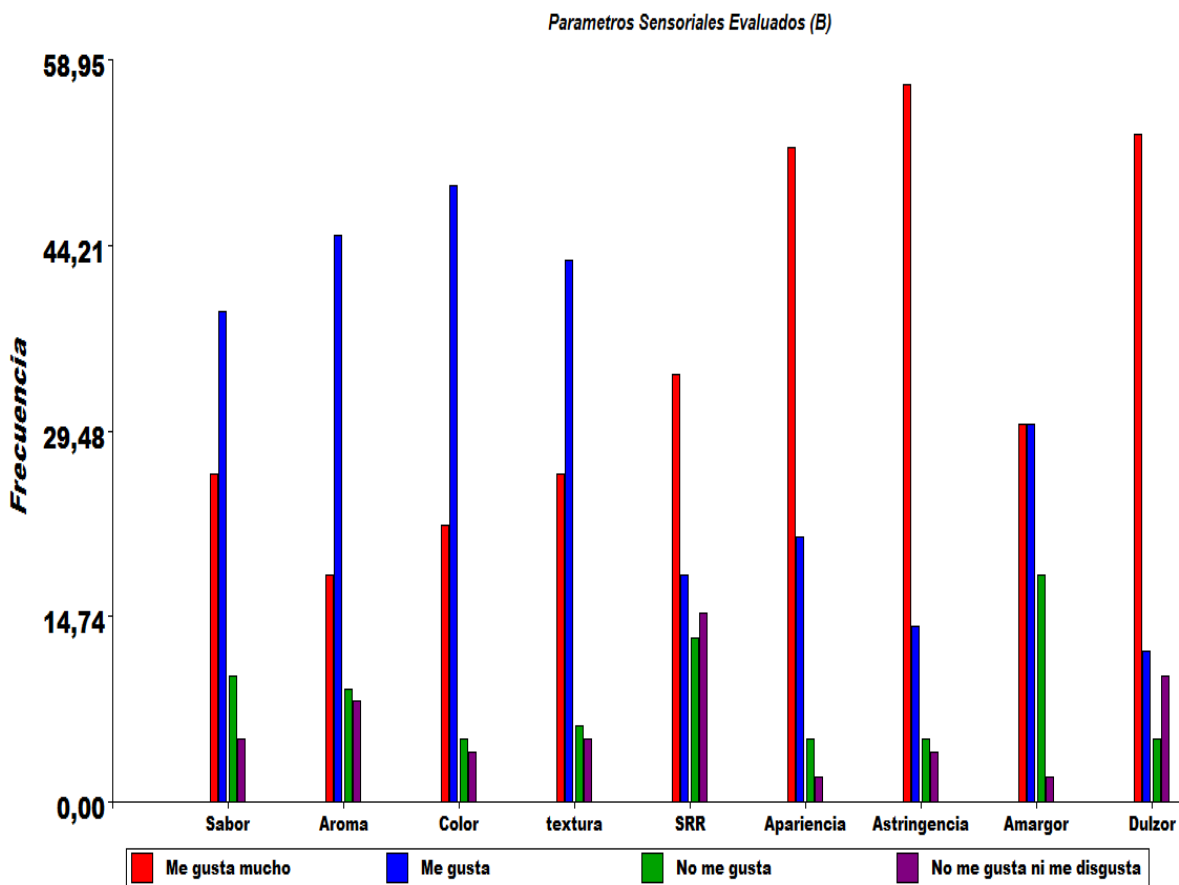
En el Gráfico 16 se pueden apreciar los resultados obtenidos de la evaluación sensorial de la mermelada elaborada con frutos de chañar. Se observa que los parámetros sabor, aroma, textura y color recibieron con mayor frecuencia la calificación de “me gusta”; mientras que los parámetros SRR (sensación remanente residual), apariencia, astringencia y amargor fueron calificados más frecuentemente con “me gusta mucho”. El parámetro dulzor mostró la menor aceptabilidad, imponiéndose la calificación “no me gusta” por encima de “me gusta mucho” y “me gusta”. La respuesta a la pregunta ¿El sabor le resulta parecido al de otro alimento?; 28 (35%) de los 80 panelistas contestaron afirmativamente (café, caramelo media hora, productos a base de harina de algarrobo, fueron algunas de las respuestas), mientras que los 52 restantes dijeron no encontrar parecido, destacando al producto como novedoso y con alto potencial de consumo.

Gráfico 16. Parámetros Sensoriales Evaluados en Mermelada de la Fracción Pulposa de frutos de Chañar (A).



En el Gráfico 17, se pueden apreciar los resultados obtenidos de la evaluación sensorial del dulce “símil” batata elaborada con el mismo fruto. Aquí los parámetros sabor, aroma, textura y color recibieron la calificación de “me gusta” con mayor frecuencia. Además los parámetros SRR (sensación remanente residual), apariencia, astringencia y amargor fueron calificados con la escala “me gusta mucho”. El dulzor fue uno de los parámetros que mostró mayor aceptabilidad a diferencia del producto A, debido a que a esta formulación se le agrega azúcar, superando en este caso la frecuencia de la escala “me gusta mucho”, pero paralelamente, se redujo la aceptabilidad del parámetro amargor.

Gráfico 17. Parámetro Sensorial Dulce “Símil Batata” de la Fracción Pulposa de frutos de Chañar (B).



El 75% de los panelistas mostró preferencia por el producto B, que podría explicarse por el notable incremento de la aceptabilidad hacia el dulzor, sabor y menor percepción del atributo amargor que destaca al producto B. Respecto a la pregunta ¿El sabor le resulta parecido al de otro alimento?; 22(28%) panelistas contestaron afirmativamente (dulce de batata, gelatina, café) y los restantes 58 respondieron que no. Esto se debe a que en el producto B el extracto utilizado está más diluido, por lo que ciertas propiedades que le confieren al chañar sabor, olor, amargor también son menos perceptibles.

Propiedades Funcionales:

Los efectos fisiológicos desarrollados por la fibra dietética son el resultado de complejos mecanismos de interacción entre los componentes del alimento no digerido por los enzimas digestivos del hombre y las condiciones del entorno gastrointestinal, como el pH, fuerza iónica, la naturaleza química y la estructura de las fibras, López *et al.*, (1997). En la Tabla 26, se presentan los valores medios de los parámetros

funcionales medidos en las distintas harinas. Se observa que las harinas presentan valores de CRA con pocas diferencias significativas entre ellas, con un promedio general de $1,5 \pm 0,1$ pero que sí se diferencian de la harina lavada (HAL) ($2,5 \pm 0,2$), esta última, que fue previamente sometida a extracción con agua caliente para extraer los azúcares y otros compuestos solubles, posee una mayor concentración de fibras.

Tabla 26. Parámetros funcionales (CRA, CH, CAMO, CIC); en harinas de frutos de “chañar”. Valores medios y desviación estándar. (Base seca).

Muestra Parámetro (%)	CRA	CH	CAMO	CIC(meq H ⁺ /g)
1 Región Centro-Formosa-09	1,7±0,1c	2,1±0,3a	1,8±0,2b	0,84±0,06b
2 Región Oeste-Formosa-09	1,3±0,1a	2±0,3a	1,36±0,03a	0,76±0,02a
3 Región Oeste-Formosa-10	1,5±0,1bc	1,8±0,3a	1,5±0,1ab	0,84±0,02b
4 Región Centro-Formosa-10	1,57±0,03ab	2,1±0,3a	1,5±0,1ab	0,81±0,02ab
5 Prov. Catamaraca-10	1,31±0,07a	2±0,3a	1,63±0,05ab	0,82±0,03ab
6 HAL	2,5±0,2	2,5±0,3	1,41±0,09	1,41±0,03
Promedio Gral. 1 al 5	1,5±0,1	2±0,3	1,5±0,2	0,81±0,02

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

Referencia: CRA: Capacidad de retención de agua. CH: Capacidad de hinchamiento. CAMO: Capacidad de absorción de moléculas orgánicas. CIC: Capacidad de intercambio catiónico.

La CRA está ligada al contenido de celulosa y hemicelulosas, cuyos beneficios producidos en el intestino tras su ingestión equilibrada incluye el aumento de volumen de las heces, la reducción del tiempo de tránsito y el aumento de la motilidad, (Zuleta y Araya, 2009). Los valores de CAMO, presentan comportamiento homogéneos, alrededor de 1,5, indicando escasas posibilidades de ligar moléculas orgánicas, como las sales biliares, colesterol, carcinogénicos, entre otros (Zuleta y Araya, 2009).

Los valores de CH rondan alrededor de 2%, salvo la muestra 6 que su valor es $2,45 \pm 0,3$, valores inferiores al de fibras de uso comercial que van desde 2,3% hasta 7,1 %P/P, Valencia y Román, 2006. La muestra 6, es la que tiene mayor capacidad de aumentar su volumen en un exceso de agua, por lo que podría provocar un aumento en el bolo fecal, considerando lo expuesto anteriormente.

La capacidad de intercambio catiónico de la harina pericárpica de frutos de “chañar”, presenta resultados bajos, en promedio $0,81 \pm 0,02$ meqH⁺/g, característica benéfica ya que no influiría de manera notable en la unión de ciertos minerales que son

necesarios en la dieta (Coudray *et al.*; 1997). Aspecto más negativo para el caso de la harina lavada que contiene mayor CIC ($1,41 \pm 0,03$ meqH⁺/g).

Zamora Rueda, *et al.* (2008), al comparar las propiedades funcionales de frutos y fibras de mistol y chañar, llegaron a la conclusión que las fibras extraídas de ambos presentan propiedades funcionales aceptables para ser utilizadas en la alimentación humana.

CONCLUSIÓN:

Es posible elaborar mermeladas y dulce de aspecto similar al de batata a partir la parte comestible (epicarpio y mesocarpio) de los frutos de chañar, originándose un producto atractivo y novedoso en virtud del proceso de elaboración y sus características hedónicas (color, sabor, olor). Los resultados aquí presentados animan a continuar el desarrollo de otros productos derivados de este fruto, dada la alta aceptabilidad demostrada.

Se destaca en la mermelada el aporte de proteínas, minerales y fibra dietaria, sacarosa, glucosa y fructosa. El dulce símil batata tiene aspecto similar a los tradicionales y aporta proteínas, por ello, puede ser utilizado por personas que necesitan alimentos de alta densidad energética sin aporte de lípidos.

Durante los 12 meses de almacenamiento, la mermelada tuvo buena estabilidad físico-química y microbiológica a pesar de observarse ligeras fluctuaciones durante el almacenamiento, en pH, contenido de sólidos solubles y acidez total titulable. La evaluación sensorial, arrojó resultados positivos, siendo aceptados ambos productos aunque con un 75% de preferencia del B sobre A. También, se resalta el aporte de aminoácidos y minerales que aportan estos frutos como cualidad nutricional que se traduce luego en los productos elaborados. Serían entonces pertinentes que se hicieran los estudios sobre estos productos a fin de incorporarlos al Código Alimentario Argentino.

El residuo crudo generado en el proceso de elaboración de dulces (HAL), resultó con potencial para elaborar suplementos y/o alimentos balanceados para animales, en especial rumiantes, por su alto tenor en celulosa y hemicelulosas, además su importante contenido proteico, como también podrían ser procesados o tratados para obtener fibras de grado alimenticio a partir de ellas.

Capítulo IV

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SEMILLA Y FRACCIÓN D. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD PROTEICA. EXTRACCIÓN DEL ACEITE Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

INTRODUCCIÓN:

En este capítulo se presentan los datos relacionados a la evaluación que fue realizado sobre la fracción endocárpica y semillas, obtenidas del proceso de fraccionamiento de los frutos maduros de chañar. En primer lugar se discuten los resultados de la composición química proximal de las fracciones, la calidad proteica de las semillas, sus contenidos de aminoácidos. Finalmente se discute el rendimiento en aceite de la almendra de chañar por el método de Soxhlet y de prensado en frío. Además se estudió la composición de ácidos grasos y los parámetros físicos del mismo.

MARCO TEÓRICO:

Numerosos árboles frutales nativos son recursos alimentarios con potencial económico para el desarrollo regional. Estudio exploratorio conllevó a verificar que el chañar, es un fruto que suele utilizarse en la alimentación, en forma directa o elaborada, su semilla, rica en aceite (47%) y proteínas (21,6%) se consume tostada y seca como alimento, (Arena y Scarpa, 2006; Lamarque *et al.*, 2000; Scarpa, 2009). El árbol de chañar no es cultivado sino que es semiexplotado en su hábitat natural. En los últimos años, se vienen evaluando distintas leguminosas salvajes como fuente alternativas (Carvalho, *et al.*, 2011; Ortega, 1996; Sotelo, *et al.*, 1999).

Cada árbol produce según los lugareños entre 10 y 15 kg de frutos, los cuales son recogidos al mostrar signo de madurez fisiológica (color anaranjado-rojizo). Bien acondicionados pueden almacenarse por un año antes de ser expendidos para su consumo.

La extracción a escala piloto del aceite de la semilla del chañar no ha sido estudiada con la suficiente profundidad como para crear una base que permita su utilización a escala industrial.

Los Aceites Vegetales Comestibles:

Los aceites vegetales comestibles tienen una función vital en nuestro organismo y constituyen una de las más importantes fuentes de energía. Son sustancias viscosas, líquidas a temperatura ambiente, ricas en lípidos, solubles en disolventes no polares y que están constituidos por ácidos grasos de cadena larga conectados por grupos funcionales éster a un núcleo de glicerol (Fox y Withesell, 2000; Dictionary of Food science and technology, 2005).

Ácidos Grasos:

Poseen entre 12 y 24 átomos de carbono (también los hay de cadena corta), que pueden ser saturados o insaturados, con uno o más dobles enlaces. Los ácidos grasos saturados presentan cadenas hidrocarbonadas lineales, por el contrario, los insaturados presentan doble enlaces, con configuración *cis*. La hidrogenación de los aceites vegetales reduce el número de dobles enlaces aumentando el punto de fusión por incrementar los ácidos grasos *trans* (Plascencia, 2007). A continuación se presenta una tabla con los ácidos grasos más usuales.

Tabla 27. Ácidos grasos de uso frecuentes y sus principales fuentes.

Nombres químicos y descripciones de Ácidos Grasos Comunes				
Nombre Común	Carbonos	Enlaces Dobles	Nomenclatura Química	Fuentes
Ác. Butírico	4	0	ácido butanoico	mantequilla
Ác. Caproico	6	0	ácido hexanoico	mantequilla
Ác. Caprílico	8	0	ácido octanoico	aceite de coco
Ác. Cáprico	10	0	ácido decanoico	aceite de coco
Ác. Láurico	12	0	ácido dodecanoico	aceite de coco
Ác. Mirístico	14	0	ácido tetradecanoico	aceite de palmiste
Ác. Palmítico	16	0	ácido hexadecanoico	aceite de palma
Ác. Palmitoleico	16	1	ácido 9-hexadecenoico	grasas animales
Ác. Esteárico	18	0	ácido octadecanoico	grasas animales
Ác. Oleico	18	1	ácido 9-octadecenoico	aceite de oliva
Ác. Ricinoleico	18	1	ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico	aceite de ricino
Ác. Vaccénico	18	1	ácido 11-octadecenoico	mantequilla
Ác. Linoleico	18	2	ácido 9,12-octadecadienoico	aceite de semilla de uva

Ác. α -Linolénico (ALA)	18	3	ácido 9,12,15-octadecatrienoico	aceite de lino (linaza)
Ác. γ -Linolénico (GLA)	18	3	ácido 6,9,12-octadecatrienoico	aceite de borraja
Ác. Araquídico	20	0	ácido eicosanoico	aceite de cacahuate, aceite de pescado
Ácido Gadoleico	20	1	ácido 9-eicosenoico	aceite de pescado
Ác. Araquidónico (AA)	20	4	ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	grasas del hígado
EPA	20	5	ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	aceite de pescado
Ác. Behénico	22	0	ácido docosanoico	aceite de colza (canola)
Ác. Erucico	22	1	ácido 13-docosenoico	aceite de colza (canola)
DHA	22	6	ácido 4,7,10,13,16,19- docosahexaenoico	aceite de pescado
Ác. Lignocerico	24	0	ácido tetracosanoico	pequeñas cantidades en muchas grasas

Fuente. Gunstone, *et al.*, 2007; Fox y Witeshell, 2000; Horton, *et al.*, 2008.

Clasificación e Importancia en las Dietas:

Los lípidos, popularmente conocidos como grasas, tienen una acción fundamental en la dieta, pues son fuente de energía; cada gramo aporta alrededor de 9 Kcal/g, más del doble que las proteínas y los carbohidratos. Asimismo, las grasas ayudan a la absorción de las vitaminas A, D, E, K y de los carotenos.

Si se consumen con moderación, tanto las grasas de origen vegetal como las de origen animal contribuyen al desarrollo y mantenimiento de la salud. Como fuente de energía las grasas son tan eficientes que el organismo almacena cualquier exceso de grasa como reserva energética en caso de ayunos futuros, pero en exceso la grasa se concentra en abdomen y cintura, así como en arterias y en ciertos órganos. Como consecuencia, pueden presentarse problemas de salud como obesidad, aterosclerosis, hipertensión y diabetes, entre otros (Cunnane, *et al.*, 2002; Plascencia, 2007; Bernadette, *et al.*, 2010).

Los ácidos grasos insaturados se pueden clasificar como no esenciales y esenciales según puedan o no ser sintetizados por los animales superiores y los

humanos. Los ácidos grasos omega-3 y omega-6 son ácidos grasos esenciales (AGE) poliinsaturados que se deben incluir en la dieta porque el metabolismo humano no los puede derivar de otros ácidos grasos (Dictionary of Food science and technology, 2005). Los términos n-3 y n-6 se aplican a los ácidos grasos omega-3 y omega-6, respectivamente. El carbono "omega" corresponde al último carbono en la cadena. La clasificación de un ácido graso se puede obtener sustrayendo la posición del último enlace doble en la nomenclatura química del número total de carbonos. Para el ácido araquidónico, sustrayendo 14 de 20 obtenemos 6, que corresponde a un ácido graso omega-6. Esta terminología a veces se aplica al ácido oleico que es un ácido graso omega-9 (Gunstone, *et al.*, 2002; 2007; Horton, *et al.*, 2008).

Como los ácidos esenciales tienen funciones críticas, su carencia produce importantes efectos deletéreos sobre todo durante las etapas de desarrollo fetal y los primeros años de vida de las personas. Dentro de este grupo se cuentan al ácido linoleico y el ácido alfa linolénico y deben por lo tanto ser parte de la dieta humana. También los ácidos grasos omega 3 eicosapentanoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA), son considerados ingredientes funcionales debido a sus efectos beneficios para la salud del consumidor (Aranceta y Gil, 2010).

En los últimos años empresas norteamericanas y europeas han comenzado a ofrecer productos con alta concentración de ácidos grasos esenciales EPA y DHA. Se obtienen a partir de microalgas de cultivo, las que a través de procesos fotosintéticos son capaces de producir altas cantidades de ácidos grasos omega-3 de cadena larga. También Se ha reportado el desarrollo de organismos genéticamente modificados (GMO) (algas, semillas vegetales) con el objetivo de elevar el contenido de EPA y/o DHA.

Extracción:

Hace unos cuatro mil años que el ser humano desarrolló sistemas para extraer el aceite de frutos y semillas oleaginosas. En la India, Turquía y Egipto se inventaron sistemas para el descascarillado y se fabricaron piedras especiales para la tritución y molienda de las semillas; más tarde en la región del Mediterráneo se perfeccionó el sistema para la tritución y prensado de la oliva (Franco, 2012).

Las grasas se obtienen de los tejidos animales mediante calentamiento, ya sea con vapor o con calor directo. Los aceites se extraen de aceitunas y de semillas oleaginosas como mani, sésamo, soja, algodón, entre otras, a través de prensas mecánicas o usando disolventes. Tras su extracción, a las grasas y aceites, denominados

crudos, se les deben quitar las impurezas con el fin de mejorar el color, el sabor y el olor y obtener productos de calidad. Los procesos de purificación a los que se someten pueden ser refinamiento, blanqueo, winterización y desodorización (Franco, 2012).

MATERIALES Y MÉTODOS

Tratamiento de la Materia Prima:

Los frutos fueron procesados según se explicó en los capítulos I y II y como lo ilustra la Figura 17. Para la extracción de aceite mediante prensa de tornillo, se utilizó la fracción D de un conglomerado de frutos armado del lote 2010.

Las semillas que fueron utilizadas para la extracción del aceite por el método de Soxhlet fueron desporvistas del endocarpio mediante el uso de una prensa de banco que facilitó la fractura del carozo.

Evaluación de la Composición Química:

La composición proximal y el contenido de minerales fueron determinados por los métodos descritos en el Capítulo II. La cuantificación de aminoácidos fue realizado según lo desarrollado en el capítulo III.

Caracterización de la Proteína de Semilla:

Obtención de Extractos Proteicos de Semillas de Chañar:

La harina de semilla fue desengrasada con hexano (10 % P/V) con agitación por 24 horas en cámara fría a 3°C, se filtró el hexano remanente y se secó la harina a temperatura ambiente. La harina desengrasada se suspendió en buffer de diferentes pH entre 3 y 11 (relación 1:10), todos de fuerza iónica constante 0,5. La suspensión fue agitada por 30 minutos y luego se centrifugó a 10000 g por 15 minutos. Se recuperó el sobrenadante el cual fue diluído 1:2 con el buffer correspondiente a cada tipo de electroforesis Native-PAGE: 0,5 M Tris-HCl pH 6,8, glicerol, 0,5% p/v azul de bromofenol; SDS-PAGE se agregó 2% p/v de SDS y para las condiciones reductoras, 5% v/v de 2-mercaptoetanol). En las electroforesis desnaturizantes la muestra fue calentada 4 minutos a 95°C.

Los extractos proteicos fueron preparados y utilizados inmediatamente en fresco, sembrando 5 µL en cada pocillo.

Electroforesis:

Se llevaron a cabo en un equipo minilabs (Bio-Rad Mini Protean Tetra System). Las corridas fueron realizadas de acuerdo al método de Laemmli (Manzo, 2006).

Preparación de los Geles:

Native-PAGE: 6% p/v de acrilamida en buffer 1,5 M Tris-HCl pH 8,8 (gel de resolución).

SDS-PAGE: 6% de acrilamida en buffer 0,5 M Tris-HCl pH 6,8 (gel concentrador). 12% p/v de acrilamida en buffer 1,5 M Tris-HCl pH 8,8 (gel de resolución). Se adicionaron a ambos 10% de SDS

El buffer del electrodo de corrida se preparo con Tris-glicina pH 8,3; la corrida fue realizada a corriente constante de 15 mA por gel por 2 a 3 horas. Las bandas proteicas fueron teñidas con Azul brillante de Coomassie R250.

Los pesos moleculares de las bandas proteicas fueron determinados por corrida simultánea con un marcador de peso molecular de proteínas provisto por Promega (10, 15, 25, 35, 50, 75, 100, 150 y 225 kDa) sembrdos en el primer carril (3 µL), con el cual se construyó un gráfico de Rf (relación de frente) vs. Log PM (peso molecular).

La movilidad relativa (MR) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$MR = \frac{\text{distancia desde la siembra a la banda}}{\text{distancia desde la siembra al frente}}$$

Extracción del Aceite:

Por Solvente:

Después de reducir a harinas la fracción D (FD) y semillas (HS), fueron deshidratados en estufa a 105°C y se sometieron a extracción continua sólido-líquido del aceite utilizando un equipo Soxhlet. El procedimiento, consistió en colocar la muestra por triplicado según indica la AOAC (1999) y llevando a reflujo durante 12 horas, utilizando como disolvente n-hexano. El contenido de aceite se cuantificó por diferencia de pesos previo y posterior a la extracción (AOCS, 1998). El rendimiento en aceite se expresa como %, base seca.

Por Prensado:

Se extrajo el aceite de la FD, en las siguientes condiciones: se realizó una pre-molienda en el molino de martillos (1,5 HP, 2850 rpm), utilizando un tamiz de malla 4 (ASTM). Se ajustó la humedad al 12 % (tiempo 48 h), el material pre molido se introdujo en una prensa de tornillo (IBG Monforts Oekotec CA59G), escala piloto, provista de un motor de 1 HP. Se procesó la muestra a una velocidad de 1,5 con cabezal “d” con boquilla de apertura 4 mm. Se realizaron dos pasadas consecutivas del material para obtener un mejor rendimiento.

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

Determinación de los Parámetros Fisicoquímicos

Índice de Refracción:

Las determinaciones se realizaron según el método 28.008 de la AOCS (1998), utilizando un refractómetro tipo Abbe, teniendo la precaución de limpiar el prima con solventes después de cada determinación y registrando siempre la temperatura a la cual se tomó el valor para hacer las respectivas correcciones (Guerrero, *et al.*, 1994) utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{IR} = \text{IRob} + 0,00045 \times (\text{T} - 25^\circ\text{C})$$

Donde:

IR: índice refracción corregido a 25°C .

IRob: Índice refracción observado en refractómetro.

0,00045: Factor de corrección para aceites.

Densidad:

Mediante el empleo de un picnómetro se determinó la masa de la unidad de volumen (ml). Se anotó, siempre, la temperatura a la cual se hizo la determinación para luego hacer las correcciones (Guerrero, *et al.*, 1994), ya que esta determinación siempre se reporta a 25°C . Fórmula de Corrección de densidad:

$$\delta_a = \delta_{ob} - 0,000675 \times (\text{T} - 25^\circ\text{C})$$

Donde:

δ_a : Densidad aparente corregida a 25°C .

δ_{ob} : Densidad determinada con picnómetro.

0,000675: Factor de corrección para aceites.

Grado de Acidez (AOAC, 1999):

Se pesaron 5 g de aceite, con una aproximación de 0,01 g, y se colocaron en un erlenmeyer de 250 ml. El aceite se disolvió en una mezcla de 10 ml de etanol desnaturalizado, 10 ml de éter etílico y 0,3 ml de solución de fenolftaleína (1 % p/v). El grado de acidez (GA) del aceite se obtuvo al titular esta mezcla con una solución etanólica de KOH (0,02 N) y se expresó como porcentaje (p/p) de ácido oleico.

$$\text{GA} = (\text{V} \times \text{PM} \times \text{N}) / (10 \times \text{g de aceite})$$

Donde:

V = ml de solución etanólica de KOH utilizados para la titulación.

PM = peso molecular del ácido oleico.

N = normalidad de la solución de KOH.

Índice de Peróxidos (AOAC, 1999):

Se pesaron 5 g de aceite, con una aproximación de 0,05 g, y se colocaron en un erlenmeyer de 250 ml. Se agregaron 30 ml de solución de ácido acético: cloroformo (3:2, v/v) y se agitó vigorosamente hasta disolución. Se adicionaron 0,5 ml de solución saturada de ioduro de potasio, se agitó y luego se dejó en reposo en oscuridad durante 1 min. Posteriormente, se agregaron 30 ml de agua destilada y se tituló, agitando continuamente, con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio hasta desaparición del color amarillo. Se adicionaron 0,5 ml de solución de almidón (1 %, p/v) y se continuó titulando hasta desaparición del color azul. El índice de peróxidos (expresado como miliequivalentes de oxígeno/kg de aceite) se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$IP = (S \times N^* \times 1000) / (\text{g de aceite})$$

Donde:

S: ml de solución de tiosulfato de sodio consumidos.

N*: normalidad de la solución de tiosulfato de sodio. * Cuando se utilizaron menos de 0,5 ml de solución 0,1 N, se repitió la determinación con Solución 0,01 N.

Determinación del Índice de Saponificación (AOAC, 1999):

En un erlenmeyer de 250 ml se pesaron aproximadamente 2 gramos de muestra, se le agregaron 25 ml de una solución alcohólica de hidróxido de potasio 0,5 N manteniéndose en reflujo en un baño de María durante un tiempo de 30 minutos y observando el líquido hasta desaparición de las gotas de grasa (saponificación completa). Al cabo de este tiempo se retiró el erlenmeyer del baño y se dejó enfriar, se agregó después unas gotas del indicador fenolftaleína y se tituló el exceso de hidróxido de potasio con ácido clorhídrico 0,5 N. Simultáneamente se corrió un blanco trabajando en iguales condiciones que con la muestra. Fórmula de cálculo:

$$IS = \frac{(V_m - V_b) \times N \times 56,1}{W_m}$$

Donde:

Vb: Volumen de ácido clorhídrico gastado en el blanco.

V_m: Volumen de ácido clorhídrico gastado en la muestra.

N: Concentración del ácido clorhídrico.

W_m: Peso de la Muestra.

56,1: Peso molecular del KOH.

Determinación del Índice de Yodo (según método de Wijs):

En un erlenmeyer con tapón esmerilado se pesaron 0,5 gramos de muestra, se le adicionó 20 ml de tetracloruro de carbono, 25 ml de reactivo de Wijs y 10 ml de acetato de mercurio al 2,5%, agitando después de agregar cada reactivo, y luego se dejó reposar en la oscuridad por un tiempo de 7 minutos. Pasado este tiempo se le adicionó 20 ml de una solución de yoduro de potasio al 15%, se agitó nuevamente y por último se tituló con tiosulfato de sodio 0,1 N hasta que el color de la solución se tornó amarillo claro; en este momento se le agregó un ml del indicador almidón y se continuó titulando hasta que el color azul oscuro, que adquirió al momento de adicionarle el indicador; desapareció. Simultáneamente se corrió un blanco, trabajando en las mismas condiciones de la muestra.

Fórmula de cálculo:

$$IY = \frac{(V_m - V_b) \times N \times 12,69}{W_m}$$

Donde:

V_b: Volumen de tiosulfato de sodio gastado en el blanco.

V_m: Volumen de tiosulfato de sodio gastado en la muestra.

N: Concentración del tiosulfato de sodio.

W_m: Peso de la Muestra.

Determinación del Perfil de Ácido Grasos por Cromatografía Gaseosa

La composición de ácidos grasos fue determinado mediante cromatografía gaseosa, en Cromatógrafo marca VARIAN 3700. Fase estacionaria: PEGS 5% soportada en SUPERGOPORT 80/100. Longitud de la columna. 3 metros (DEGS/Supelcoport x 2,10 mts. x 1/8”), acoplado a detector FID. La muestra de aceite fue tratada según la técnica de la AOAC (1999), para la conversión de los ácidos grasos en sus correspondientes esteres metílicos. La identificación y determinación cuantitativa de los esteres metílicos se realizó tomando como referencia los tiempos relativos de una mezcla patrón (AccuStandard FAMQ-005) formada por los derivados de los esteres metílicos de ácidos grasos estándares. Las condiciones de trabajo fueron: gas portador

N₂, 1 mL/min; temperatura inyector, 250°C; temperatura del horno 30°C (15 min); a 180°C (15 min) rampa 3°C/min.; temperatura del detector, 250°C; volumen de muestra, 1 µl.

Determinación de Ácidos Ciclopropenoides por ¹H-RMN

Las técnicas espectroscópicas implican interacción de alguna forma de energía electromagnética con las moléculas para producir un espectro que se interpreta a fin de poner de manifiesto la presencia de grupos y rasgos estructurales característicos. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) destaca los saltos de espín nuclear, inducidos por energías del orden de las radiofrecuencias, de una molécula colocada en un campo magnético intenso. Puesto que ¹³C y ¹H son núcleos magnéticamente activos, la espectroscopia de RMN aporta información estructural importante acerca de las moléculas orgánicas. En la espectroscopia de RMN de ¹H los desplazamiento químicos así como la multiplicidad y la integración de las señales, proporcionan información acerca del tipo de protones, el número de sus vecinos más próximos y el número de protones que da origen a una señal observada (Fox y Whitesell, 2000). La determinación de los ácidos ciclopropenoides, fueron determinados según Knothe, y Kenar (2004) utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear, en un equipo marca Bruker 400. La muestra se la disolvió en cloroformo deuterado (DCCl₃) y se determinó el espectro protónico de la muestra.

Estadísticos:

Los datos fueron analizados según lo explicado en el capítulo II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La semilla, es el principal órgano reproductivo de la gran mayoría de las plantas superiores terrestres y acuáticas. Ésta desempeña una función fundamental en la renovación, persistencia y dispersión de las poblaciones de plantas, la regeneración de los bosques y la sucesión ecológica. En la naturaleza la semilla es una fuente de alimento básico para muchos animales. Ocaña y Conesa, (2001), expresan que las semillas de legumbres, son excelentes fuentes de proteínas y contienen gran variedad de sustancias beneficiosas para nuestra salud.

La semilla es uno de los principales recursos para el manejo agrícola y silvícola de las poblaciones de plantas, para la reforestación, la conservación del germoplasma vegetal y la recuperación de especies valiosas sobreexplotadas. Las semillas pueden

almacenarse vivas por largos periodos, asegurándose así la preservación de especies y variedades de plantas valiosas (Verzino y Joseau, 2005).

Las semillas, por sus propiedades energéticas, son una opción nada despreciable si queremos lograr para nosotros una alimentación equilibrada (Ocaña y Conesa, 2001; Suárez y López, 2009). Hoy día cada vez más los especialistas en nutrición se esmeran en destacar y recomendar la importancia de ellas en las dietas; a diario vemos que cada vez más alimentos contienen semillas integras en sus formulaciones, como son el caso los panes de sésamo, de girasol, de lino, de quínoa, chía, etc.

Las reservas energéticas de la semilla están dadas por la presencia de lípidos, carbohidratos, y proteínas que sostendrán a la futura planta durante sus primeras etapas de vida. Estas reservas, pueden encontrarse en diferentes tejidos o en el embrión mismo, y todo esto está relacionado con la germinación y el desarrollo de un nuevo individuo. Las semillas pueden considerarse oleaginosas; cuando se consumen o se utilizan para la extracción de aceite (Bockish, 1999; Gunstone, *et al.*, 2007).

A continuación, se presentan los datos experimentales estudiados en la semilla de chañar, su potencial como semilla oleaginosa y la calidad proteica.

Composición Proximal:

En la Tabla 28, se presentan los valores promedios más desvíos estándar de la fracción B (endocarpio más semilla), fracción D (semillas con restos de endocarpio) y de las semillas exclusivamente (HS).

Tabla 28. Composición proximal de las fracciones B, D y HS de frutos de “chañar”.

Parámetro	Fracción del Fruto		
	FB	FD	HS
Cenizas (%)	0,83 ± 0,4	2,41 ± 0,3	3,92 ± 0,2
Proteínas (%)	5,2 ± 0,1	13,14 ± 0,5	24,26 ± 0,5
Lípidos (%)	6,6 ± 0,2	23,1 ± 0,9	50,22 ± 0,6
Carbohidratos (%)	87,4 ± 0,7	63,5 ± 0,7	21,6 ± 0,5
Total (%)	100	100	100
FibraBruta (%)	46,8 ± 0,7	39,04 ± 0,6	Nd
Fibra Detergente Acida (%)	60,59 ± 0,5	46,3 ± 1	Nd

Los valores relacionados al contenido proximal de las semillas son muy similares a los presentados en la literatura (Becker, 1983; Lamarque, *et al.*, 2000). El contenido de aceite en la semilla es alrededor del 50% comparables con otras semillas

oleaginosas, tales como cacahuete (38-58%), las semillas de colza (40-60%) y girasol (32-40%), Grosso *et al.*, (1994). Los estudios de Lamarque, *et al.*, (2000) y Maestri, *et al.*, (2001), sobre el contenido de lípidos de semillas de árboles procedentes de la región oeste de la provincia de Córdoba y también, de las provincias de San Juan y Tucumán, mostraron resultados muy similares a los encontrados en este trabajo. Un estudio realizado por Pitre, *et al.* (2005) sobre la semilla (almendra) del durazno (*Prunus pérsica*), proveniente de los desechos generados en el proceso de elaboración del concentrado de durazno, muestra que los tenores de proteínas (27%), grasa (43,5%), ceniza (2,8%) y carbohidratos (20,82%) son próximos a la almendra de chañar.

Los datos obtenidos de otras semillas de leguminosas salvaje, como *Prosopis sp.*, mostraron un contenido de grasa entre 4 y 6% (Freyre *et al.*, 2000, 2003, Del Valle *et al.*, 1983), muy por debajo del resultado presentado aquí. Teuber, (2006), encontró para *Prosopis chilensis*, un 11% de lípidos, 61% de proteínas y 4,2 % de cenizas en el cotiledón de sus semillas.

Como se muestra en la Tabla 28, la semilla es una fuente con alto contenido proteico (24,3%) con valores similares al de leguminosas asiáticas, como: *Vigna mungo* (21%) y *Cicer arietinum* (25%); pero superiores al de otras como *Hymenaeae caurbaril* (11%), *Cymbopetalum penduliflorum* (11%), *Hymenaeae stigonocarpa* (9%) (Matuda y Netto, 2005). Becker, (1983,) en su trabajo “*Calidad nutricional de los frutos del árbol de chañar (Geoffroea decorticans)*” expresa que la semilla es una excelente fuente de proteína (29%). Sotelo, *et al.*, (1999), en su trabajo “*Composición química, digestibilidad y contenido de factores antinutricional de dos leguminosas silvestres: Burseroides Styphnolobium y bilimekii Acacia*”, mostraron que ambas leguminosas poseen contenido de fibra bruta en las vainas de 23 y 53% respectivamente, valor, este último no muy diferente en la fracción B, sobre todo con la especie *bilimekii Acacia*. Las semillas de *Styphnolobium burseroides* presentaron menor contenido en proteínas (14%) que las semillas de chañar, sin embargo, en las semillas de *Acacia bilimekii* esta fue mayor (35%), un 10% más que lo reportado en la Tabla 28; los valores de cenizas en ambas especies, son similares a las cuantificadas en semillas de chañar.

Para la fracción B y D, no existen antecedentes para esta especie, por lo que con fines comparativos se cotejan con valores de otras especies. La trituration del carozo (fracción B) permite obtener dos nuevas fracciones, denominadas C y D, como se muestra en la Figura 17. Cap. II. La FD contiene la mayor parte de la semilla, su harina presenta una concentración de aceite de 23%, mientras que la FB sólo un 6%. La

semilla tiene casi el 50% de aceite, pero su separación total del endocarpio es bastante difícil, por consiguiente la alternativa que ofrece la FD, brinda la posibilidad de un escalamiento industrial. La fracción B, junto al residuo que se genera en la extracción de aceite, con bajos tenores en lípidos, cenizas y proteínas, pero con alto en contenido lignocelulósico, aspecto que ofrece la posibilidad de un empleo no alimenticio que se evalúa en el capítulo siguiente.

Minerales:

La comprensión de la composición mineral de producto alimenticio es importante desde puntos de vista nutricionales y toxicológicos. La falta de cantidades adecuadas de elementos traza esenciales, pueden causar problemas de salud para los consumidores y si la dosis es alta, puede convertirse en un peligro para la salud humana (Szefer y Nriagu, 2006). Por lo tanto, a la hora de evaluar un posible alimento, debe asegurarse de que los productos no infrinjan la dualidad esencialidad/toxicidad, encarnada en las diversas disposiciones legales o códigos de prácticas para los metales en los alimentos (Prasad, 2008).

Para la fracción B y semilla de frutos de chañar, no existen antecedentes de evaluación de minerales, por lo tanto, y a los fines de trazar una comparación se cotejarán los valores aquí hallados con valores de minerales de semillas de otras leguminosas. La semilla de chañar contiene altas cantidades de potasio, cobre, magnesio y calcio y bajos niveles de zinc y hierro. Los metales pesados presentaron valores por debajo del límite de detección del método utilizado. Los elementos considerados tóxicos (As, Cd, Hg y Pb), son indicadores de la presencia de contaminantes ambientales en productos de origen vegetal, destinados para el consumo humano (Cvek, *et al.*, 2008), de ahí la importancia de que los niveles deben ser bajos.

Las semillas de chañar, tienen valores superiores en cobre, zinc y hierro que las semillas de *Prosopis chilensis* (5,2 mg/kg, 1,23 mg/kg, 28 mg/kg) (Tauber, 2006), pero son inferiores en calcio (5820 mg/kg), magnesio (5090 mg/kg) y potasio (22700 mg/kg).

Para semilla de moringa (*Moringa oleífera*), el contenido en calcio (34 mg/kg) y potasio (183 mg/kg) es más bajo que lo hallado en semilla de chañar, pero no así en hierro (71mg/kg) (Alfaro, 2006).

Tabla 29. Contenido de minerales (mg/kg*) en la semilla y fracción B de los frutos de chañar.

Minerales	Na	K	Cu	Mg	Zn	Ca	Fe	Pb	Cd	Cr	Mo	Mn
Muestra												
Semilla	520,7	7348	1672	4674,5	34,8	848,7	46,8					
	±	±	±	±	±	±	±	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
	1,8	23,8	0,4	14	0,2	0,9	0,4					
FB	61,6	2891,1	4,85	298,6	4,04	382,3	12,3	0,11		0,65	0,30	1,87
	±	±	±	±	±	±	±	±	<ld	±	±	±
	1,9	9,4	0,02	32,5	0,65	3,9	1	0,01		0,01	0,01	0,04

*Base seca. ld: limite detección.

La fracción B, es una fuente pobre en minerales, ya lo podemos notar en el contenido de ceniza (Tabla 28); además no tiene potencial como fuente alimenticia, debido al alto tenor leñoso que la conforma, que la hace indigerible, propiedad aprovechado por el árbol para propagar la especie por los campos (diseminación endozoica) (Dalmaso, *et al.*, 1995; Tognelli, *et al.*, 1999; Páez, *et al.*, 2004), por lo tanto su utilización, se estudia en el siguiente capítulo.

Aminoácidos:

Los aminoácidos constituyen una clase importante de compuestos nitrogenados de origen natural. La función biológica de los aminoácidos se conocen muy bien: son las unidades monoméricas a partir de las cuales se construyen biopolímeros cuyas bases es el enlace peptídico (polipéptidos, proteínas, enzimas) (Fox y Withesell, 2000). Todos los organismos emplean los 20 aminoácidos como bloques constructivos para armar las moléculas de proteína. A estos 20 aminoácidos se les llama aminoácidos comunes, estándar o normales (Horton, *et al.*, 2008). Hay autores que consideran que 8 son los aminoácidos esenciales, otros consideran 10; en “*Dictionary of Food science and technology*”, (2005), consideran nutrientes esenciales en la dieta humana a arginina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.

A continuación se muestra los resultados obtenidos en la cuantificación de los aminoácidos en la harina de semilla de chañar.

La semilla de chañar tiene un contenido similar de aminoácidos esenciales a la soja, fuente de proteína vegetal importante y considerada una legumbre con alto contenido de proteína de muy buena calidad biológica (Ocaña y Conesa, 2001). La proteína de semilla de chañar, presenta alta concentración en aminoácidos azufrados

(Met 2,6%; Cys 0,82%), mayor a lo reportado para la soja, pero menor en el resto de los aminoácidos esenciales.

El contenido de Phe (3,6%) es similar a la de la harina de pescado (4,5%). Además la semilla de chañar, es excelente fuente de Pro (6,7%), Glu (33,1%) y Asp (17,9%) (Tabla 30). Con excepción del contenido de His, la mayoría de las semillas de leguminosas silvestres presentan menores cantidades de todos los aminoácidos esenciales, en comparación con el perfil de proteína del huevo, considerado como patrón (Carvalho, *et al.*, 2011). Las semillas, son pobres en aminoácidos libres, casi todo el contenido de nitrógeno proteico está en forma de polipéptidos o proteínas.

Tabla 30. Contenido de aminoácidos libres y totales en harina de semilla expresada en gramos de aminoácidos por cada 100 g de proteína¹, valores medios y desviaciones estándar.

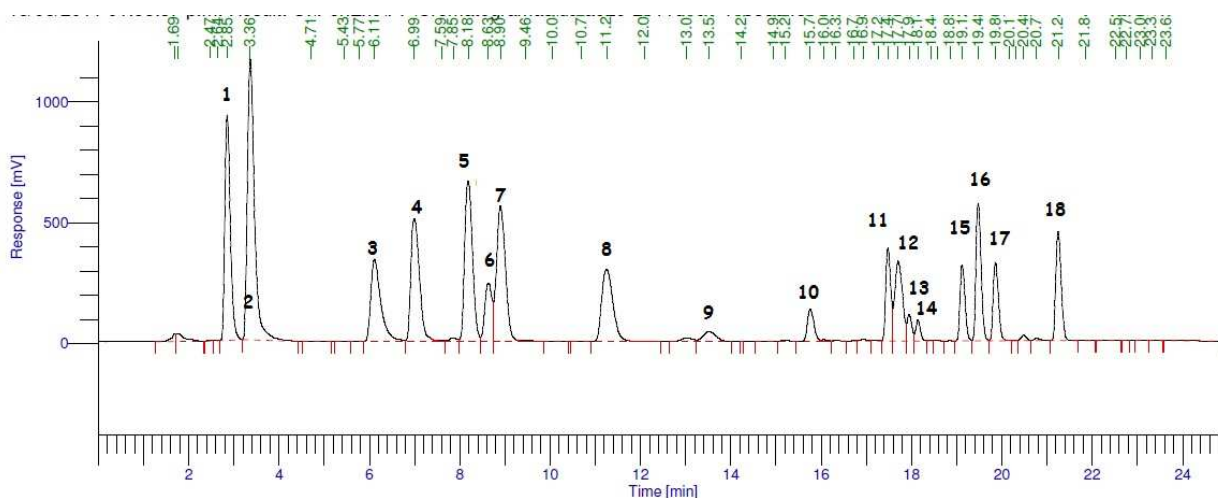
gAA/100g(PC) ¹	Contenido de aminoácidos libres	Contenido de aminoácidos totales (hidrólisis ácida)	Referencia: Harina de			
	Semilla		Semilla	Soja	Quinoa	Pescado
	100%		100%	100%	100%	100%
Asp	0,06±0,001	17,90±0,41	13,4	7,79	14,24	
Glu	0,19±0,01	33,10±0,36	17,66	13,57	13,11	
Ser	0,09±0,003	3,60±0,07	5,96	3,93	3,63	
His*	0,08±0,001	4,15±0,12	4,68	2,86	2,46	
Gly	0,03±0,002	2,59±0,40	4,47	5,57	4,66	
Thr*	0,02±0,0002	1,57±0,01	4,47	3,07	3,3	
Arg*	0,38±0,002	6,01±0,01	Nd	8,21	Nd	
Ala	0,04±0,003	2,28±0,02	5,11	4,14	5,96	
Pro	0,44±0,04	6,69±0,05	5,74	2,50	4,4	
Tyr	0,06±0,001	1,52±0,05	3,62	2,29	4,15	
Val*	0,01±0,003	1,95±0,45	5,53	5,07	5,57	
Met*	<ld	2,60±0,07	0,96	0,93	2,98	
Cys	<ld	0,82±0,02	Nd	0,44	Nd	
Ileu*	0,01±0,0001	0,48±0,01	5,32	3,79	5,17	
Leu*	0,02±0,0003	1,91±0,03	6,81	6,29	8,29	
Phe*	0,03±0,0002	3,57±0,10	5,11	3,71	4,53	
Lys*	0,06±0,001	2,70±0,04	6,60	4,29	9,59	
Total	1,5%	93,44%	98,64	78,44	93,01	

PC: Proteína cruda (base seca); nd: no determinado; *aminoácidos esenciales. Harina de soja y de pescado (Ozkan, *et al.*, 2011); harina de Quinoa (Mufari, 2010).

De los 20 aminoácidos comunes que constituyen las proteínas, 8 no se pueden sintetizar en el cuerpo y tienen que ser incorporados mediante alimentos. Considerando esto, la semilla de chañar resulta ser una fuente importante de aminoácidos. Sabiendo que 10 son los aminoácidos esenciales, es necesario determinar contenido de Triptófano en las semillas de chañar, ya que no fue cuantificado en este trabajo.

En el Cromatograma que se muestra en la Figura 26, podemos notar que la mezclas de aminoácidos han sido separados con buena resolución en la mayoría de los casos (Nielsen, 2010).

Figura 19: Cromatograma del perfil de aminoácidos producto de la hidrólisis ácida de la semilla.



Identificación: 1: Asp; 2: Glu 3: Ser; 4: His; 5: Gly; 6: Thr ; 7: Arg; 8: Ala; 9: Pro; 10: Tyr; 11: NH₄Cl; 12: Val; 13: Met; 14: Cys; 15: Ileu; 16: Leu; 17: Phe; 18: Lys

La utilización para el análisis cuantitativo de las áreas de los picos, es el procedimiento de uso más general cuando se requiere exactitud en las cuantificaciones (Nielsen, 2010). Los picos 6,7 y 11, 12, 13 y 14 no fueron resueltos de manera completa, sin embargo, su cuantificación a través de una curva de calibrado pudo ser realizada sin dificultad.

Calidad Proteica:

El computo aminoacídico (CAA) es un indicador de la calidad de las proteínas contenidas en un alimento, preparación o dieta (Alviña, 2009). La esencialidad de los aminoácidos se basa en la incapacidad de sintetizarlos endógenamente, por lo que deben provenir de la dieta. De esta manera, una dieta puede ser rica en proteínas y, sin embargo, ser deficiente en su calidad. El Comité de Expertos FAO estableció, en 1985, un patrón aminoacídico de referencia que asegura los requerimientos de proteínas para cada grupo etáreo (FAO, 1985).

Tabla 31. “Score” químico en harina de semillas de chañar

Aminoácidos Esenciales	Patrón*	“Score” Químico	Patrón*	“Score” Químico
	FAO/OMS Niños 2-5 años		FAO/OMS Adulto	
His	1,9	218	1,9	218
Thr	2,8	56	3,4	46
Trp	6,6	Nd	1,1	Nd
Val	5,8	34	3,5	56
Met-Cys	2,5	137	2,5	137
Ileu	6,3	8	2,8	17
Leu	3,4	56	6,6	29
Phe	3,5	145	6,3	81
Lys	1,1	245	5,8	47

*Patrón FAO/OMS para niños de 2-5 años y adultos (gAA/100 g proteína).

Los preescolares son el grupo de más alta exigencia proteica, por lo que se aconseja utilizar el patrón destinado a este grupo etáreo para evaluar la calidad las proteínas de la dieta, dado que si el valor de CAA es adecuado al preescolar, también lo será para todos los otros grupos de la población con menores requerimientos aminoácidos (Alviña, 2009).

El CAA se expresa como la cantidad (mg) de aminoácidos esenciales por gramo de la proteína en estudio, en relación con la cantidad del mismo compuesto en la proteína de referencia (g), es decir, el patrón aminoacídico establecido para el preescolar. El resultado se expresa de manera porcentual. El valor más bajo es el que corresponde al “score” y el aminoácido que lo produce se denomina “primer limitante”. Si el valor obtenido para cada aminoácido fuese mayor a 100%, el “score” del alimento se establece en 100, ya que conceptualmente expresa una proteína completa (Alviña, 2009).

Se recomienda hacer el cálculo del CAA sólo para los cuatros aminoácidos más frecuentemente deficiente en las dietas habituales, a saber: lisina, treonina, triptófano y azufrados totales (FAO, 1985).

En general las semillas leguminosas poseen bajo puntaje en aminoácidos azufrados (Salgado *et al.*, 2002). Citamos a la soja 84%, *Vicia faba* y *Vigna sinensis* (56%), *Hymenaea stigonocarpa* 78% (Matuda y Netto, 2005). Contrariamente a los resultados de las leguminosas mencionadas, las semillas de chañar no son deficitarias en

azufrados, si comparamos con el patrón tanto para niños como para adultos, ya que su “score” químico es 137 (Met-Cys), pero contiene muchos aminoácidos limitantes, considerando los requerimientos en niños preescolares (Ileu 8; Val 34; Thr y Leu 56), y teniendo en cuenta los requerimientos en adultos (Ileu 17; Leu 29; Thr 46; Lys 47 y Val 56). Los valores de computo aminoacídico superiores a 80 se consideran recomendables (FAO/WHO/UNU, 1985), por lo que las semillas de chañar supera este valor en los siguientes aminoácidos His, Met-Cys; Phe y Lys.

Los valores de una proteína de ensayo son inferiores para la proteína de referencia. La fiabilidad de los resultados para métodos de puntuación químicas depende de la precisión de la determinación de aminoácidos que forman la base para estos ensayos (Wrolstad, *et al.*, 2005). Sin embargo, es necesario pruebas de bioensayos en animales para proporcionar una mejor aproximación a la calidad de la proteína, por lo que para completar la evaluación en este sentido debe realizarse un estudio de digestibilidad *in vitro* e *in vivo* de las semillas de chañar, como así también evaluar los factores antinutricionales. Al respecto Becker, (1983), concluyó que las semillas de chañar pueden ser una buena fuente de aceite y de proteínas, está última debido a la presencia de antinutrientes termolábiles (actividad de hemaglutinina; inhibidor de la tripsina y contenidos de cianuro). La cantidad de cianuro en las semillas de chañar reportado en este estudio fue de 0,094 mg/g de semilla. La dosis letal de HCN para los animales se considera generalmente $2,0 \pm 1,0$ mg de HCN / kg peso corporal y se refiere a una sola dosis (Conn, 1977; Ramírez, 2010). Haciendo un cálculo simple, sabiendo que la semilla representa alrededor del 5% del total del fruto, un hombre de 70 kg tendría que consumir 14,89 kg de semilla de chañar crudas de una sola vez para recibir una dosis letal, algo prácticamente imposible.

Extractos Proteicos:

Las mejores condiciones de extracción fueron encontradas a pH alcalino, a pH 11 se obtiene la mayor concentración de proteínas disueltas. A pH 3-4 se encuentra la menor solubilidad, en estas condiciones de pH la proteína se encuentra cercana a su punto isoeléctrico.

Electroforesis:

Se define como la migración de moléculas cargadas en una solución a través de un campo eléctrico. El tipo más común de electroforesis realizado con proteínas es la electroforesis zonal en la que las proteínas se separan de una mezcla compleja en bandas

de migración, en tampones acuosos, a través de una matriz de polímero sólido llamado gel. Los geles de poliacrilamida son la matriz más común para electroforesis zonal de proteínas, aunque se pueden usar otras matrices tales como almidón y agarosa. Aquí se presentan los resultados de las corridas electroforéticas de los extractos obtenidos de la semilla de chañar previamente desgrasada.

Electroforesis Nativa:

Los perfiles de electroforesis nativa muestran cuatro bandas de proteínas con distinta movilidad relativa (MR) de 0,20, 0,34, 0,46 y 0,60; la más intensa corresponde a la primera banda la cual posee poca movilidad en el gel, por lo que correspondería a proteínas de mayor tamaño o menor carga negativa. Estas bandas también podrían representar cuatro familias de proteínas diferentes pero para identificarlas fehacientemente deberían realizarse otro tipo de ensayos de tipo inmunológico.

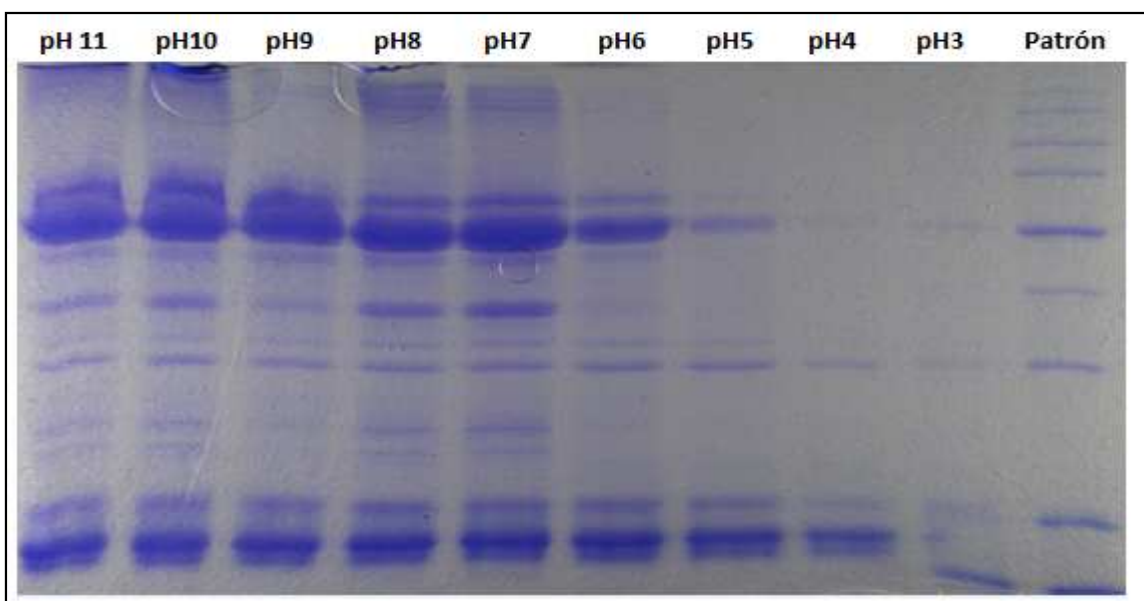
Figura 20: Native-PAGE extracto proteico, pH=11.



Electroforesis Desnaturalizante en Presencia y Ausencia de Agente Reductor:

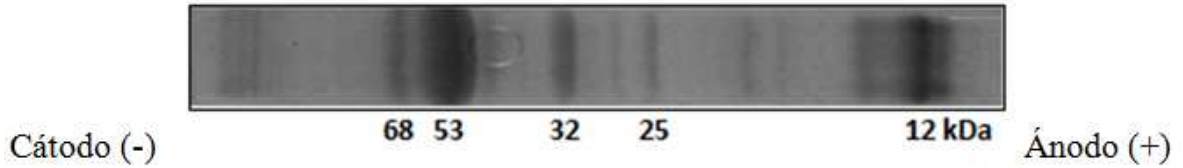
Todos los extractos proteicos mostraron perfiles proteicos semejantes con diferente intensidad debido a la mayor solubilización proteica a pH más alcalino. El perfil posee un rango amplio de bandeado entre 164 y 11 kDa, aproximadamente.

Figura 21: SDS-PAGE de los extractos proteicos pH 3 a 11.



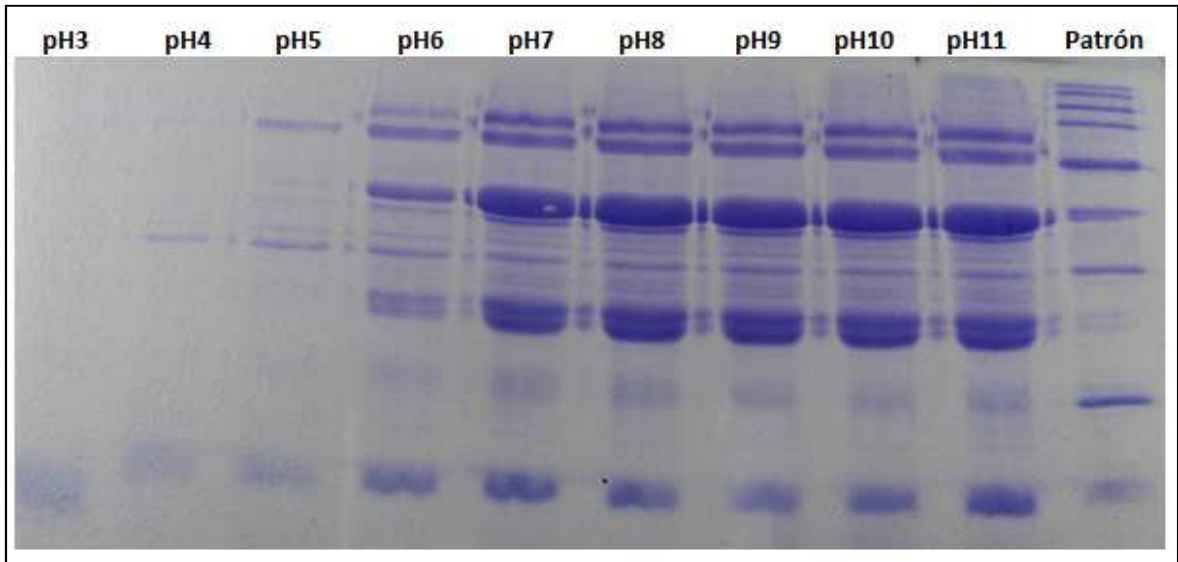
Las cinco bandas proteicas destacadas son las de 68, 53, 32, 25 y 12 kDa ya que son las que poseen mayor intensidad.

Figura 22: SDS-PAGE extracto proteico a pH 11.



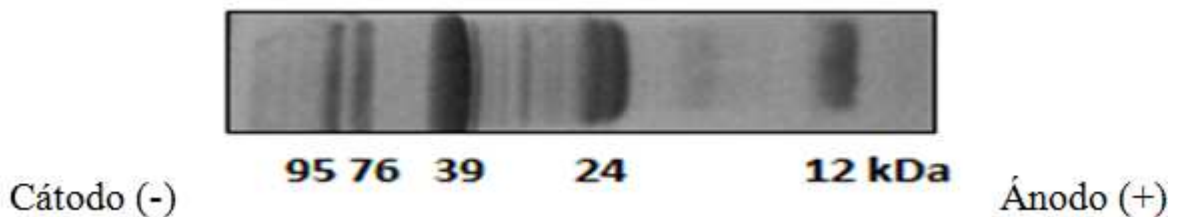
Al adicionar el β mercapto etanol se observa menor cantidad de bandas y el perfil de proteínas se encuentra en un rango de peso molecular menor, entre 95 y 11 kDa, lo que evidencia la presencia de proteínas que se mantienen unidas por puentes disulfuros.

Figura 23: SDS-PAGE con agente reductor de los extractos proteicos pH 3 a 11.



Las bandas proteicas destacadas son las de 95, 76, 39, 24 y 12 kDa ya que son las que poseen mayor intensidad. La banda más intensa en SDS-PAGE de 53 kDa no se observa en condiciones reductoras, este hecho indicaría la separación en dos subunidades menores posiblemente las bandas de 39 y 12 kDa, ya que son las más intensas.

Figura 24: SDS-PAGE con agente reductor extracto proteico a pH 11.



Extracción de Aceite:

Los aceites vegetales comestibles tienen una función vital en nuestro organismo y constituyen una de las más importantes fuentes de energía, indispensable para mantener el equilibrio de lípidos, colesterol y lipoproteínas que circulan en la sangre, proporcionan vitaminas A, D, E y K y ácidos grasos esenciales que nuestro organismo no puede producir; y además, tienen la capacidad de resaltar muchas de las características sensoriales de los alimentos, como el sabor, el aroma y la textura (Bernadette, *et al.*, 2010). Precisamente por ser un nutrimento fundamental, el ser humano ha utilizado todo su ingenio para buscar más y mejores oleaginosas que hace unos dos millones de años el *homo sapiens* adquiriría con la recolección de semillas suaves para consumirlas enteras o trituradas.

Existen diversos métodos de extracción del aceite de semillas, en esta trabajo se realizaron mediante extracción mecánica por prensa de tornillo y por extracción sólido-líquido (solventes), con el objetivo de conocer el rendimiento máximo. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

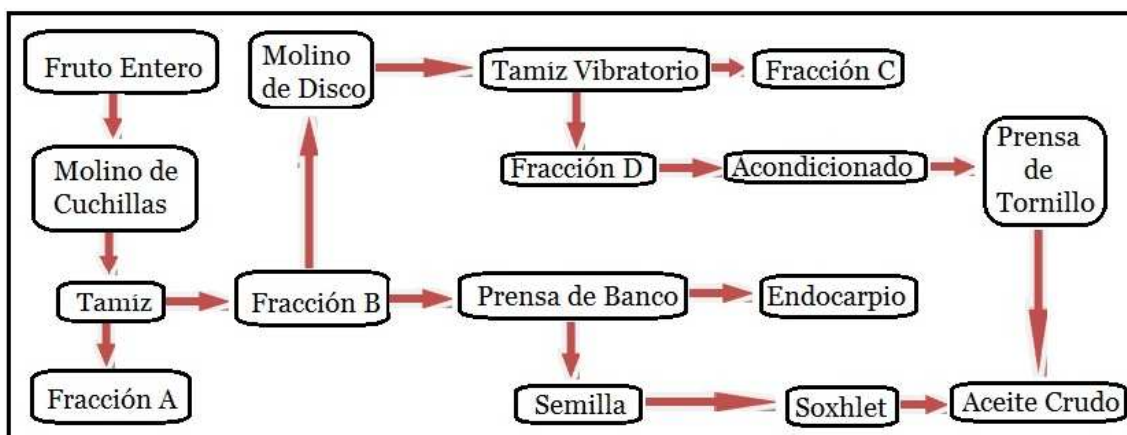
Figura 25. Aceite seminal de chañar extraído por prensado.



La Figura 26, presenta un esquema general de los pasos seguidos para obtener las dos fracciones con contenido lipídico (FD y HS). La diferencia del método de separación manual respecto al de separación mecánica, es que el primero permite obtener la semilla libre de endocarpio (HS), mientras que el método mecánico aporta una porción del endocarpio (FD). La molienda de la fracción B fue tamizada en malla 4

(ASTM), para separar las semillas del endocarpio grueso, generando un rendimiento de 30%, denominando FD.

Figura 26. Obtención de aceite crudo de semillas de frutos de *G. decorticans*



Si bien los valores arrojados en rendimiento implican diferencias significativas (Tabla 32, la FD, es más conveniente por su practicidad y la posibilidad que brinda de un escalado a nivel industrial.

Tabla 32. Parámetros físico-químicos del aceite crudo de semillas de chañar

Parámetro		HS (Media ± D.E)	FD (Media ± D.E)
1	Índice Acidez (mg KOH/g aceite) (I.A)	2,49 ± 0,02a	2,43 ± 0,3a
2	Acidez (% oleico) (A)	1,25 ± 0,08a	1,22 ± 0,15a
3	Índice Saponificación (I.S)	164 ± 1,4a	164 ± 1,1 a
4	Índice Ester (IS-IA) (I.E)	162	162
5	Índice Peróxido (I.P) (meq O ₂ /Kg aceite)	4,5 ± 0,1a	4,6 ± 0,1 a
6	Densidad (δ) (g/ml)	0,8979 ± 0,05a	0,8788 ± 0,08a
7	Índice Refracción (I.R) (25° C)	1,472 ± 0,0002a	1,468 ± 0,001a
8	Índice Yodo (I.I)	114 ± 0,75a	114,5 ± 0,8 a
9	% Rendimiento (Soxhlet; b.s)	50,2 ± 0,6a	23,1 ± 1,0b
10	% Rendimiento (Prensado; b.s)	nd	10,1 ± 1,9

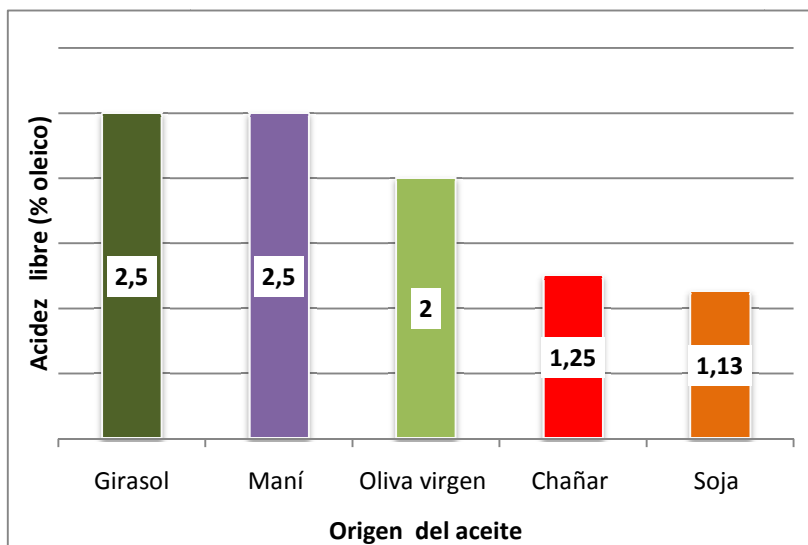
Referencia: Letras distintas indican diferencias significativas (p<= 0,05). nd (no determinado). b.s (base seca).

En la Tabla 32, se presenta el contenido de aceite tanto para la FD como semillas HSM y HSL, y los índices físico-químicos. El alto contenido en aceite en las semillas (50%) de buena calidad (Becker, 1983; Lamarque, *et al.*, 2000; Maestri *et al.*, 2001) torna atractiva su explotación, si se tiene presente que muchas oleaginosas, actualmente en explotación comercial, tienen incluso contenidos lipídicos menores, como por caso soja (18-23%), algodón (22%), maní (38-58%), colza (40-60 %), y girasol (32-40 %)(Gunstone, *et al.*, 2007). Datos obtenidos por otros autores, en semilla de otras

leguminosas salvajes del género *Prosopis*, varían en contenido graso entre 4 y 6%, valores muy inferiores a los encontrados en “chañar” (Freyre *et al.*, 2000; 2003; Del Valle *et al.*, 1983; Gonzales, *et al.*, 2008). La FD, presentó un 23 % de aceites (Soxhlet), del cual se obtuvo un 10 % de aceite crudo por el método de prensado en frío. Los residuos generados (contenido lignocelulósico) puede utilizarse para generar Bio-oil (Mohan, *et al.*, 2006; Bertero, *et al.*, 2011; 2012) y alimentos balanceados de valor energético, para alimentación de animales. Estudio realizado por Santibanez (2011), muestra que el aceite seminal de chañar es fuente potencial de biodiesel; con rendimientos superiores al 87%. El biodiesel resultante fue de alta calidad, ajustándose a las normas internacionales de biodiesel (ASTM D6751 y EN14214).

En relación a los índices, estudios realizados por otros autores (Maestri, *et al.*, 2001; Lamarque, *et al.*, 2000), sobre contenido lipídico de semilla de “chañar”, proveniente del área Oeste de la provincia de Córdoba, y de la provincia de San Juan y Tucumán (Argentina) arrojaron como resultados valores muy similares a los encontrados en este trabajo. Si se comparan los valores de la Tabla 32 (ítems 3, 7, 8), con los de oleaginosas de uso comercial como soja (180; 1,473; 130), girasol (188; 1,473; 125), y almendra (189; 1,462; 145) (Limachi Valdez, *et al.*, 2009.), se observa que son similares en índice refracción, pero menores en cuanto a índice de saponificación e índice de yodo. Esto último puede explicarse por que el aceite de chañar presenta alrededor de un 10% menos en ácidos grasos insaturados. Lamarque, *et al.*, (2000); Maestri, *et al.* (2001), hallaron valores de índice yodo para aceite seminal de chañar que van desde los 105 a 116 I₂/100g, clasificándolo a la misma como aceite semisecante (110 – 140), semejantes al aceite de soja refinado y aceite de colza. El aceite crudo de semillas de durazno, presenta mayores valor para los parámetros densidad (0,902), e índice de saponificación (188), mientras que es menor en índice de yodo (94,2) (Pitre, *et al.*, 2005).

Gráfico 18. Comparación de acidez libre (% oleico) con otros aceites crudos.



El valor de acidez libre (Tabla 32) para el aceite crudo de FD (1,25%), es mayor al valor máximo admitido por el Código Alimentario Argentino (0,30%) para los aceites comestibles, por lo que, al igual que el resto de los aceites, debe ser convenientemente refinado, a través de procesos tecnológicamente adecuados, a fin que cumpla con las exigencias del Código. El Gráfico 18, muestra que el valor de IA para aceite seminal de chañar es menor que girasol, maní y oliva, un tanto mayor a la de soja, Chasquibol Silva (1997).

Tabla 33. Composición de ácidos grasos y porcentaje de insaturados y relación oleico/linoleico.

A.G	14:0	16:0	18:0	18:1(W9)	18:2(W6)	18:3(W3)	Otros	%Ins ¹	O/L ²
M±DE	0,1±0,001	9,7±0,1	9,3±0,1	35,9±0,2	41,6±0,1	0,27±0,06	3,2±0,3	78	0,86

¹Porcentaje de insaturados; ²relación oleico/linoleico.

En la Tabla 33 se presentan los resultados del perfil de ácidos grasos. El aceite resulta con 20 % de ácidos grasos saturados y un alto contenido de ácidos grasos insaturados (78%), aunque inferior a lo de soja (85-88%), girasol (87%) y maní (83%), y con una relación oleico/linoleico de 0,86, que lo posiciona como de bajo oleico, inferior a los indicados para el aceite de oliva y canola (8,12), girasol (6,38), (Gunstone, *et al*, 2007). La relación insaturados/saturados es de 3,5. Los dos componentes insaturados mayoritarios son W6 (35,9%) y W9 (41,6%). Para la misma especie (*G. decorticans*) datos reportado por Becker, (1983) (32,7; 47,7%); y Maestri, *et al.*, (2001)

(41,4; 43,4), son valores próximos a lo encontrado en este ensayo, las discrepancias en algunos ácidos, podrían deberse, a diferencias en las condiciones cromatográficas (longitud de columna, gradientes), (Jensen, 2002), como también a condiciones climáticas diferentes (origen de muestras). En relación a lo saturados, 14:0 y 16:0 presentan los valores más importantes y coincidentes con los valores hallados por lo autores anteriormente citados. En este punto es mayor que lo reportado para aceite de semilla de durazno (total de saturados 8,16%, totales de insaturados 88%) (Pitre, *et al.*, 2005).

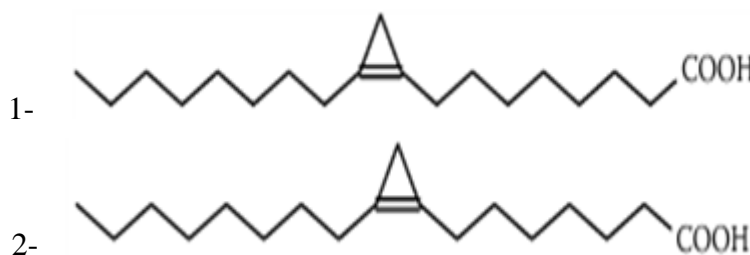
Como notamos en la composición de ácidos grasos, el aceite de chañar es buena fuente de ácido oleico (35,9%) y linoleico (41,6%), son similares en estos valores los aceite de soja (17-28%; 49-57%), maíz (20-42%; 39-65%), girasol (13-40%; 48-74%), algodón (14-21%; 46-58%), de cártamo (8-30%; 60-80%) cuyas principales aplicaciones son como condimento para ensaladas, para cocinar, mayonesa, productos horneados, frituras, manteca vegetal, mezclas de aceites (Gunstone, *et al.*, 2003; 2007). Además tiene bajo contenido de 18:3 (linolénico) lo cual aumenta significativamente la estabilidad para las frituras y unidas a su buen sabor, estas cualidades serían muy bien aceptadas por el consumidor (Bernadette, *et al.*, 2010).

De la fracción de insaponificables del aceite de chañar, Lamarque, *et al.*, (2000); destacan importante contenidos de esteroides, entre los que sobresalen campesterol, stigmasterol, β -sitosterol y Δ^5 -avenasterol. Los esteroides vegetales o fitoesteroides son esteroides procedentes de plantas con estructuras similares y funciones análogas al colesterol de los vertebrados. Los fitoesteroides son considerados agentes hipocolesterolémicos protectores de la salud cardiovascular (Valenzuela y Ronco, 2004). El componente mayoritario en aceite de chañar fue el sitosterol (76% del total de esteroides), y se ha demostrado que este esteroide reduce los niveles de colesterol total y de colesterol de lipoproteínas de baja densidad (HDL) en el suero (*Dictionary of Food science and technology*, 2005).

Según Aranceta y Gil, (2009), todos los alimentos de origen vegetal contienen cantidades apreciables de fitoesteroides, estos están presentes en frutos, semillas, hojas y tallos. Las fuentes más concentradas en fitoesteroides son los aceites vegetales. Por lo expuesto, una alternativa de consumo de las semillas de chañar sería de forma no procesada, tal como se consume el maní y las semillas de girasol, entre otras, para incorporar todos sus nutrientes de la forma más natural posible.

Ácidos Ciclopropenoides:

Ácidos ciclopropenoides se encuentran en los aceites vegetales de la Malvalaceae, Sterculiaceae, Bombaceae, Tiliaceae y familias Sapindaceae. Se trata principalmente de ácido estercúlico (ácido 9,10-metilenoctadec-9-enoico ciclopropeno 9,10) y el ácido malválico (ácido 8,9-metileneheptadec-8-enoico ciclopropeno 8,9). Ácido estercúlico es generalmente el más abundante (> 50% en el aceite de *Sterculia foetida*) acompañado por pequeñas cantidades de ácido malválico. La biosíntesis del anillo de ciclopropeno no se entiende completamente, pero se cree que procede a partir de ácido oleico producido por el mismo mecanismo que en bacterias, seguido por más desaturación (Gunstone, *et al.*, 2007). El aceite de algodón contiene ácidos grasos ciclopropenoides (CPFA) en sus triglicéridos, que reacciona con el reactivo de Halphen dando una coloración roja intensa proporcional al contenido de CPFA. Los ácidos estercúlico (1) y malválico (2) presentan la estructura química siguiente:



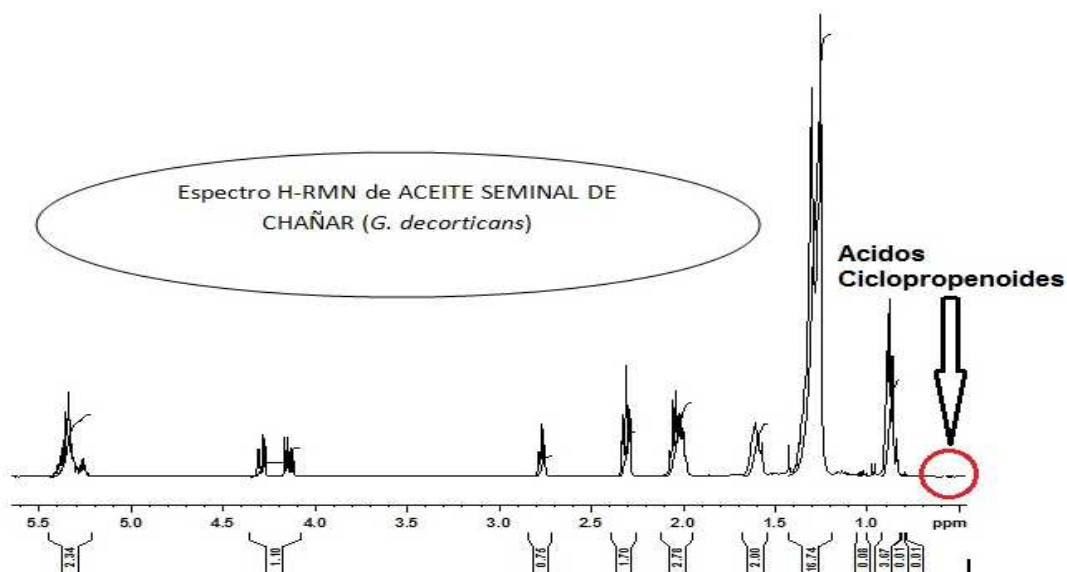
Fuente. Gunstone, *et al.*, 2007. Capítulo 1. Estructura de ácidos grasos, Pp. 9

Las propiedades fisiológicas inusuales de estos ácidos grasos han sido objeto de una revisión. Se informó que los CPFA son tóxicos en animales de estómago simple (Torres y Hernández, 1995). Otros efectos fisiológicos observados fueron la depresión en el crecimiento en las ratas, la alteración de los lípidos del cuerpo a los que contienen más ácidos esteáricos y menos ácidos oleícol, y la madurez sexual retardada en pollos y ratas hembra (Lee, *et al.*, 1968).

La resonancia magnética nuclear (RMN) es uno de los métodos más eficaz para determinar estructuras orgánicas. En la Figura 36, se presenta el espectro de ^1H -RMN, del aceite crudo de semillas. Las señales correspondientes a los hidrogenos de los CPFA deberían aparecer a 0,78 ppm; como puede verse en la figura 36, no hay pico en esa zona lo que indica la ausencia de este tipo de ácidos grasos considerados nocivos para el organismo (estercúlico y malválico), para el límite de detección del equipo ($\leq 1\%$) (Miyake, *et al.*, 1998; Roehm, *et al.*, 1970; Ali, *et al.*, 2009). Según Trease y Evans (1988), en la biosíntesis de estos ácidos interviene la metionina, que suministraría el grupo metilo adicional. Los valores bajos de metionina observados en determinaciones

de aminoácidos totales, inferiores al 2,6 g AA/100 g proteína, de chañar podrían explicar la ausencia de ácidos ciclopropenoides en el aceite analizado.

Figura 27. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear en aceite de semilla de chañar.



CONCLUSIÓN:

Desde el punto de vista nutricional, las semillas de chañar son fuente importante de lípidos y proteínas, como también de minerales. Contienen todos los aminoácidos esenciales y en cantidad significativa teniendo en cuenta el puntaje químico, los más relevantes fueron His, azufrados, Phe y Lys. La composición de ácidos grasos insaturados también puede destacarse en las semillas. Por lo expuesto, una alternativa de consumo de las semillas de chañar sería de forma cruda, como caso, se consume el maní, semillas de girasol, entre otras, para incorporar todos su nutrientes de la forma más natural posible. Es posible, mediante un procedimiento sencillo, obtener aceite de semillas de “chañar” con potencial aplicación en alimentación humana o para elaborar otros productos de valor agregado. El mayor porcentaje de aceite extraído se logra con hexano, se obtiene un 50,22 % en peso seco de la almendra. El método de extracción por prensa de tornillo a pesar de ser de menor rendimiento presentó ventajas sobre la extracción por solvente, pudiendo utilizarse los residuos generados para elaborar alimentos balanceados de valor energético para animales. Los bajos valores de índice de peróxido y de acidez libre, presentes en el aceite crudo, sugieren una alta resistencia a la oxidación. Las similitudes entre los perfiles de ácido grasos de los aceites de chañar y con los de soja, sésamo, maíz, girasol permiten proponer al primero también como aceite comestible.

Capítulo V

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA FRACCIÓN C. ELABORACION DE BIO-OIL

INTRODUCCIÓN:

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos al evaluar la fracción C, fracción con alto contenido lignocelulósico (97%). Debido a su composición leñosa, esta fracción no puede ser destinada para elaborar alimentos ya sea para animales monogástricos como poligástricos, por lo que la alternativa de utilizarlo como fuente energética o materia prima para elaborar carbón activado de gran utilidad en el mercado tanto nacional como internacional. Se llevó a cabo ensayo de pirólisis de biomasa residual de frutos de chañar, con el objetivo de analizar la viabilidad de su aprovechamiento como fuente energética renovable y de materias primas para la industria química (biocompuestos), se analizaron los productos líquido, gaseoso y sólido obtenido del proceso.

La obtención y caracterización de Bio-oil por pirolisis fue desarrollado bajo la dirección de los doctores Ulises Sedran y Melisa Bertero investigadores del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET).

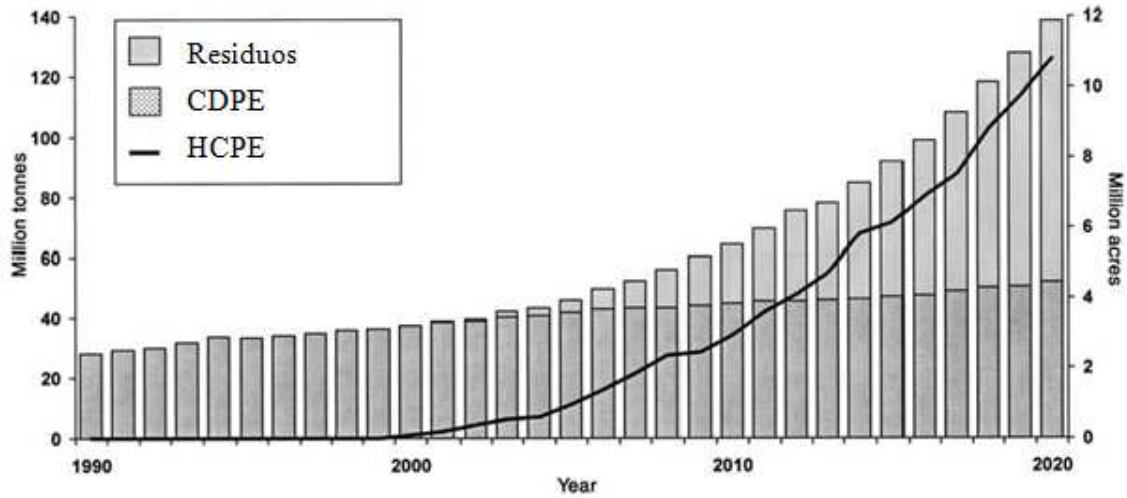
MARCO TEÓRICO:

Biomosas:

Las plantas y los cultivos de plantas siempre han sido, y continuarán siendo, de vital importancia para la humanidad. Ellos son una fuente esencial de alimentos, piensos, materias primas, energía y placer. Desde esta perspectiva, es apropiado el uso y oportuno desarrollo de estos importantes aspectos para garantizar la producción sostenible de alimentos, piensos, fibras, combustibles y productos industriales en el futuro (Kern, 2002).

La energía es un elemento esencial para la supervivencia de la humanidad y vital para cualquier crecimiento económico. Las plantas, los cultivos de biomasa, especialmente agrícolas, serán una respuesta y una clave esencial en las estrategias de energía renovable del futuro (El Bassam 2001; Berg, 2009).

Gráfico 19. Crecimiento proyectado del consumo de combustible por tipo de biomasa.



Fuente: Tomado de Kern, 2002. Página 299. CDPE: cultivos dedicados a producción de energía. HCPE: hectáreas de cultivos producidos para energéticos.

En la actualidad, en los países industriales, los residuos de biomasa representan el 100% del combustible utilizado para la producción de energía o electricidad verde. Alrededor del 90% de los residuos son residuos de madera y el resto son residuos agrícolas (Kern, 2002). En el gráfico 19 podemos notar claramente que existe un fuerte incremento a partir del año 2010 en la producción de energía a partir de biomasa.

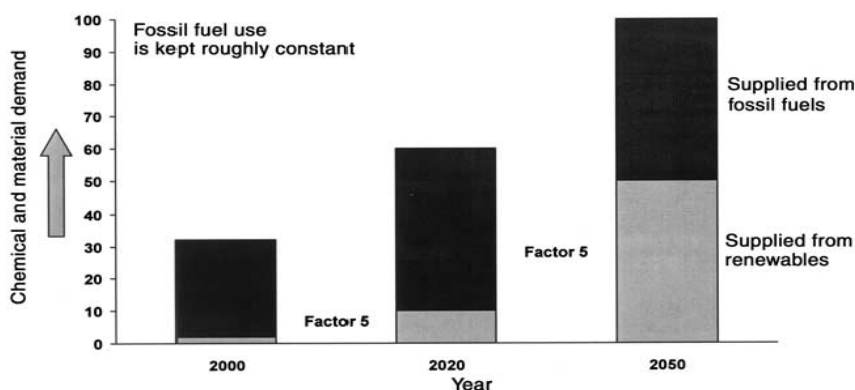
En síntesis, la lignocelulosa es el tipo de biomasa terrestre más abundante, barata y de crecimiento más rápido. Desde un punto de vista químico, este componente estructural de las plantas es un material muy complejo, que está constituido por tres compuestos principales: celulosa (un polímero semicristalino de glucosa), hemicelulosa (un polímero heterogéneo de hexosas y pentosas) y lignina (un polímero muy entrelazado de fenoles sustituidos). Estos biopolímeros son bastante inertes químicamente, y se encuentran en abundancia en los residuos de la agricultura, la silvicultura (restos de poda, aserrín, paja de cereales...), las industrias, por lo tanto, su posible uso para generación de combustibles no interfería con la producción de alimentos, y podría contribuir a aumentar el valor agregado de residuos que son desechados en muchas zonas rurales.

Pirólisis:

La pirolisis es una transformación termoquímica conocida desde la antigüedad, que en los últimos años ha despertado un renovado interés en la comunidad científica, ya que proporciona una opción viable para transformar los residuos agrícolas y forestales en combustibles líquidos de manera rentable, y de forma descentralizada. Como base conceptual podemos decir que la pirolisis es la descomposición de sustancias químicas como resultado de las altas temperaturas. A veces se utiliza en el análisis de alimentos por cromatografía de gases y espectrometría de masas, y como parte de algunas de las técnicas de procesamiento para agregar sabor o color a los productos (Dictionary of Food science and technology, 2005).

La biomasa lignocelulósica representa una alternativa sostenible para la producción de combustibles y de materias primas para la industria química. Entre las principales ventajas de su utilización pueden mencionarse su carácter renovable, el reducido costo de las materias primas y el balance nulo de emisión de CO₂, dada la reabsorción durante el desarrollo de la biomasa. En este sentido, el creciente interés en la producción de biocombustibles líquidos podría ser satisfecho a través de la modernización de la pirólisis y mejorando el co-procesamiento de los bio-oils (Adjaye, *et al.*, 1995). Al respecto, el siguiente gráfico ilustra de manera clara la tendencia que se busca para un futuro cercano, esto es satisfacer las demandas de materiales y productos químicos con un 50% de fuentes renovables, como la biomasa.

Gráfico 20. Incremento en la respuesta a demandas de químicos y materiales, 2020-2050



Fuente: Tomado de Kern, 2002. Página 300. Traducción: Eje Y: Demanda química y de materiales. **Referencia:** El uso de combustibles fósiles se mantiene más o menos

constante. Suministrado a partir de combustibles fósiles. Suministrada por energías renovables.

La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, y produce entre 30 y 70 % de un producto líquido formado por una mezcla compleja de compuestos, en su mayoría oxigenados, que puede separarse fácilmente en dos fracciones, según la solubilidad en agua de aquellos (Adjaye, et al., 1995; Czernik y Bridgwater, 2004). La fracción insoluble en agua, denominada tar, es viscosa y más densa que la soluble en agua, denominada bio-oil. El bio-oil presenta varias ventajas sobre las biomásas crudas, dado que es un combustible líquido fácil de manejar, transportar y almacenar; se logra la reducción de emisiones y las aplicaciones para la generación de calor y energía, químicos, combustibles para el transporte y para turbinas de generación eléctricas, son más factibles (Maioli, 2007). Siguiendo al mencionado autor, a partir de 1000 kg de aserrín se obtienen entre 650-700 kg de bio-oil, 150-200 de carbón y 150 kg de gas natural comprimido (GNC), resultando ser un proceso útil para el aprovechamiento de los desperdicios de la industria maderera y agropecuaria, con emisiones nulas de SOx; balance nulo de CO₂, y emisiones de NOx menores en un 50% al del diesel.

El bio-oil tiene entre otros usos posibles, como combustible en motores diesel (Chiaramonti *et al.*, 2003), turbinas de gas y calderas (Czernik y Bridgwater, 2004), y para la producción de hidrocarburos, principalmente en el rango de la gasolina, por transformación catalítica (Adjaye y Brakhshi, 1995; Gayubo *et al.*, 2010) o hidrotratamiento (Elliott, 2007). Además, posee aplicaciones como materia prima para la industria química, por ejemplo, en la producción de resinas (Effendi *et al.*, 2008) y de productos gastronómicos y farmacéuticos (Czernik y Bridgwater, 2004). Algunos químicos de alto valor agregado, como metanol, ácido acético, acetona y especialmente mezcla de fenoles, pueden aislarse a partir del bio-oil, por ejemplo, por extracción líquido-líquido (Kawser y Farid, 2000) o destilación al vacío (Amén-Chen *et al.*, 1997). Algunas de estas aplicaciones podrían verse afectadas por ciertas propiedades de los bio-oils, como elevada acidez, elevado contenido de agua e inestabilidad durante el almacenamiento, pero que podrían mejorarse, por ejemplo, a través de tratamientos térmicos (Valle *et al.*, 2007; Bertero *et al.*, 2012) o fisicoquímicos (Chiaramonti *et al.*, 2003; Zhang, *et al.*, 2007).

La utilización de residuos lignocelulósicos de industrias alimentarias como materias primas para la producción de bio-oil por pirólisis, como aquellos derivados de la extracción de aceites vegetales (de oliva (Putün *et al.*, 2005), de soja (Putün *et al.*, 2002) y de palma (Khor *et al.*, 2009)), y las cáscaras de frutos y granos (pistacho (Apaydin-Varol *et al.*, 2007), maní (Demirbas, 2001) y arroz (Putün *et al.*, 2004)), entre otros, ha sido ampliamente estudiada. Los resultados, que dependen de la materia prima y de las condiciones del proceso, mostraron que pueden alcanzarse producciones de bio-oil entre 30 y 50 %.

Teniendo en cuenta lo dicho, el chañar es una de las especies vegetales nativas abundantes en la región noroeste de Argentina, de la utilización de estos frutos no convencionales para la elaboración de alimentos, como se explico en los capítulos anteriores, resultan residuos lignocelulósicos (fracción C), que podrían utilizarse como materia prima para la producción de bio-oil, gases y carbón y carbón activado

MATERIALES Y MÉTODOS:

La materia prima utilizada para la producción de bio-oil fue el endocarpio (Fracción C) del fruto de chañar, lote 2009. Esta fracción representa cerca del 40 % peso total del fruto fresco, fue obtenido según lo explicado en la Figura 17, cap. II.

Figura 28. Fracción B de los frutos de chañar, del cual se obtiene la Fracción C.



Fuente. Fotografía tomada y editada por el autor.

La fracción C fue molida para alcanzar tamaños de partículas entre 2,4 mm y 4,8 mm y secadas en estufa a 100 °C durante 6 h. Los contenidos de humedad, proteínas, cenizas y fibras fueron determinados por los métodos explicados en los capítulos anteriores.

Pirólisis:

El bio-oil de la FC se obtuvo por pirólisis en un lecho fijo, en un reactor de acero inoxidable de 21,0 cm de longitud y 1,9 cm de diámetro interno, calentado eléctricamente dentro de un horno.

Se utilizaron entre 10 y 15 g de biomasa en el experimento. La rampa de calentamiento fue 15 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 550 °C, mantenida constante durante 30 min. Durante la pirólisis, hubo circulación continua de un caudal de N₂ de 20 ml/min dentro del reactor, para remover los vapores de la zona de reacción y minimizar las reacciones secundarias de condensación y carbonización.

El tiempo de residencia de los vapores dentro del reactor fue estimado en 3 min. Los efluentes del reactor pasaron por un condensador inmerso en un baño de hielo-agua donde se retuvieron los líquidos, y los gases fueron liberados a la atmósfera, previa toma de muestras de los mismos. Las masas del sólido residual en el reactor (char) y de los productos líquidos se determinaron por pesada de precisión del reactor y del colector de líquidos, respectivamente, antes y después de cada experimento. La masa de gases se determinó por diferencia.

El producto líquido de la pirólisis fue centrifugado a 3200 rpm durante 8 min para separar una fracción acuosa, denominada bio-oil, y otra de aspecto alquitranoso denominada tar.

Caracterización del Producto:

Todas las fracciones líquidas y los gases se analizaron por cromatografía gaseosa capilar convencional en un cromatógrafo Agilent 6890N con detector de ionización de llama (FID) y columna HP-1 de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de fase. Para el análisis cromatográfico, el tar fue disuelto en metanol al 10 % p/p. Los gases también fueron analizados con detector de conductividad térmica (TCD) en una columna GS-CARBONPLOT de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno y 3 µm de espesor de fase. La identificación de productos se realizó mediante la inyección de patrones y el empleo de espectrometría de masas (GC/MS). La

calibración de las áreas cromatográficas se realizó utilizando factores de respuesta para cada grupo químico, determinados mediante el uso de mezclas de compuestos patrones con un compuesto de referencia (tetralina para líquidos y metano para gases). A los picos no identificados, cada uno representando menos de 0,5 % del área total, se les asignó un factor de respuesta promedio.

La caracterización de los productos líquidos se completó con microanálisis elemental en un equipo Carlo Erba EA 1108. En el caso del bio-oil, se determinó además el contenido de agua por el método de Karl-Fischer (IRAM 21320), la densidad por gravimetría y el pH por medio de peachímetro de precisión ($\pm 0,01$ pH), marca HANNA. El poder calorífico de los líquidos y de los gases se calculó con la fórmula de DuLong (Özbay *et al.*, 2008), y en el caso del bio-oil, se corrigió considerando el contenido de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Propiedades de la Materia Prima:

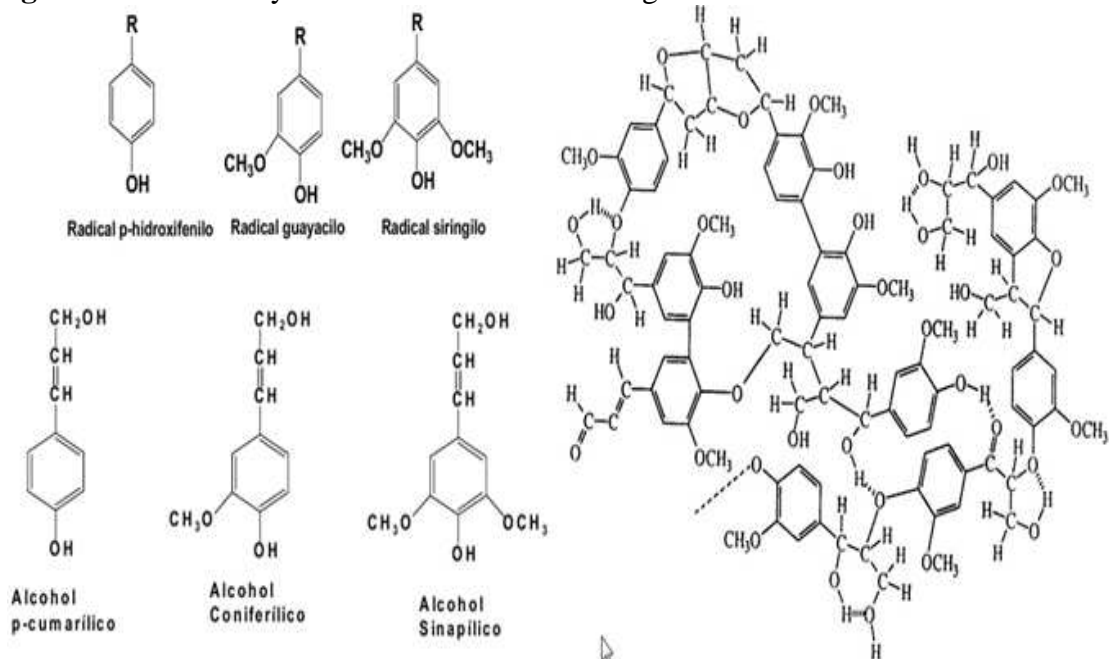
Las propiedades de la biomasa se presentan en la Tabla 34. El contenido de material lignocelulósico fue elevado (97 % del peso total). El contenido de oxígeno fue elevado y consecuentemente el Poder Calorífico Superior (PCS) fue relativamente bajo. Otras biomásas lignocelulósicas, como aserrines de madera, pericarpio y endocarpio de palma, pericarpio de diferentes frutas y bagazo de caña de azúcar, presentan valores de PCS entre 15 y 19 MJ/kg (Xianwen *et al.*, 2000; Özbay *et al.*, 2008; Bertero, *et al.*, 2014).

Tabla 34. Composición de la biomasa (% en peso, base seca) y de Poder Calorífico Superior (PCS).

Parámetro	%
Agua	3,9
Lípidos	<1d
Proteínas	2,3
Cenizas	0,4
Material lignocelulósico	97,2
Lignina	48,7
Celulosa + hemicelulosas	48,5
Composición Elemental	
C	46,4
H	6,5
O	46,7
N	0,4
PCS (MJ/kg)	16,7

El bajo valor de proteína y el alto tenor de lignina (Figura 29) y polisacáridos se correlacionan bien con el 0,4% de N y los altos valores de C y O.

Figura 29. Unidades y monómeros básicos de la lignina. Estructura.



Fuente. Tomado de El Mansouri, 2006.

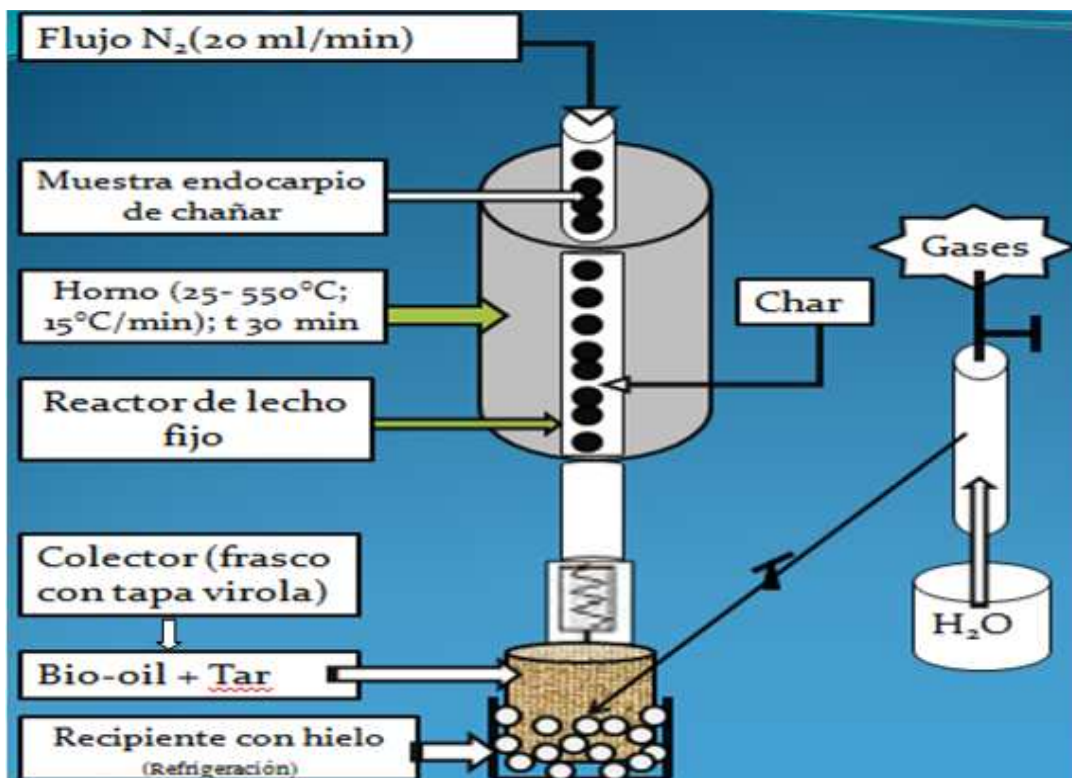
La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos (Fig. 29). Se trata de un material polifenólico, amorfo, generado por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico, y alcohol p-cumarílico (El Mansouri, 2006). Su aprovechamiento presenta una doble ventaja desde el punto de vista económico (valor agregado) y ambiental (menos desechos). Entre sus usos podemos mencionar, como dispersante, aglomerante, emulsionante, y estabilizador de emulsiones. Además, la lignina se utiliza para otras aplicaciones específicas y como adhesivo para paneles (El Mansouri, 2006). Otra alternativa que viene cobrando impulso la representan los subproductos que se obtienen por pirólisis.

Distribución de Productos de Pirólisis:

Los rendimientos de los productos de pirólisis dependen principalmente de la materia prima y de la temperatura de reacción. De acuerdo a lo informado por otros

autores y a resultados propios, el máximo de producción de bio-oil tienen lugar alrededor de 550 °C (Williams y Besler, 1996; Pütün *et al.*, 2002; Bertero *et al.* 2011), y la velocidad de calentamiento tiene poca influencia sobre la distribución de productos en el rango de 5 a 80 °C/min (Özbay *et al.*, 2008).

Figura 30. Esquema de obtención de bio-oil del residuo leñoso de frutos de chañar.



Con el objetivo de analizar la viabilidad de la fracción leñosa de los frutos de chañar, como fuente energética renovable y de materias primas para la industria química, se estudió su pirólisis a fin de conocer la distribución de productos y la composición del bio-oil obtenido. La pirólisis se realizó a 550 °C en lecho fijo durante 30 min, medio inerte (N₂) y con una rampa de 15 °C/min desde temperatura ambiente (Figura 30).

Figura 31. Reactor de lecho fijo utilizado para la pirólisis.



A. Carga de endocarpio en el reactor, **B.** Acondicionado del reactor dentro del horno, **C.** Frasco colector de gases, bio-oils y tar en baño de hielo, **D.** mezcla de bio-oils y tar, **E.** Bolsa colectora de gases.

En la Tabla 35, se presentan los rendimientos de los productos de la pirólisis. Se obtuvieron tres corrientes de productos: una sólida residual en el reactor (denominada char), una líquida y otra gaseosa. Como se describió en la sección experimental, el producto líquido fue separado por centrifugación en dos fracciones, según su solubilidad en agua, denominadas bio-oil (soluble) y tar (insoluble).

Tabla 35. Rendimiento de los productos de la pirólisis (%)

Productos	%
Liquidos	49,4
➤ Bio-oil	47,0
➤ Tar	2,4
Char	29,2
Gases	21,4

Otros autores reportaron valores similares de las tres corrientes de productos en la pirólisis convencional de diferentes materias primas (aserrín de maderas, pulpa de frutas, residuos de cosechas y cáscaras de frutos) (Kawser y Farid 2000; Demirbas, 2001; Pütün *et al.*, 2002; 2004; 2005; Özbay *et al.*, 2008). Como podemos notar, de la fracción C de los frutos de chañar, se obtienen casi el 50% de bio-oil, valores superiores a lo reportado para residuos de epicarpio y endocarpio de frutos de *Copernicia alba* (35 y 44%) (Bertero, *et al.*, 2014). El resto, se distribuye entre char (carbón) y gases, todos de potencial uso industrial, generando valor agregado a estos residuos no alimenticios.

Distribución Elemental de los Productos de Conversión Durante la Pirolisis:

Durante la pirólisis de biomasa lignocelulósica ocurren reacciones de descarboxilación para formar CO₂ y CO y de deshidratación, que contribuyen a la remoción del oxígeno del sólido. Además, las reacciones de despolimerización y craqueo de los distintos componentes de la biomasa generan los diversos compuestos presentes en el bio-oil.

Tabla 36. Balance elemental de los productos de pirólisis (%)

Productos	Elementos			
	C	H	O	N
Bio-oil	32	29	20	12
Tar	2	3	3	1
Char	50	25	12	87
Gases	16	25	25	0
Agua	0	18	40	0

Aproximadamente 88 % del oxígeno contenido en la FC se eliminó de esta manera y el 12 % quedo formando parte del residuo sólido (char). En relación al elemento carbono, el 50 % del total de la biomasa forma parte del char o carbón. El hidrógeno tiene una distribución más uniforme en cada unos de los subproductos

formados de la conversión pirolítica, mientras que el nitrógeno, es su mayor proporción quedó formando parte del char.

Del balance elemental global de los productos de la pirólisis de la FC, se observa que 60 % del oxígeno y 47 % del hidrógeno contenido en la biomasa se concentró en el bio-oil (recordemos que la mezcla de agua y las fracciones solubles en el, se considera como bio-oil total). Un tercio del oxígeno y cerca de 2/3 del hidrógeno fueron retenidos por los solubles. Respecto al carbono, la mitad se concentró en el char. Para los derivados del fruto de *Copernicia alba*, se encontraron valores similares de distribución, con aproximadamente 55 % del oxígeno y 30 % del hidrógeno de la biomasa concentrado en el bio-oil, principalmente como agua, y alrededor de 70 % del carbón remanente en el char (Bertero, et al., 2014). Otros resultados análogos fueron obtenidos en la pirólisis de aserrín de pino (Bertero *et al.*, 2011).

Composición Química del Bio-oil:

En la Tabla 37 se presenta la composición del bio-oils derivado de las FC, agrupada de acuerdo al tipo o familia química.

Tabla 37. Composición química de bio-oil y tar obtenido de la Fracción C (% b.s).

Familia Químicas	%	
	Bio-oil	Tar
Acidos	17,1	6,6
Esteres	6,6	8,0
Aldehídos y Cetonas lineales	10,8	7,2
➤ Cetonas cíclicas	3,5	5,1
Furanos	8,1	7,6
Alcoholes y azucares	8,3	-
Eteres	0,6	-
Otros compuestos oxigenados cíclicos	4,2	6,4
Fenoles	22,7	39,8
➤ Fenoles alquilados	5,3	5,1
➤ Eteres de Fenoles	17,7	34,7
Hidrocarburos	5,0	4,7
Compuestos Nitrogenados	0,3	0,9
Otros	12,5	13,7

Esta mezcla de compuestos de diversas especies químicas son derivados de la despolimerización y fragmentación de los tres componentes principales de la biomasa: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina.

Los fenoles fueron agrupados en fenoles alquilados y éteres fenólicos, de acuerdo a las unidades de sustitución molecular, y los compuestos no identificados fueron arbitrariamente separados en tres grupos dependiendo de su peso molecular estimado de acuerdo al orden de elución cromatográfico. Se lograron identificar 111 compuestos, en su mayoría oxigenados, con pesos moleculares entre 32 y más de 350 g/mol. Los principales grupos químicos fueron ácidos, aldeídos, cetonas, alcoholes y fenoles representando el 70% de los productos identificados. Estos grupos estuvieron representados principalmente por ácidos carboxílicos livianos de hasta 5 átomos de carbono, pentanonas lineales y cíclicas, metanol, guayacoles, cresoles y catecoles.

De la Tabla 37, se destaca el mayor porcentaje en bio-oil de fenoles (22%), seguido por ácidos (17%) y aldeídos y cetonas lineales (10%); le siguen furanos, alcoholes y azúcares (8%), completando el 70% del total. El porcentaje más bajo corresponde a los compuestos nitrogenados (0,3%), esto se puede correlacionar al bajo contenido proteico de esta biomasa como muestra la Tabla 35 (2,3%).

Si cotejamos con los resultados provenientes de los frutos de *Copernicia alba*, el porcentaje de fenoles de la fracción C es mayor (pericarpio de palma 11% y residuo de semillas de palma 17%), mientras que la palma mostro mayor porcentaje en compuestos de la familia ácidos (51%) (Bertero, *et al.*, 2014). En relación a las distribuciones de compuestos en el tar de la FC, también los mayoritarios fueron fenoles (39,8%) y éteres fenólicos (34,7%), estos valores no difieren en mucho de los obtenidos para las biomásas de palma. El contenido de hidrocarburo (4,7%) producido de la FC fue menor lo obtenido de los frutos de palma (16%) (Bertero, *et al.*, 2014).

En la siguiente tabla, se presentan discriminados los compuestos químicos identificados y cuantificados por familia.

Tabla 38. Composición química por familia de compuestos del producto más importante (bio-oil), expresado en porcentaje (b.s).

Componentes químicos	%
Ácidos	17,20
Ácido fórmico	0,07
Acido acético	13,27
Acido propanoico	0,24
Acido isocrotónico	0,28
Acido 2-metil propanoico	0,57
Acido butanoico	0,72
Acido pentanoico	0,50
Acido 4-metil pentanoico	0,74
Acido 3-propil pentanedioico	0,81
Esteres	6,70
Acetato de metilo	1,01
Acetate de 2-propenilo	0,49
Anhidrido acetic	0,70
Acetate de vinilo	0,58
Butanoato de metilo	2,03
Butanoato de vinilo	0,27
Butanoato de 2-Propenilo	0,64
Acetilacetato de alilo	0,74
Isobutanoato de Isobutilo	0,24
Aldehídos y Cetonas lineales	10,79
Acetaldehido	0,02
Acetona	0,68
2-Butanona	0,53
1-Hidroxi 2-Pentanona	1,00
3-Penten-2-ona	0,85
2-Pentanona	2,53
2,3-Pentadiona	3,82
4-Hidroxi -3metil 2-Butanona	0,47
4-Hidroxi 4-metil 2-Pentanona	0,14
Octanal	0,55
2,6-dimetil- 2,5-Heptadiona	0,20
Cetonas cíclicas	3,46
Ciclopentenona	0,46
Ciclopentanona	0,22
2-Metil- Ciclopentenona	0,31
3-Metil- Ciclopentenona	0,23
2-Metil- Ciclopentanona	0,12
Ciclohexanona	0,15
2,4-dimetil- Ciclopentenona	0,30
3,4-dimetil- Ciclopentenona	0,34
1-metil- Ciclohexanona	0,14
2-metil- 1,2-Ciclopentanediona	0,06
2-hidroxi-3-metil- Ciclopentenona	0,84
2-hidroxi-3-etil-Ciclopentenona	0,29

Componentes químicos	%
Furanos	8,04
3-metil- Furano	0,46
Furfural	0,17
2-metil- 2-Furanona	3,54
2-Furanometanol	1,76
5-metil-Furfural	0,86
5-(hidroximetil)-Furfural	0,24
2-Acetilfurano	0,31
Dibenzofurano	0,28
γ -Heptilbutirolactona	0,42
Alcoholes y azucares	8,32
Metanol	8,02
Etanol	0,07
Levoglucosano	0,23
Lactosa	-
Eteres	0,57
1-etoxi-2-metil-Propano	0,12
1-etoxi-Butano	0,41
2-etoxi-Pentano	0,04
Otros compuestos oxigenados cíclicos	4,20
2,3-Dihidropirano	1,82
Carbonato de Propileno	0,53
Fenilacetona	0,20
1,2,4-Trimetoxibenceno	0,44
1,2,5-Trimetoxibenceno	1,21
Fenoles	23,13
Fenoles alquilados	5,41
Fenol	0,80
Cresol	1,97
2-Metilhidroquinona	0,24
4-etil-Catecol	0,34
Dimetilfenol	1,28
Etilfenol	0,22
4-etil- 1,3-Bencenodiol	0,19
2,5-Dimetilhidroquinona	0,28
2,6-Di-tert-butil-p-cresol	0,09
Eteres fenólicos	17,72
Guayacol	2,94
Cinamaldehido	0,28
Metilguayacol	2,56
Metoxicatecol	1,53
4-vinil- Guayacol	0,79
Etilguayacol	1,03
Vainillina	0,67
3,4-dihidroxi- Acetofenona	0,18
Siringol	2,01
Eugenol	0,24
Isoeugenol	0,84

Componentes químicos	%
Acetoguayacona	1,71
Ácido 4-hidroxi-3-metoxi- Benzoico	0,88
Guayacilacetona	1,17
3,4-dimetoxi- Acetofenona	0,48
4-propenil- Siringol	0,41
Hidrocarburos	4,73
2-metil-1,4-Pentadieno	0,11
2-Hexeno	0,20
1-(1-metil-etil)-Ciclopenteno	0,11
Ciclooctano	0,06
Decano	0,12
Benceno	0,11
Trimetilnaftaleno	0,88
Fluoreno	0,53
Metilfluoreno	0,35
Fluorenol	0,53
Tetrametilnaftaleno	0,46
Ditolilmetano	0,37
Fenantreno	0,11
Antraceno	0,15
Metilantraceno	0,28
Pirano	0,21
Metilpirano	0,15
Compuestos Nitrogenados	0,32
Anilina	0,13
2-Formilpirrol	-
2-Pirimidol	-
sec-Butil nitrato	0,10
2-Acetilpirrol	-
2-metil-3-Pirimidol	0,09
Desconocido	12,54
1	5,47
2	3,95
3	3,12

De los compuestos mayoritarios de la tabla presentada, se destacan: ácido acético, butanoato de metilo, acetato de metilo, 2-3 pentanodiona; 2 pentenona, 2-furanometanol, 5-metil-furfural, metanol y fenoles alquilados.

El ácido acético, que proviene principalmente de la desacetilación de la hemicelulosa (Alén *et al.*, 1996), fue el principal compuesto dentro del grupo. Típicamente los bio-oils contienen gran cantidad de este compuesto, entre 15 y 59 %p para bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y cáscara de frutos (Güllü y Demirbas, 2001; Valle *et al.*, 2011). El ácido acético es un producto útil para la

industria química y puede recuperarse del bio-oil por extracción líquido-líquido usando aminas terciarias alifáticas. En la fracción C, las principales cetonas en el bio-oil fueron 2-pentanona y 2,3-pentadiona.

Compuestos Fenólicos en el Bio-oil:

La lignina es un biopolímero aromático de unidades de fenilpropano sustituidas, unidas a grupos hidroxilo y metoxi (Fig. 41). La proporción de los principales monómeros (unidades guaiacilo, siringilo e p-hidroxifenilo) varía ampliamente entre los distintos tipos de biomasa. La pirólisis de la lignina, que involucra reacciones de despolimerización, homólisis y craqueo (Egsgaard y Larsen, 2000), genera principalmente compuestos fenólicos y cantidades menores de metanol, ácido acético e hidrocarburos (Alén *et al.*, 1996; Kawamoto y Saka, 2007).

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

Los principales éteres fenólicos fueron guayacol, metilguayacol y metoxicatecol, representando entre 40 y 70 %, en consistencia con observaciones previas para bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y de cáscara de trigo (Bertero *et al.*, 2012). En el bio-oil de la FC también fueron importantes otros, como siringol, acetoguyacona y guayacilacetona. El guayacol y sus homólogos alquilados son los principales éteres fenólicos presentes en los bio-oils, y térmicamente bastante lábiles, por lo que sufren transformaciones secundarias durante la pirólisis, generando fenoles alquilados e hidrocarburos aromáticos (Egsgaard y Larsen, 2000; Hosoya *et al.*, 2008).

El contenido de hidrocarburos aromáticos (como trimetilnaftaleno, fluorenol y metilfluoreno), y de otros compuestos similares (como trimetoxibenceno) fue entre tres y seis veces más elevado en el bio-oil de la fracción C que lo reportado en los derivados del fruto de palma (Bertero, *et al.*, 2014), lo que podría deberse al mayor contenido de lignina en la fracción derivado del frutos de chañar. Los hidrocarburos aromáticos presentes en el bio-oil son productos de la transformación térmica de fenoles y de reacciones del tipo Diels-Alder entre compuestos fenólicos y productos de la degradación de los polisacáridos (Williams y Horne, 1995; Egsgaard y Larsen, 2000).

Los compuestos de elevado peso molecular presentes en los bio-oils, definidos arbitrariamente como los que tienen pesos moleculares mayores a 130 g/mol sin discriminación del tipo químico, son considerados precursores de la formación de coque durante la transformación catalítica de bio-oils sobre zeolitas ácidas (Srinivas *et al.*, 2000). La concentración de estos compuestos en el bio-oil de la FC fue de 31,6 %, y se encuentra dentro del rango observado para otros bio-oils derivados de diferentes aserrines de maderas y de cáscara de trigo (20 a 40 %) (Bertero *et al.*, 2012).

Composición Química del Tar:

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

En la Tabla 37, se presentó la composición del tar obtenido en la pirólisis de la FC, agrupada de acuerdo al tipo químico, donde puede compararse con la del correspondiente bio-oil y observarse que los principales compuestos fueron esencialmente los mismos en ambos casos, pero con distinta distribución. Presentó algunos compuestos de la degradación de los carbohidratos, principalmente ácidos, ésteres, cetonas y furanos. Los compuestos más importantes fueron los ácidos acético, isocrotónico, 4-metilpentanoico y 3-propilpentanoico, los ésteres acetato de vinilo y

butanoato de 2-propenilo, las cetonas dimetilclopentenona y 2-hidroxi-3-metilclopentenona, y los furanos furfural, 5-metilfurfural y 3-metilfurano.

El contenido de compuestos fenólicos del tar fue 75 %; más elevado que en el bio-oil. La proporción de éteres fenólicos fue particularmente elevada (87 %), y relativamente menor en los derivados del fruto de palma (alrededor de 68 %) (Bertero, *et al.*, 2014). En todos los casos, los principales compuestos fueron fenol, cresol, guayacol y sus homólogos alquilados, isoeugenol y siringol.

El contenido de compuestos de pesos moleculares, mayores a 130 g/mol, fue muy elevado (alrededor de 50 %p/p), mucho mayor que en los correspondientes bio-oils, lo que también fue observado por Scholze *et al.* (2001).

Composición de los Gases de Pirólisis:

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

Tabla 39. Composición química más poder calorífico superior (MJ/kg) de los gases de pirólisis.

Compuestos químicos	%
Dióxido de carbon	72,7
Monóxido de carbon	3,7
Hidrógeno	4,0
Hidrocarburos	14,7
C1-C2	10,9
C3-C4	3,0
C5	0,8
Compuestos oxigenados	2,3
Desconocidos	2,6
PCS	13,1

Los productos gaseosos observados y sus concentraciones se muestran en la Tabla 39. Los principales compuestos fueron dióxido de carbono (73%), hidrógeno (4%), hidrocarburos de hasta 5 átomos de carbono (15 %) y compuestos oxigenados (2%), como metanol, acetona, ácido fórmico, ácido acético y acetato de metilo. Los hidrocarburos más importantes fueron metano, etileno y propileno. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por otros autores para diferentes biomásas (Bridgwater, 1994; Xianwen *et al.*, 2000; Yanik *et al.*, 2007). La FC resultó ser interesante para la

obtención de dióxido de carbono (73%) y en menor proporción de hidrocarburos (15%). El contenido de oxígeno de los gases de pirólisis se considera elevado (alrededor de 5%). En general, el poder calorífico de los gases de pirólisis es relativamente bajo, y a nivel industrial, se utilizan como agente fluidizante en el reactor y como combustible para proporcionar parte de la energía necesaria para la pirólisis (Bridgwater, 1994).

Composición Elemental de Bio-oil y Tar:

Los bio-oils contienen aproximadamente entre 35 y 40 % de oxígeno y entre 55 y 60 % de Carbono (Czernik y Bridgwater, 2004). La FC tiene como principal elemento al carbono (56,7%), seguido de oxígeno (35,9%) y en menor proporción al nitrógeno (0,2%).

Tabla 40. Composición elemental (%) más poder calorífico superior (MJ / kg) de bio-oil y tar.

Elementos	%	
	Bio-oil	Tar
C	56,7	35,5
H	7,1	7,8
O	35,9	56,6
N	0,2	<0,1
PCS	23,0	13,1

El poder calorífico del bio-oil es bajo debido a su elevado contenido de agua y de oxígeno, y en términos generales se encuentra en el rango de 15 a 22 MJ/kg (Oasmaa y Peacocke, 2001) y es alrededor de 50 % más bajo que el de combustibles fósiles (fuel oil, 40 MJ/kg) (García-Pérez *et al.*, 2007). Si comparamos con otros bio-oil el obtenido de la FC de los frutos de chañar presentó valores superiores (23 MJ/Kg), por ejemplo, 13,9 MJ/kg para bio-oil de residuo de la extracción de aceite de soja, con 40 % de agua (Pütün *et al.*, 2002), y entre 13 y 16 MJ/kg para bio-oils de pino y de álamo, con 18 % de agua (Oasmaa y Czernik, 1999).

El tar de pirólisis de aserrín de maderas, por su parte, contiene típicamente entre 65 y 70 % de C, entre 5 y 7 % de H y entre 23 y 30 % de O, y su PCS es más elevado que el del bio-oil (entre 24 y 29 MJ/kg), debido a que prácticamente no contiene agua (Oasmaa y Peacocke, 2001; Bayerbach y Meier, 2009). El contenido de nitrógeno del tar fue mucho menor que el de bio-oil.

Propiedades Fisicoquímicas del Bio-oil:

Los líquidos de pirólisis, y sus fracciones bio-oil y tar, son ácidos, muy reactivos e inestables, lo que causa problemas durante su almacenamiento y su eventual utilización directa como combustible. El bio-oil, además, presenta altos contenidos de agua. En la Tabla 41, se presenta las propiedades fisicoquímicas del bio-oils.

Tabla 41. Propiedades fisicoquímicas del bio-oil.

Propiedades	
Agua (%)	44,3
pH	3
Densidad (kg/ dm ³)	1,34

El contenido de agua, proveniente de las reacciones de deshidratación que ocurren durante la conversión térmica de la biomasa, estuvo en el rango de valores reportados en la literatura; por ejemplo, 63 % para bio-oil de aserrín de pino (Gayubo *et al.*, 2010), 40 % para bio-oil de torta de soja (Pütün *et al.*, 2002), y 84 % para bio-oil de cáscara de trigo (Bertero *et al.*, 2012). En comparación la biomasa (FC) muestra un menor contenido de agua (44%). La presencia de agua reduce el poder calorífico, pero favorece la fluidez del bio-oil dado que reduce su viscosidad, lo cual facilitaría la atomización y combustión, en el caso de su eventual uso directo como combustible (Zhang *et al.*, 2007).

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

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

CONCLUSIÓN:

La pirólisis de la fracción C, material lignocelulósico residual del proceso de los frutos del chañar generó en todos los casos una fracción líquida, una fracción gaseosa y un residuo sólido. El producto líquido estuvo compuesto por dos fases: una acuosa (bio-oil), que contenía compuestos orgánicos oxigenados (principalmente ácidos, aldehídos,

cetonas y fenoles) y otra insoluble en agua (tar), compuesta principalmente por fenoles. Se obtuvo un 47% de bio-oil.

La pirólisis, que se realizó a 550 °C en lecho fijo durante 30 min, medio inerte (N₂) y con una rampa de calentamiento de 15 °C/min desde temperatura ambiente, generó en todos los casos productos que podrían constituir una fuente energética y de productos químicos renovable.

Se ha mostrado con evidencia suficiente que de los residuos leñosos no comestibles de los frutos de chañar pueden obtenerse productos con valor agregado, las técnicas utilizadas pueden emplearse a mayor escala, implementándose así en zonas de la provincia de Formosa donde abundan chañares, palmas, y otras especies que pueden servir de materia prima como biomasa, esto fomentaría el desarrollo de la economías regionales.

Capítulo VI

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

En Argentina, los últimos años, han sido testigos de la aparición de nuevos paradigmas científicos y técnicos basados en una consideración sistémica de las áreas forestales, en nuevas demandas sociales relacionadas con la conservación de los ecosistemas naturales y en el valor productivo inherente a las áreas forestales, siempre apuntando a la protección de los recursos naturales.

Geoffroea decorticans, comúnmente llamado chañar, es una leguminosa nativa (familia Fabaceae), presenta frutos drupáceos, con una fracción pulposa de alrededor del 60% sobre el peso total que se caracteriza por tener un alto tenor de glúcidos. Sus frutos son consumidos tradicionalmente por pobladores rurales; además de ser un recurso forrajero nativo en muchos lugares semiáridos de nuestro país.

La caracterización llevada a cabo, sobre cada una de las fracciones del fruto permitió ampliar el conocimiento sobre las posibilidades de usos como materia prima destinada a elaborar alimentos u otros productos, al mismo tiempo, sentar bases científicas para la tipificación del fruto y los productos derivados.

Los avances realizados en la caracterización pomológica, fraccionamiento del fruto, calificación química, tanto para muestras de origen formoseño como de otros lugares donde el chañar es frecuente, representan un aporte significativo a los fines de establecer bases para la potencial elaboración de derivados de estos frutos a nivel industrial.

Este trabajo muestra las posibilidades de elaborar diferentes productos alimenticios azucarados a partir de la fracción pulposa del fruto de *G. decorticans*, y considerando que los consumidores exigen de modo creciente acceso a productos que contribuyan a una alimentación sana, nutritiva, con certificación de origen, de carácter orgánico y con un mínimo impacto ambiental, los procedimientos aquí practicados ofrecen una respuesta plausible a tales demandas.

Las semillas de chañar son fuente importante de lípidos y proteínas, como también de minerales. Contienen todos los aminoácidos esenciales y los aporta en cantidades significativas, teniendo en particular, aminoácidos relevantes como His, Met-Cys, Phe y Lys. La composición de ácidos grasos insaturados en las semillas también es de destacarse. Por lo expuesto, una alternativa de consumo de las semillas de chañar sería de forma “cruda” no procesada, como caso, se consume la nuez, semillas de

girasol, chía, entre otras, para incorporar todos su nutrientes de forma más natural posible. Además y mediante procedimientos sencillos y comunes en este campo, se puede obtener aceite de semillas de “chañar”, que podría destinarse a la alimentación humana o para elaborar otros productos de valor agregado.

Por otro lado, se ha mostrado con evidencia suficiente que los residuos leñosos no comestibles de los frutos de chañar, pueden convertirse en bio-oil mediante técnicas posibles de ser llevadas a una mayor escala, con posibilidades de ser aplicadas en zonas de la provincia de Formosa donde abunda esta especie. Esto impulsaría el desarrollo de la economía regional.

Una de las perspectivas que se perseguirá a futuro mediano es realizar los pasos necesarios para solicitar la incorporación de los productos elaborados al Código Alimentario Argentino, y solicitar que se designe a los mismos como de características orgánicas.

La primera perspectiva, considerando la posibilidad de seguir investigando en los productos elaborados de la fracción A, es apuntar a una mejora en la calidad sensorial de ambos dulces, principalmente para eliminar el sabor residual amargo en la mermelada.

La segunda perspectiva es continuar los estudios sobre la fracción residual de elaboración de dulces (HFAL) y su posible utilización como ingrediente en alimentos balanceados, aprovechándose la creación del laboratorio de análisis de suelos, agua y forrajes en Ibarreta, Formosa.

Una tercera perspectiva es trabajar sobre el extracto de la fracción A, como sustrato fermentable para elaborar con ellas bebidas tanto alcohólicas o para la producción de bioetanol.

Una última perspectiva es de índole extensionista, aprovechando que la región centro-oeste de la provincia de Formosa cuenta con varias escuelas de modalidad técnico-agrícola, en donde tanto la mermelada como el dulce de chañar podrían elaborarse a escala artesanal.

Por otra parte, la provincia cuenta con La Planta industrial de "NUTRIR" ALIMENTOS, con quienes se podrían trabajar en busca de una producción industrial.

Por todo lo expuesto, se considera que se ha cumplido con los objetivos propuestos, y queda demostrada la hipótesis planteada, que a partir de los frutos de *Geoffroea decorticans* (chañar) pueden obtenerse productos tanto alimenticios como otros de interés industrial. Además podemos resaltar, que es un árbol con enorme

potencialidad tanto apícolas por sus flores, como medicinal, por sus cortezas y hojas, lo que lo propone como una especie que puede generar productos de valor agregado mediante una explotación sustentable.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA:

A

- Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea, 2007. Ministerio de Comercio Exterior. Web site: <http://www.sica-ceddet.org>
- Adjaye, J.; Bakhshi, N. 1995. Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuel and chemical I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass Bioenergy*. 8:131-149.
- Adrian, J.; Potus, J.; Poiffait, A.; Dauvillier, P. 2000. Análisis nutricional de los alimentos. Editorial Acribia, Zaragoza, España, 91-93, 180-183 pp.
- Alaiz, M.; Navarro, J.; Girón J.; Vioque, E. 1992. Amino acid análisis by high- performance chromatography after derivatization with diethyl ethoxymethylenemalonate. *J. of Chromatogr.* 591: 181-186.
- Alén, R.; Kuoppala, E.; Oesch, P. 1996. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 36:137-148.
- Alfaro, C. 2006. Rendimiento y uso potencial de Paraíso Blanco, *Moringa oleífera* Lam en la producción de alimentos de alto valor nutritivo para su utilización en comunidades de alta vulnerabilidad alimentario-nutricional de Guatemala. *Informe Final proyecto FODECYT N°*. 26.
- Ali, S.; Anwar, F.; Ashraf, S.; Talpur, F.; Ashraf, M. 2009. Evaluation of canola seeds of different cultivars with special emphasis on the quantification of erucic acid and glucosinolates. *Grasas y Aceites*. 60 (1): 89-95.
- Alonso, M.; Alvarez, A.; Zapico, J. 1994. Rapid analysis of free amino acids in infant foods. *J. of Liquid Chromatogr.* 17(18): 4019-4030.
- Alonso, R., Aguirre, A., Marzo, F., 2000. Effects of extrusion and traditional processing methods on antinutrients and in vitro digestibility of protein and starch in faba and kidney beans. *Food Chem.* 68: 159–165.
- Alvarado, V.; Rahim, M.; Jurado, E.; Rocha, A. 2004. Caracterización morfológica y nutricional del fruto de anacahuita (*Cordia boissieri* A. DC.) en dos localidades del Noreste de México. *International Journal of Experimental Botany*. 53: 85-90
- Alviña, M. 2009. Alimentación del preescolar y escolar menor. En: Ruz M, Araya, H; Atalah, Editores. Nutrición y salud. Departamento de Nutrición, Facultad de Medicina, Universidad de Chile. Pp 201 – 212.
- Amen-Chen, C.; Pakdel, H., Rout, C. 1997. Separation of phenols from eucalyptus wood tar. *Biomass Bioenergy*. 13: 25-37.
- Anzaldúa y Morales, A. 1994. La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y en la práctica. Editorial Acribia, Zaragoza-España.
- AOAC International. 1999. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analysis Chemist. 16th Edition, 5th Revision, Gaithersburg, USA.
- AOCS (1998). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Ed. AOCS Press, Champaign, USA.
- Apas, A. 2010. Tesis. Desechos agrarios fermentados con probióticos para caprinos. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán.

- Apaydin-Varol, E.; Pütün, E.; Pütün, A. 2007. Rice Slow pyrolysis of pistachio shell. *Fuel*. 86:1892-1892.
- Aranceta, J.; A. Gil. 2010. Alimentos Funcionales y salud en las etapas infantil y juvenil. Editorial médica panamericana. ISBN 978-84-9835-255-9. Madrid, España.
- Aranceta, J.; Serra, L.; Mataix, J.; Gil, A.; Fontecha, J.; Muriena, F.; Mata, P.; Baró, L. 2011. Guía de alimentos funcionales. *SENC*.12: 4-14.
- Araya, H.; Lutz, M. 2003. Alimentos saludables y funcionales. *Rev Chil Nutr*. 30: 8-14
- Arena, P.; Scarpa, G. 2007. Edible wild plants of the Chorote Indians, Gran Chaco, Argentina. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 153: 73–85.
- Australian New Crops. Supported by the Rural Industries Research and Development Corporation Listing of Interesting Plants of the World. <http://www.newcrops.uq.edu.au/listing/species>.

B

- Bäumlér E.; Carrín, M.; Carelli, A. 2012. Determinación del contenido de azúcares en collets de girasol. Comparación de métodos. IV Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba, Argentina.
- Bayerbach, R.; Meier, D. 2009. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 85: 98-107.
- Becker, R. 1983. Nutritional quality of the fruit from the chañar tree (*Geoffroea decorticans*), *Ecology of Food and Nutrition*. 13(2): 91-97.
- Bernadette, D.; Tavella, M.; Peterson, G. 2010. El aceite de girasol de alto oleico y la prevención de aterosclerosis. *Convenio AgroSciences Argentina – UNLaP*. 1-16 pp.
- Bernardi, C.; Drago, S.; Sabbag, N.; Sanchez, H.; Freyre, M. 2006. Formulation and sensory evaluation of *Prosopis alba* (algarroba) pulp cookies with increased iron and calcium dialyzabilities. *Plant Foods for Human Nutrition*. 61: 39 – 44.
- Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. 2011. Effect of pyrolysis temperature and thermal conditioning on the coke-forming potential of bio-oils. *Energy Fuels*. 25: 1267-1275.
- Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. 2012. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources. Characterization and thermal conditioning. *Fuel* 95: 263-271.
- Blanco, A.; Blanco, B. 2012. Química Biológica. Capítulo III. Proteínas. 9^{na}. Ed. Pp 23-70. Press, Champaign, USA.
- Bockish, M. 1999. Extraction of vegetable oils. En: *Fats and oils handbook*. Ed. AOCS.
- Bordón, A. 1988. Forrajeras naturales. En: *Desmonte y habilitación de tierras en la Región Chaqueña Semiárida*. FAO; Sgo. De Chile: 56-84.
- Bridgwater, A. 1994. Catalysis in thermal biomass conversion. *Appl. Catal. A: General*. 116: 5-47.
- Burkart, A. 1949. La posición sistemática del “chañar” y las especies del género *Geoffroea* (*Leguminosae-Dalbergieae*). *Darwiniana*. 9: 9-23.

C

- Cabrera, M. 2006. Caracterización polínica de las mieles de la provincia de Formosa, Argentina. *Rev. Mus. Argentino Cienc. Nat.* 8(2): 135-142.
- Cáceres, J.; Cedeño, J.; Taylor, R.; Okumoto, S. 2006. Elaboración y evaluación de una ración alimentaria para pollos de engordes en un sistema bajo pastoreo con insumos del trópico húmedo. *Tierra Tropical.* 2(2): 113-120.
- Campaña – SAL + VIDA. 2013. Disponible en <http://www.inti.gob.ar>. Consultada Febrero 20, 2013.
- Capparelli, A. 2008. Caracterización cuantitativa de productos intermedios y residuos derivados de alimentos del algarrobo (*P. flexuosa* y *P. chilensis*, Fabaceae): Aproximación experimental aplicada a restos arqueobotánicos desecados. *Darwiniana.* 46(2): 175-201.
- Carvalho, A.; Fariás, D.; Da Rocha, L.; Sousa, N.; Cavalheiro, M.; Fernandez, G.; Facana, I. 2011. Preliminary assessment of the nutritional composition of wild legumes from semiarid Caatinga and moist forest environmental of northeastern Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis.* 24: 487 – 493.
- Cavallaro, S.; Baumann, V.; Altobelli, S. Kruck, W. 2002. Correlación entre las características físicas y fisonómico botánico en un sector de la región Chaqueña, Argentina. *Simposio Internacional de Geología Ambiental para Planificación del Uso del Territorio.* Puerto Varas, Chile.
- Charpentier, M. 1998. Valores Nutricionales de las Plantas Alimenticias Silvestres del Norte Argentino. *Instituto de Cultura Popular-Comisión Europea, Reconquista, Argentina*, 91-93 pp.
- Chasquibol Silva, Nancy A. 1997. Caracterización de los aceites crudo, neutro y decolorado de la pulpa y cascara de la fruta silvestre Paraqueiba sencea tulasne “Umari”. *Grasas y Aceites.* 48(1): 11-16.
- Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A., Grimm, H., Soldaini, I., Webster, A., Baglioni, P. 2003. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines-Part 1: emulsion production. *Biomass Bioenergy.* 25: 85-99.
- Código Alimentario Argentino (CAA). 1999. Capítulo X. **Art 810** – (Res 1027, 22.10.81).
- Coudray, C.; Bellange, J.; Castiglia, C. 1997. Effect of soluble and partly soluble dietary fibres supplementation on absorption and balance of calcium, magnesium, iron, and zinc in healthy young men. *Eur J. Nutr.* 512: 375-380.
- Conn, E. E. 1977. Cyanogenesis, the production of hydrogen cyanide by plants. In R. E. Keeler (Ed.) *Effects of Poisonous Plants on Livestock*, Academic Press, New York.
- Conte, R.; Guzmán, C.; Kalafattich, S.; Pastor, P. 2012. Historia, Geografía y Formación ética de la provincia de Formosa. Ed. Elemento Estudio Gráfico. Gobierno de la provincia de Formosa.
- Cova, L.; García, D.; Briceño, S.; Scorza, J.; Montilla, F.; Medina, M.; Morantinos, P.; Perea, F.; Gonzales, D. 2011. Hematological and biochemical parameters in golden hamster (*Mesocricetus auratus* L.) fed with diets based on *Eisenia* spp. meal and conventional sources. *Avances en Investigación Agropecuaria.* 15(1): 9 – 29.

- Cunnane, S.; Griffin, B. 2002. Nutritión and metabolism of lipids. Introduction to human nutrition. *Blackwell Science*. 81-115 pp.
- Cvek, J.; Saric, M.; Vitali, D.; Dragojevic, I.; Smit, Z.; Tomic, S. 2008. The content of essential and toxic elements in Croatian propolis samples and their tinctures. *Journal of Apicultural Research*. 47 (1): 35 – 45.
- Czernik, S.; Bridgwater, A. 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*. 18: 590-598.

D

- Dalmasso, A.; Colomer, J.; Diblasi, A.; Borsetto, O. 1995. Dietas del caprino en el piedemonte de los andes, Mendoza, Argentina. *Multequina*. 4: 17-28.
- Del Valle F. R.; M. Escobedo; M. Muñoz; R. Ortega; H. Bourges. 1983. Chemical and nutritional studies on Mesquite beans (*Prosopis juliflora*). *J. Food Science*. 48: 791-797.
- Delhey, R. 1991. El chañar (*Geoffroea decorticans*, Leguminosae): Etnobotánica y utilización. *Parodiana*. 6(2): 337-362.
- Demirbas, A. 2001. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous product. *Energy Conv. Manag.* 42: 1229-1238.
- Dezierny, D.; R. Mosenthin; E. Bauer. 2010. The use of grain legumes as a protein source in pig nutrition: A review. *Animal Feed Science and Technology*. 157: 111-128.
- Dhyania, P & Khalib, M. 1993. Fruit yield and economics of jelly and jam production from fruits of some promising *Ficus* tree crops. *Ecology of Food and Nutrition*. 30(4):169-178.
- Dictionary of Food Science and Technology”, (2005). International Food Information Service (IFIS). Editorial Offices: Blackwell Publishing Ltd, 9600. Oxford.
- Dimitri, M. 1972. Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería. Volumen I. 2º edición. Buenos Aires. Argentina, 468 pp.
- Dirección de Bosques (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. 2012. Link. <http://www.ambiente.gob.ar>

E

- Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. 2008. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 12: 2092-2116.
- Egsgaard, H.; Larsen, E. 2000. Thermal transformation of light tar. Specific routes to aromatic aldehydes and PAH. *1st World Conference on Biomass form Energy and Industry*, Sevilla, Spain. Pp. 1468-1474.
- El Bassam, N. 2001. Renewable energy for rural communities. *Renewable Energy*. 24: 401-408.
- El Mansouri, N. 2006. Tesis. Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. Universitat Rovira i Virgili, Escola Tècnica Superiora d'Enginyeria Química, Departamento d'Enginyeria Química.
- Elliott, D. 2007. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy Fuels*. 21:1792-1815.
- Emaldi, U.; Nassar, J. Semprum, C. 2006. Pulpa del fruto del cardón dato (*Stenocereus griseus*, *Cactaceae*) como materia prima para la elaboración de mermelada. *ALAN*. 56(1): 245-254.

- Escobar, B.; Estévez A; Fuentes G.; Venegas F. 2009. Uso de harina de cotiledón de algarrobo (*Prosopis chilensis* (Mol) Stuntz) como fuente de proteína y fibra dietética en la elaboración de galletas y hojuelas fritas. *ALAN*. 56(2): 191- 198.
- Eynard, C. y Galetto, L. 2002. Ecología de la polinización de la *Geoffroea decorticans* (Fabaceae) en el centro del bosque seco de Argentina. *Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal* (CONICET-UNC), Córdoba, Argentina.

F

- FAO. 2012. Los Mercados Mundiales de Frutas y Verduras Orgánicas. Web Site: <http://www.fao.org>.
- FAO/ OMS/ ONU. 1985. Necesidades de energía y de proteínas. Informe de una reunión consultiva conjunta de expertos. Serie de informes técnicos N° 724. Roma.
- Fasano
- Felker, P.; N. Grados; G. Cruz; D. Prokopiuk. 2003. Economic assessment of production of flour from *Prosopis alba* and *P. pallida* pods for human food applications. *J. of Arid Environments*. 53: 517-528.
- Fennema, O. R. 1993. Química de los alimentos. Editorial Acribia S. A. Zaragoza. España. Cap. 3. p. 85-86.
- Figueroa, G.; Dantas, M. 2006. Recolección, procesamiento y consumo de frutos silvestres en el Noroeste semiárido Argentino. Casos actuales con implicancias arqueológicas. *La Zaranda de Ideas*. 2: 35-50.
- Fischer de Riesnik, I. 1952. Plantas tintóreas y curativas del nordeste argentino. *Bol. Asoc. Tucumana Folklore*. 2: 79-85.
- Flores, J.; Caballero, C.; Moreira, M. 2008. Una interpretación aproximativa del concepto de hidrólisis en estructuras peptídicas en un curso de bioquímica del IPC en el contexto de la teoría de los campos conceptuales de Vergnaud. *Revista de Investigación*. 64: 135-159.
- Fox, M.; Whitesell, K. 2000. Química Orgánica. 2da edición. Adisson Wesley Longman, México.
- Franca, C.; Gonzalez Baró, A., 2012. Experimentos atractivos de química con gusto a biología. *Educación en Ciencias Químicas*. 355: 51-53.
- Franco, D. 2012. Jaleas y mermeladas. *Alimentos Argentinos*. 53: 37-41
- Franco, D. 2012. Los aceites de ayer a hoy. *Alimentos Argentinos*. 53: 19-24
- Freyre, M. R.; E. Astrada; C. Blasco; C. Baigorria; V. Rozycki; C. Bernardi. 2003. Valores Nutricionales de Frutos de Vinal (*Prosopis ruscifolia*): Consumo Humano y Animal. *CyTA. Soc. Mexicana de Nutr. Y Tec. De Alim*. 4(1): 41-46.
- Freyre, M. R.; V. Rozycki; C. Bernardi; C. Baigorria; N. Martínez-Navarrete; M. Camacho. 2000. Composición y propiedades de semilla de vinal (*Prosopis ruscifolia*). *Series de Ciencias e Ingeniería de Alimentos*. 2: 229-239.

G

- Gali, C.; Gali, R.; Rantucho, A. 2012. Ley Nacional de Celiaquía 26.588. Coberturas que deben brindar las obras sociales y prepagas a los pacientes. *Federación Argentina de Diabetes*. 8(35): 17-17.
- García Pérez, H. 2000. Electroforesis en geles de poliacrilamida: fundamentos, actualidad e importancia, *Univ. Diag.* 1(2): 31-41.
 - García, j.; Carabaño, R.; Blas, C.; García, A. 2006. Importancia del tipo de fibras: Nuevos conceptos y ejemplos para su aplicación en cunicultura. *XXII Curso de Especialización*.12: 85 – 98.
 - García-Pérez, M.; Chaale, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. 2007. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass Bioenergy* 31: 222-242.
 - Gatel, F. 1992. En: First European Conf. on Grain Legumes. Angers, Francia. Pp: 461.
 - Gayubo, A.; Valle, B.; Aguayo, A.; Olazar, M.; Bilbao, J. 2010. Olefin production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 123-131.
 - Giménez, M. 2004. Anatomía comparada de leño y corteza de *Geoffroea striata* y *Geoffroea decorticans*. Instituto de Ecología A.C. *Madera y Bosques*. 10 (1): 55-68.
 - González Galán, A.; Duarte Corrêa, A.; Patto de Abreu, M.; Fátima Piccolo, M. 2008. Caracterización química de la harina del fruto de *Prosopis spp.* Procedente de Bolivia y Brasil. *Sociedad Latinoamericana de Nutrición*. 58(3): 309- 315.
 - González, D. 2003. La importancia de motivar el mercado orgánico local para la exportación. *Boletín informativo mundo orgánico*. 1 (1): 5.
 - González-Galan, A. 2009. Tese doutorado. Estudio da farinha e da goma de algaroba (*Prosopis spp.*). Universidade Federal de Larvas. Brasil.
 - Gorostegui, H. A.; C. J. Orrabalis; C. A. Guzmán; E. L. Calandri. 2011. Parámetros fisicoquímicos de frutos, pericarpios y semillas de Copernicia alga Morong, recolectados en la provincia de Formosa, Argentina. *Natura Neotropicalis*. 42(1): 35-44.
 - Grados, N. 2000. New approaches to industrialization of algarrobo (*Prosopis 151limen*) pods in Peru. In: Felker, P. y Moss, J. (Eds), *Prosopis: semiarid fuelwood and forage tree. Building Consensus for the Disenfranchised*, U.S. National Academy of Sciences.
 - Grados, N.; Ruiz, W.; Cruz, G.; Díaz, C.; Puicon, J. 2000. Industrial products from algarroba peruana (*Prosopis padilla*): algarrobina and algarroba flour. *Multequina*. 9(2): 119-132.
 - Grigelmo, N.; Belloso, M. 2000. The quality of peach jams stabilized with peach dietary fiber. *European Food Research and Technology*. 211 (5): 336-341.
 - Grigelmo, N.; Belloso, M. O. 1999. Influence of fruit dietary fibre addition on physical and sensorial properties of strawberry jams. *Journal of Food Engeneering*. 41:13-21.
 - Grosso, N. R.; Lamarque, A. L.; Maestri, D. M.; Zygadlo, J. A.; Guzmán, C. A. 1994. Fatty 151lim 151limentac of Runner peanut (*Arachis Hypogaea L.*) among geographic localities from Córdoba (Argentina). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71(5): 541-542.
 - Guadix, A.; Guadix, E.; Páez-Dueñas, M.; González-Tello, P.; Camacho, F. 2003. Procesos tecnológicos y métodos de control en la hidrólisis de proteínas. *Ars Pharmaceutica*. 41(1): 79-89.

- Guerrero, J.; Herrera, M.; Bethel, A. 1994. Contenido de ácidos grasos omega-3 en aceites de algunas especies del mar del Caribe. *Dugandia, Barranquilla, Colombia*. 5(1): 17-23.
- Güllü, D.; Demirbas, A., 2001. Biomass to methanol via pyrolysis process. *Energy Conv. Manag.* 42: 1349-1356.
- Gunstone, F. D.; J. L. Harwood; A. J. Dijkstra. 2007. *The Lipid Handbook*. 3° ed. C.R.C. Press. E.E.U.U, 51-54 pp.
- Gunstone, F.; Hamilton, R.; Cast, J.; Jee, M.; 2002. *Vegetable oils in food technology. Composition, properties and uses*. By Blackwell Publishing Ltd 1° Ed. Oxford. EE.UU
- Guzmán, C. 2011. Principales características del sistema hidrográfico superficial de la provincia de Formosa. *Revista junta de estudios históricos y geográficos de Formosa*. 6 (6) 56-59.

H

- Henríquez A. 1987. Estudio de distribución geográfica y variedad morfológica en poblaciones de algarrobo (*Prosopis chilensis* Mol Stuntz) en la V región y sur este de la IV región. *Tesis de grado; Ingeniero Forestal*. Universidad de Chile.
- Hernández, W.; Canchila, E.; Ruiz, R.; Villa, N. 2005. Alimentación, nutrición y producción en poligástricos. *Rev Col Cienc Pec*. 18(4): 347 – 353.
- Hesse, A.; Andreoli, Y.; Gonzales, N.; Castellari, C. 2010. Calidad microbiológica de conservas artesanales producidas en emprendimientos generados por programas de intervención social. *La Alimentación Latinoamericana*. 286:48-52.
- Horton, H.; Moran, L.; Scrimgeour, K.; Perry, M.; Rawn, J. 2008. *Principios de Bioquímica*. 4ª ed. México: Pearson Educación.
- Hosoya, T.; Kawamoto, H.; Saka, S. 2007. Secondary reactions of lignin-derived primary tar components. *Anal. Appl. Pyrolysis*. 80: 118-125.
- Hurrell, J.; Ulibarri, E.; Puentes, J.; Buet Constantino, F.; Arenas, P.; Pochettino, M. 2011. Medicinal and alimentary Legumes utilized in the conurbation. Buenos Aires-La Plata, Argentina. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. 10 (5): 443 – 455.
- Hurtado, M.; Estévez, A.; Sáenz C. 2002. Separación mecánica de las semillas de algarrobo (*Prosopis chilensis* Mol Stuntz) desde la vaina. *III Simposio Internacional sobre la Flora Silvestre de Zonas Áridas*. Hermosillo, México.

I

- Iglesias, M.; Barchuk, A. 2010. Estimación de la biomasa aérea de seis leguminosas leñosas del Chaco Árido (Argentina). *Ecología Austral*. 20:71-79.
- Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Procedimientos Estándar de Trabajo (PET):CO1. <http://www.efn.uncor.edu/investigacion/ICTA/PET>.
- Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). 2003. Cuadernillo para unidades de producción. Mermeladas, dulces y confituras. Argentina. ISBN: 950-532-118-X.
- Ireland, H.; Pennington. R. 1999. A revision of *Geoffroea* (Leguminosae Papilionoideae). *Edinburgh Journal of Botany*. 56: 329-347.

J

- Jeensen, R. 2002. The Composition of bovine milk lipids, January 1995 to December 2000. *J. Dairy sci.* 85: 295–350.
- Jezierny, D.; Mosenthin, R.; Bauer, E. 2010. The use of grain legumes as a protein source in pig nutrition: A review. *Animal Feed Science and Technology.* 157: 111–128.

K

- Karlin, U.; Díaz, R. 1984. Potencialidad y manejo de algarrobos en el árido subtropical argentino. Proyecto Especial OEA N° 53, Sec. de Ciencia y Técnica, Argentina: 59 p.
- Kawamoto, H.; Saka, S. (1997) Pyrolysis mechanism of woody biomass relating to product selectivity. In: Argyropoulos, J. Demitris, J. (editors). *Materials, chemicals and energy from forest biomass*, Washington: ACS Symposium Series 954, 363-376.
- Kawser, M.; Farid Nash, A. 2000. Oil palm shell as a source of phenol. *J. Oil Palm Res.* 12: 86-94.
- Kern, M. 2002. Food, Feed, Fibre, Fuel and Industrial Products of the Future: Challenges and Opportunities. Understanding the Strategic Potential of Plant Genetic Engineering. Review Article. *J. Agronomy & Crop Science.* 188: 291-305.
- Khor, K.; Lim, K.; Zainal, Z. 2009. Characterization of bio-oil: a by-product from slow pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. *American J. Appl. Sci.* 6: 1647-1652.
- Kingsolver, J. 1982. Taxonomic studies in the genus *Rhipibruchus* Bridwell (Coleoptera: Brichidae) with description of four new species. *Proc. Entomol. Soc.* 84 (4): 661.
- Knothe, G.; Kenar, J. 2004. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106: 88–96.

L

- Lagos A. 2010. Andino gourmet. Recetas con arropé de chañar. *La tercera.* 84-94 p.
- Lamarque, A. L.; D. M. Maestri; J. A. Zygadlo; C. A. Guzmán. 2000. Chemical evaluation of *Geoffroea decorticans* seeds as source of oil and protein. *Grasas y Aceites.* 51(4): 241-243.
- Lamarque, A.; Labuckas, D.; Greppi, J.; Fortunato, R.. 2009. Electrophoretic analysis of *Geoffroea* (Leguminosae, Papilionoideae): taxonomic inferences in Argentinean populations. *Australian Systematic Botany.* 22: 137–142.
- Lanfranco, J.; Baridón, E.; Aragón, A. 2007. Los suelos productivos del Centro-Oeste Formoseño. Web site. <http://www.formosa.gob.ar>.
- Ledesma, E.; Milde, L. 2011. Composición química de panes de fécula de mandioca suplementados con diferentes aditivos. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. *Revista de Ciencia y Tecnología.* 11: 55-58.
- Lee, D.; Wales, J.; Ayres, J.; Sinnhuber, R. 1968. Synergism between Cyclopropanoid Fatty Acids and Chemical Carcinogens in Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*). *Cancer research.* 28: 2312-2318.
- Limachi-Valdez, I.; Farfan, O.; Sterner, O.; Giménez Turba, A. 2009. Preliminary studies about the chemical characterization of fatty acids from *Bertholletia excelsa* fruit's oil by gas chromatography. *BIOFARBO.* 17(1): 47-53.

- López, G.; Gaspar, R.; Periago, M.; Martínez, C.; Ortuño, J. 1997. Functional properties of dietary fiber. Mechanisms of actions in the gastrointestinal tract. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*. 47(3): 203-7.
- López, J. A.; Little, E. R.; Rombold, J.; Hahn, W. 1987. Árboles comunes del Paraguay: Ñande yvyra mata kuera. Cuerpo de Paz. pp. 425. Paraguay.

LL

- Llamas, V.; Bruno, V.; Chebez, J. 2004. Gestión Chaco Seco de la Fundación de Historia Natural Félix de Azara. Link. <http://www.fundacionazara.org.ar>.
- Llamas, C.; Fontaine, J. 1994. Determination of amino acids in feeds: Collaborative study, Agricultural materials, Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th Edición.

M

- Machado O. 1997. Valor nutricional de los alimentos - Elementos de Evaluación y Factores de Calidad. 1ª ed. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Maestri, D. M.; R. H. Fortunato; J. A. Greppi; A. L. Lamarque. 2001. Estudios de composición de semillas y frutos de dos variedades de *Geoffroea decorticans*. *J. of Food Composition and Analysis*. 14(6): 585-590.
- Maioli, G. 2007. Pirólisis Rápida de Biomasa para la Generación de Bio Oil. Web site. <http://www.biodiesel.com.ar>.
- Maldonado, E.; Guzmán, C. 1998. Contenido de algunos elementos y cenizas totales en semillas de nueve cultivares de maní de la provincia de Córdoba (Argentina). *Fyton*. 42 (2): 185-189.
- Manzo, S., 2006. Tesis: Obtención, caracterización y relación estructura funcionalidad de un aislado proteico de Quinoa Orgánica proveniente de la VI región de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile.
- Maranta, A. 1987. Los recursos vegetales alimenticios de la etnia Mataco del Chaco centro occidental. *Parodiana*. 5: 161-273.
- Marino, G.; Mas, M.; Orlandoni, M. 2008. Morfología y reconocimiento de las principales especies leñosas nativas de la provincia de Santa Fe, Argentina, en el estado de plántula. *Bol. Soc. Argent. Bot.* 43 (1-2): 67 - 81.
- Marino, G.; Mas, M.; Orlandoni, M. 2008. Morfología y reconocimiento de las principales especies leñosas nativas de la provincia de Santa Fe, Argentina, en el estado de plántula leñosas de Santa Fe. *Bol. Soc. Argent. Bot.* 43 (1-2): 67 - 81.
- Martín, G.; Lagomarsino, E. 2000. Hábitos alimentarios del bovino criollo en el Noroeste Argentino, bajo sistemas extensivos de producción. *Therios*. 29 (151): 6-12.
- Martín, G.; Nicosia, M.; Lagomarsino, E. 2000. Rol Forrajero y ecológico de leñosas nativas del NOA. XIV Reunión del Grupo Técnico Regional del Cono Sur en Mejoramiento y Utilización de los Recursos Forrajeros del Area Tropical y Subtropical (Grupo Chaco), Santiago del Estero, Argentina.
- Martínez Ruiz JA. 2005. Hidrólisis de sacarosa en un reactor de lecho empacado con invertasa y *Aspergillus niger* inmovilizados en el medio de cultivo sólido. Tesis de Maestría en

- Biotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Posgrado en Biotecnología, México.
- Martínez, M. L.; L. Moiraghi; M. Agnese; C. A. Guzmán. 2003. Making and some properties of activated carbon produced from agricultural industrial residues from Argentina. *The Journal of the Argentine Chemical Society*. 91(4): 103-108.
 - Matuda, T.; Netto, M. 2005. Caracterização química parcial da semente de Jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.). *Ciencia y Tecnol. Alimentos*. Campiñas, 25(2): 353-357.
 - Mc Cleary, B.; Murphy, A. 2000. Measurement of Total Fructan in Foods by Enzymatic/Spectrophotometric Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*. 83(2): 356 – 364.
 - Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. 1998. Determination of Unsaturated Fatty Acid Composition by High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *JAOCS*. 75(9): 1091-1094.
 - Modini, L.; M. Perduca; L. Santiago; C. Carrara. 2012. Hidrogeles de galactomananos con glutaraldehído: Comparación de goma guar con espina de corona. *II Jornadas de investigación en ingeniería del NEA y países limítrofes*. UTN. ISBN N°: 978 – 950 – 42 – 0142 – 7. Resistencia-Chaco. Argentina.
 - Mohan, D.; Pittman, C.; Steele, P. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*. 20: 848-889.
 - Montané, D.; Salvadó, J.; Farriol, X. 1994. Chemical analysis of partially hydrolyzed lignocellulosic biomass. *Afinidad*. 51(450):109-116.
 - Monzón, L.; Sirka, C.; Zibetti, G. 2005. *Lophopoeum bruchi* (Coleoptera: Cerambycidae) en frutos de *Prosopis alba* en cuatro localidades de la Provincia de Formosa, Argentina. *Revista de ciencia y tecnología de la Universidad Nacional de Formosa*. 10: 69 – 77.
 - Mufari J. R. 2010. Determinación y cuantificación de proteínas solubles y de aminoácidos totales en harina de quinoa. Tesis de grado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
 - Munoz, S.E.; R. A. Silva; A. Lamarque; C. A. Guzmán; A. R. Eynard. 1995. Protective capability of dietary *Zizyphus mistol* seed oil, rich in 18:3, n-3, on the development of two murine mammary gland adenocarcinomas with high or low metastatic potential. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*. 53(2):135-138.
 - Murwanashyake, J.; Pakdel, H.; Roy, C. 2001. Step-wise and one-step vacuum pyrolysis of birch-derived biomass to monitor the evolution of phenols. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 60: 219-231.
- N
- Nepote, V.; Mestrallet, M.; Olmedo, R.; Ryan, C.; Grosso, R. 2008. Chemical composition and sensory analysis of roasted peanuts coated with prickly pear and algarrobo pod syrups. *Grasas y Aceites*. 59(2): 174-181.
 - Nieblas, M.; Vázquez, L.; Robles, M. 1996. Protein Quality and Antinutritional Factors of Wild Legume Seeds from the Sonoran Desert. *J. Agric. Food Chem*. 44: 3130–3132.

- Nielsen, S. 2010. Food Analysis. 4th Edition. Chapter 27. Basic Principles of Chromatography. Springer New York Dordrecht Heidelberg London. USA.

Ñ

O

- Oasmaa, A.; Czernik, S. 1999. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils. State of the Art for the End Users. *Energy Fuels* 13: 914-921.
- Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. 2003. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy Fuels*. 17: 433-443.
- Oasmaa, A.; Peacocke, C. 2001. A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids, VTT Publications: Espoo, Finland.
- Ocaña, R.; Conesa, J. 2001. Los alimentos uno a uno. Nutrición y Salud. Ed. Espasa.Colombia.
- Oliveira, N. 2011. Tese mestrado. Avaliação físico-química e funcional da algaroba *Prosopis juliflora* proveniente da mesorregião agreste do Rio Grande do Norte. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
- Ortega, N.; Moreno, M.; Burgueño, M. 1996. Protein Quality and Antinutritional Factors of Wild Legume Seeds from the Sonoran Desert. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3130-3132.
- Osborne, D. R.; Voogt, P. Análisis de los nutrientes de los alimentos. Editorial Acribia S. A. Zaragoza. España.1986; Capitulo 6. p. 136 – 138.
- Ovalles, J.; León, L.; Vielma, R.; Medina, A. 2002. Determinación del contenido de aminoácidos libres del agua de coco tierno por HPLC y Revisión electrónica sobre la nueva tecnología para el envasado del agua de coco. *Revista de la Facultad de Farmacia.* 44: 70-78.
- Özbay, M.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, B.; Putün, A. 2008. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy.* 33: 1233-1240.
- Ozkan, C.; Atalay, A.; Guven, I.; Kaya, E.; Sagocak, A. 2011. Crude protein and amino acid composition of some protein sources used livestock production in south of Turkey. *Asian journal of animal and veterinary advances.* 6 (7): 750 – 753.

P

- Paez, S.; D'alessandro, S.; Candela, L. 2004. La cabra como agente dispersor de *Prosopis spp.* y *Geoffroea decorticans* en el desierto de Lavalle, Mendoza. <http://www.conicet.gov.ar>
- Palacio, M.; Carrizo, E.; Gersicich, M.; Epstein, F. 2011. Usos alternativos del bosque en poblaciones rurales de ojo de agua, Santiago del Estero. 5to. Congreso Forestal de Cuba.
- Palacios, M.; M. R. Garsón. 2011. Tesis: Elaboración de carbón activado a partir de endocarpio de frutos de chañar (*Geoffroea decorticans*). FCEFyN. Facultad de Ingeniería Químicas. Universidad Nacional de Córdoba.
- Pensiero, J.; D. Muñoz; V. Martínez. 2004. Proyecto de Investigación Aplicado a los Recursos Forestales Nativos. *Revista n° 4085:* 24. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- Peralta, A. 2008. Los suelos de la provincia de Formosa. Web. <http://inta.gob.ar>
- Petryk, N. 2005. Alimentación sana. *Boletín del Chef* N° 001. Link. <http://www.alimentacion-sana.com.ar>.

- Pitre, M.; Santangelo, G.; González, C. 2005. Refinación del aceite crudo de durazno (*Prunus pérsica*) y su caracterización. Web site. <http://www.ciiq.org>
- Pizzani, P.; Matute, I.; Martino, G. 2006. Composición fitoquímica y nutricional de algunos frutos de árboles de interés Forrajero de los llanos centrales de Venezuela. *Rev. Fac. Cienc. Vet.* 47(2): 105-113.
- Plascencia, A. 2007. Grasas trans. Que son y cómo nos dañan. *Alimentación y Nutrición.* 12(2). 60-63.
- Portal oficial de la Provincia de Formosa. <http://www.formosa.gob.ar>.
- Prasad, M. 2008. Trace Elements as Contaminants and Nutrients. Consequences in Ecosystems and Human Health. *Wiley & Sons*. Web site www.wiley.com
- Pütün, A.; Apaydin, E.; Pütün, E. 2002. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean cake: products yields and composition. *Energy.* 27: 703-710.
- Pütün, A.; Apaydin-Varol, E.; Pütün, E. 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy.* 29: 2171-2180.
- Pütün, A.; Uzun, B.; Apaydin-Varol, E.; Pütün, E. 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Process. Technol.* 87: 25-32.

Q

- Qu, Q.; Tang, X.; Wang, C.; Yang, G.; Hu, X.; Lu, X.; Liu, Y.; Li, S.; Yan, C. 2006. Characterization and application of a new ultraviolet derivatization reagent for amino acids analysis in capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta.* 572: 212-218.
- Quiroga, E.; Sampietro, A.; Vattuone, M. 2001. Screening antifungal activities of selected medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology.* 74: 89-96.
- Quiroga, E.; Sampietro, A.; Vattuone, M. 2004. In vitro fungitoxic activity of *Larrea divaricata* Cav. extracts. *Letters in Applied Microbiology.* 39: 7-12.
- Quiroga, E.; Sampietro, D.; Sgariglia, M.; Soberón, J. Vattuone, M. 2009. Antimycotic activity of 5'-prenylisoflavanones of the plant *Geoffroea decorticans*, against *Aspergillus* species. *International Journal of Food Microbiology.* 132: 42-4.

R

- Ramírez, A. 2010. Cyanide toxicity. Bibliography research of its effects in animals and man. *An Fac med.* 71(1):54-61.
- Ramírez, J. 2012. La producción orgánica argentina camina con firmeza. *Alimentos Argentinos.* 54: 12-17.
- Reglamento CEE 2029. 1991. Requisitos para producir y exportar productos orgánicos a los principales mercados. Web site. <http://www.fao.org>
- Reynoso, M.; Vera, N.; Aristimuño, M.; Daud, A.; Sánchez Riera, A. 2013. Antinociceptive activity of fruits extracts and “arrobe” of *Geoffroea decorticans* (chañar). *Journal of Ethnopharmacology.* 145: 355-362.
- Riveros, S. H.; Baquero, M.; Troya, G. 2003. Buenas prácticas de manufactura en el procesamiento de mermeladas artesanales. Quito. Ecuador. *PRODAR.* ISSN -0534-5391.

- Rodríguez, V.; Bruno, V.; Chebez, J. 2004. Gestión: Chaco Seco de la Fundación de Historia Natural Félix de Azara. web. <http://www.fundacionazara.org.ar>
- Roehm, J.; Lee, D.; Sinnhuber, R. 1970. Accumulation and Elimination of Dietary Gossypol in the Organs of Rainbow Trout. *J. Nutr.* 92: 425-428.
- Roldan, S.; Naval, M. 1999. Proyecto bosques nativos y áreas protegidas. Estudio integral de la región del Parque Chaqueño. Link. <http://www2.medioambiente.gov.ar>.

S

- Saberes y Sabores Norteños. 2012. Ministerio de Desarrollo Social, Presidencia de la Nación Argentina.
- Saeman, J.; Bulb, J.; Harris, E.; 1945. Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry.* 17(1): 35-37.
- Salgado, P.; Freire, J.; Mourato, M.; Cabral, F.; Toulleca, R.; Lalles, J. 2002. Comparative effects of different legume protein sources in weaned piglets: nutrient digestibility, intestinal morphology and q digestive enzymes. *Livestock Production Science.* 74: 191-202.
- Santibanez, C. 2011. Chañar (*Geoffroea decorticans*) oil as a prospective source of biodiesel in semiarid regions. European Biotechnology Congress. *Current Opinion in Biotechnology.* 22(1): 150.
- Saravia, R. 1995. La algarrobeada. Procesos tradicionales e intervención externa. Desarrollo Agroforestal y Comunidad Campesina, Salta, 3(14): 16-18.
- Scarpa, G. 2009. Etnobotánica de los indígenas Chorote y su comparación con la de los criollos del chaco semiárido (Argentina). *Darwiniana.* 47(1): 92-107.
- Scholze, B.; Hanser, C.; Meier, D. 2001. Characterization of water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part II. GPC, carbonyl groups and ¹³C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 58: 287-400.
- Seelstrang A. 1977. Informe de la Comisión Exploradora del Chaco. Citado de: Catálogo Web de Especies Forestales: Ficha del *Pithecellobium saman* [Manduvi'ra] (Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional de Asunción).
- Seguras, S. F.; Echeverri, F. R.; Patiño, L. A.; Mejía, G. A. 2007. Descripción y discusión acerca de los métodos de análisis de fibra y del valor nutricional de forrajes y alimentos para animales. *VITAE. Revista de la facultad de química y farmacéutica.* 14(1): 72-81.
- Serra, M. 1997. *Prosopis chilensis*. En especies arbóreas y arbustivas para las zonas áridas y semiáridas de América Latina. *Serie Zonas Áridas y Semiáridas.* 12: 215-25.
- Serrada, R. 2000. Apuntes de Repoblaciones Forestales. Generalidades sobre semillas forestales. *FUCOVASA.* Madrid. Web. <http://www.secforestales.org>
- Shena, L.; Gunson, A. 2006. The role of artisanal and small-scale mining in China's economy. *Journal of cleaner production.* 14: 427 - 435
- Silva, J. A.; A. A. Ojeda; A. B. Urrutia; L. C. Martínez; P. E. Avilés; L. Kirkendall; A. S. Ruilova. 2008. Manual de plagas y enfermedades del bosque nativo de Chile. Capítulo I. agentes dañadores de conos y semillas. 1° ed. *Editora e Imprenta Maval Ltda.* Chile, 54-55 pp.

- Silva, M.; Martinez, M.; Coirini, R.; Brunetti, M.; Balzarini, M.; Karlin, Y. 2000. Nutritious assesment of the fruit of the algarrobo blanco (*Prosopis chilensis*) under different storage types. *Multequina*. 9: 65-75.
- Silva, R.; R. L. Ruiz; S. O. Ruiz. 1999. Estudio Fitoquímico de Frutos de *Geoffroea decorticans* (Gill. Ex Hook. et Arn.) Burk. *Leguminosae* (Fabaceae). *Acta Farm. Bonaerense*.18 (3): 217-219.
- Silva, S. 1988. *Prosopis juliflora* (Sw) DC in Brazil. En: Habit M. (ed). The current state of the knowledge on *Prosopis juliflora*. FAO, Roma, 29-55.
- Snyder, L.; Kirkland, J. 1979. Introduction to modern liquid chromatography, 2ª Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Sotelo, A.; Migliaro, P.; Toledo, A.; Contreras, J. 1999. Chemical composition, digestibility and antinutritional factors content of two wild legumes: *Styphonolobium burseroides* and *Acacia bilimekii*. *Plant Foods for Human Nutrition*. 54: 59-65.
- Souza, V.; Andrade, A.; Silva Cruz, F.; Fabricante, J.; Oliveira, L. 2011. Conservação de sementes de marizeiro *Geoffroea spinosa* Jacq. Utilizando diferentes embalagens e ambientes. *Ciência Florestal, Santa Maria*. 21 (1): 93-102.
- Srinivas, S.; Dalai, A.; Bakhshi, N. 2000. Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system *Can. J. Chem. Eng.* 78: 343-354.
- Steegmans, M.; Iliens, S.; Hoebregs, H. 2004. Enzymatic, Spectrophotometric Determination of Glucose, Fructose, Sucrose, and Inulin/Oligofructose in Foods. *Journal of AOAC International*. 87(5): 1200-1207.
- Suarez, M.; Lopez, L. 2009. Alimentación saludable. Editorial: Hipocrático S.A (Buenos Aires). Section 11: Evaluación de la Calidad Proteica. pp. 48-49.
- Szefer, P.; Nriagu, J. 2006. Mineral components in foods. *Taylor y Francis*. Web site <http://www.taylorandfrancis.com>

T

- Tapia, M.; Moron, C.; Ayala, G.; Fries, A. 2000. Valor Nutritivo y Patrones de consumo. En: Cultivos Andinos subexplotados y su aporte a la alimentación, 2º Edición, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe.
- Terán, A.; S. Muruaga. 1979. Observaciones sobre Bruchidae (Coleóptera) del NO argentino II. Estudios morfológicos y biológicos de algunas especies de *Amblycerinae* y *Bruchinae*. *Acta Zoológica Lilloana*. 35(1): 435-474.
- Tauber Sáez, C. 2006. Estudio de tres métodos de pelado para la extracción de cotiledón de algarrobo (*Prosopis chilensis* Mol. Stuntz) y caracterización de la harina obtenida. Tesis para optar al grado de Licenciado en Ciencia de los Alimentos. Universidad Austral de Chile.
- Thippeswamy, R., Martin, A., Gowda, L. R., 2007. A reverse phase high performance liquid chromatography method for analyzing of neurotoxin β -N-oxaly1-L- α,β -diaminopropanoic acid in legume seeds. *Food Chem.*, 101: 1290-1295.

- Tinto, J. C. 1977. Recursos forrajeros leñosos para zonas áridas y semiáridas. *IDIA (suppl)* 34:182-196.
- Tognelli, M.; Borghi, C.; Campos, C. 1999. Effect of gnawing by *Microcavia australis* (Rodentia, Caviidae) on *Geoffroea decorticans* (Leguminosae) plants. *Journal of Arid Environments*. 41: 79-85.
- Torres, J.; Hernández, I. 1995. Estudio preliminar del valor nutritivo de la semilla de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) para el pollo de engorde. *Tec. Pecu, Mex.* 33(1): 48-52.
- Traskauskas, C.; Glibota, G.; Camprubí, G. 2001. El desarrollo de nuevos productos alimenticios en la economía regional Chaqueña. Link. <http://www.unne.edu.ar>
- Traskauskas, C.; Glibota, G.; Camprubí, G. 2002. Producción en escala piloto de productos alimenticios derivados del algarrobo: aspectos tecnológicos y de mercado. Link. <http://www.unne.edu.ar>
- Trease, G.; Evans, W. 1988. Tratado de Farmacognosia. 12^{da} Edición. Editorial Interamericana S.A. de C.V. México.

U

V

- Valencia, F.; Román, M. 2004. The dietary fiber as a functional food. *VITAE*. 11(2): 12-17.
- Valenzuela, A.; Ronco, A. 2004. Fitoesteroles y fitoestanoles: aliados naturales para la protección de la salud cardiovascular. *Revista Chilena de Nutrición*. 31: 161-160.
- Valle, B.; Gayubo, A.; Alonso, A.; Aguayo, A.; Bilbao, J. 2011. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl. Catal. B: Environmental*. 100: 318-327.
- Valle, B.; Gayubo, A.; Atutxa, A.; Alonso, A.; Bilbao, J. 2007. Integration of thermal treatment and catalytic transformation for upgrading biomass pyrolysis oil. *Int. J. Chem. React. Eng.* 5: A86.
- Vallilo, M.; Lamardo, L.; Gaberlotti, M.; Oliveira, E. Moreno, P. 2006. Composição química dos frutos de *Campomanesia adamantium* (Cambessédes) O.BERG. *Ciencia y Tecnol. Alimentos. Campiñas*. 26(4): 805-810.
- Vargas, C. 2002. Conferencia sobre Monogástricos. Control de calidad para alimentos balanceados para animales. *XI Congreso venezolano de Producción e Industria Animal*. Valera-ULA-Trujillo.
- Verzino, G.; Joseau, M. 2005. Conservación de recursos forestales nativos en Argentina. El banco nacional de germoplasma de *Prosopis*. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba.
- Vila, J.; Balderrama, L.; Bravo, j.; Almanza, G.; Codina, C.; Bastida, J.; Cannolly, J. 1998. Prenylisoflavones from *Geoffroea decorticans*. *Phytochemistry*. 49(8): 2525 – 2528.

W

- Wang, F.; Chen, X.; Chen, Q.; Qin, X.; Li, Z. 2000. Determination of neurotoxin 3-N-oxalyl-2,3-diaminopropionic acid and non-protein amino acids in *Lathyrus sativus* by precolumn derivatization with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. of Chromatogr.* 883:113-118.

- Wattanapat, R.; Nakayama, T.; Beuchat, L. R; Phillips, R. D. 1994. Kinetic of acid hydrolysis of defatted peanut flour. *J. Food Science*. 59(3): 621-625.
- Williams P.; Besler S. 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*. 7: 233-250.
- Williams, P.; Horne, P. 1995. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 31: 39-61.
- Winograd, M. 2010. Promoción de alimentación inteligente. *La alimentación latinoamericana*. 286:6-7.
- Wiseman, J. y Cole, D.J.A. 1988. En: Recents Advances Animal Nutrition. Butterworths. pp: 13.
- Wrolstad, R.; Acree, T.; Decker, E.; Penner, M.; Reid, D.; Schwartz, S.; Shoemaker, C.; Smith, D.; Sporns. 2005. Handbook of food analytical chemistry vol. 1. Wiley, Hoboken.

X

- Xianwen, D.; Chuangzhi, W.; Haibin, L.; Yong, C. 2000. The fast pyrolysis of biomass in CFB rector. *Energy Fuels*. 14: 552-557.

Y

- Yábar Varas, C. 2003. Manual de procedimientos de electroforesis para proteínas y ADN. *Serie de Normas Técnicas, Lima*. 38.
- Yanik, J.; Kornmayer, C.; Saglam, M.; Yüksel, M. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Process. Technol*. 88: 942-947.

Z

- Zamora Rueda, G.; C. Gutiérrez; V. Campero; M. J. Barrionuevo. 2008. Comparación de las propiedades funcionales entre frutos y fibras de mistol y chañar. *II Jornadas de jóvenes investigadores*. UNT. ISBN: 978-987-1366-20-0. Tucumán. Argentina.
- Zerbatto, M.; Degano, W.; Chávez, M.; Segundo, S.; Paton, C.; Ayala, M. 2005. Fortalecimiento al Desarrollo Productivo Comunitario. Link. <http://www.ambiente.gov.ar>.
- Zhang, Q.; Chang J.; Wang, T.; Xu, Y. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conv. Manag*. 48: 87-92.
- Zuleta A.; Araya H. 2009. Aspectos nutricionales y saludables de los productos de panificación. Capítulo IV Hidratos de Cabono como ingredientes funcionales. ISBN 978-956-214-094-2. Editorial Universidad d Valparaíso, Chile.

Anexos de Tablas**Tabla 3.** Peso unitario (g) y análisis de la varianza de frutos de chañar de distintas procedencia de muestreo. n= 30

Medidas resumen						
Muestra	Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
Cat-10	Peso Unitario	30	2,41	0,34	1,75	3,23
Cba-10	Peso Unitario	30	2,08	0,20	1,64	2,48
C-Fsa-09	Peso Unitario	30	2,90	0,57	1,92	4,31
C-Fsa-10	Peso Unitario	30	3,51	0,49	2,41	4,41
O-Fsa-09	Peso Unitario	30	2,53	0,53	1,44	3,50
O-Fsa-10	Peso Unitario	30	3,17	1,24	1,93	9,12

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,34147						
Error: 0,2133 gl: 173						
Muestra	Medias	n	E.E.			
Cba-10	2,08	30	0,08	A		
Cat-10	2,41	30	0,08	A	B	
O-Fsa-09	2,53	30	0,08		B	
C-Fsa-09	2,90	30	0,08			C
O-Fsa-10	2,97	29	0,09			C
C-Fsa-10	3,51	30	0,08			D

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

Fuente: Elaboracion y edición del auto con InfoStat, 2012 (version libre).

Tabla 6. Medidas de las dimensiones físicas de los frutos de chañar.

Medidas resumen						
Muestra	Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
Cat-10	Alto	25	2,15	0,14	1,85	2,40
Cat-10	Ancho	25	1,89	0,17	1,50	2,15
Cat-10	Espesor	25	1,74	0,14	1,46	2,06
Cba-10	Alto	25	2,08	0,31	1,07	2,79
Cba-10	Ancho	25	1,87	0,12	1,75	2,30
Cba-10	Espesor	25	1,73	0,13	1,44	2,12
C-Fsa-09	Alto	25	2,31	0,22	1,85	2,62
C-Fsa-09	Ancho	25	1,93	0,15	1,60	2,27
C-Fsa-09	Espesor	25	1,79	0,14	1,52	2,05
C-Fsa-10	Alto	25	2,33	0,08	2,16	2,47
C-Fsa-10	Ancho	25	2,04	0,09	1,92	2,20
C-Fsa-10	Espesor	25	1,89	0,09	1,66	2,05
O-Fsa-09	Alto	25	2,44	0,23	2,00	2,79
O-Fsa-09	Ancho	25	1,80	0,15	1,55	2,13
O-Fsa-09	Espesor	25	1,64	0,16	1,39	1,94
O-Fsa-10	Alto	25	2,81	0,35	1,93	3,55
O-Fsa-10	Ancho	25	2,31	0,18	1,80	2,66
O-Fsa-10	Espesor	25	2,06	0,17	1,50	2,30

Fuente: Elaboracion y edición del auto con InfoStat, 2012 (version libre).

Tabla 7. Análisis de la varianza de las tres dimensiones tomadas a los frutos.

Alto					Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,19363					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	Error: 0,0575 gl: 144					
Alto	150	0,51	0,49	10,19	Muestra	Medias	n	E.E.		
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					Cba-10	2,08	25	0,05	A	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor	Cat-10	2,15	25	0,05	A B
Modelo.	8,46	5	1,69	29,44	<0,0001	C-Fsa-09	2,31	25	0,05	B C
Muestra	8,46	5	1,69	29,44	<0,0001	C-Fsa-10	2,33	25	0,05	B C
Error	8,28	144	0,06			O-Fsa-09	2,44	25	0,05	C
Total	16,74	149				O-Fsa-10	2,81	25	0,05	D
Ancho					Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,11980					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	Error: 0,0220 gl: 144					
Ancho	150	0,56	0,55	7,52	Muestra	Medias	n	E.E.		
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					O-Fsa-09	1,80	25	0,03	A	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor	Cba-10	1,87	25	0,03	A B
Modelo.	4,11	5	0,82	37,33	<0,0001	Cat-10	1,89	25	0,03	A B
Muestra	4,11	5	0,82	37,33	<0,0001	C-Fsa-09	1,93	25	0,03	B C
Error	3,17	144	0,02			C-Fsa-10	2,04	25	0,03	C
Total	7,28	149				O-Fsa-10	2,31	25	0,03	D
Espesor					Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=0,11466					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	Error: 0,0202 gl: 144					
Espesor	150	0,49	0,47	7,85	Muestra	Medias	n	E.E.		
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					O-Fsa-09	1,64	25	0,03	A	
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor	Cba-10	1,73	25	0,03	A B
Modelo.	2,78	5	0,56	27,54	<0,0001	Cat-10	1,74	25	0,03	A B
Muestra	2,78	5	0,56	27,54	<0,0001	C-Fsa-09	1,79	25	0,03	B C
Error	2,90	144	0,02			C-Fsa-10	1,89	25	0,03	C
Total	5,68	149				O-Fsa-10	2,06	25	0,03	D

Tabla 10. Relación porcentual de las fracciones A y B, valores medios, Min y Máx.

Medidas resumen

Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
% Fracción A	18	59,04	3,69	51,52	63,60
% Fracción B	18	40,96	3,69	36,40	48,48

Tabla 11. Frecuencias de los porcentajes de fracción A y B.

Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR	FRA
% Fracción A	1	51,52	54,54	53,03	3	0,17	0,17
% Fracción A	2	54,54	57,56	56,05	2	0,11	0,28
% Fracción A	3	57,56	60,58	59,07	5	0,28	0,56
% Fracción A	4	60,58	63,60	62,09	8	0,44	1,00
Variable	Clase	LI	LS	MC	FA	FR	FRA
% Fracción B	1	36,40	39,42	37,91	8	0,44	0,44
% Fracción B	2	39,42	42,44	40,93	5	0,28	0,72
% Fracción B	3	42,44	45,46	43,95	2	0,11	0,83
% Fracción B	4	45,46	48,48	46,97	3	0,17	1,00

Tabla 17. Planilla de análisis sensorial de aceptabilidad de dulces A y B

- Marcar con una **X** la escala de los casilleros correspondiente a su elección

Datos del Participante	DNI N°.....					
	A: Mermelada de la Fracción Pulposa de frutos de Chañar B: Dulce “Símil Batata” de la Fracción Pulposa de frutos de Chañar					
Edad:		Con que frecuencia Consume	Todos los días	2 veces a la semana	Una vez a la semana	Muy pocas veces
Sexo:		Mermeladas				
Conoces el fruto de chañar	SI	NO	Dulce de batata			
¿Consumió algún producto derivado de estos frutos?	SI	NO	Dulce de membrillo			

A: Mermelada de la fracción pulposa de frutos de chañar

Parámetro	Escala				
	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Sabor	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Aroma	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Color	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Textura	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Sensación remanente residual	Me gusta	Me gusta mucho	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Apariencia	Me gusta	Me gusta mucho	Mo me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Astringencia	No percibo	Poco astringente	astringente	Muy astringente	
Dulzor	Poco dulce	Dulce	Adecuado	Muy dulce	
Amargor	No Percibo	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
¿El sabor le resulta parecido al de otro alimento?	SI	NO	¿Con cuál?		

B- Dulce similar al de batata de la fracción pulposa de frutos de chañar

Parámetro	Escala				
	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Sabor	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Aroma	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Color	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Textura	Me gusta mucho	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Sensación remanente residual	Me gusta	Me gusta mucho	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Apariencia	Me gusta	Me gusta mucho	Mo me gusta	No me gusta ni me disgusta	
Astringencia	No percibo	Poco astringente	astringente	Muy astringente	
Dulzor	Poco dulce	Dulce	Adecuado	Muy dulce	
Amargor	No Percibo	Me gusta	No me gusta	No me gusta ni me disgusta	

B- Dulce similar al de batata de la fracción pulposa de frutos de chañar			
¿El sabor le resulta parecido al de otro alimento?	SI	NO	¿Con cuál?
Preferencias:			
¿Cuáles de los dulces degustados te gustó más? (Indique A o B)			
Sugerencias y observaciones:			
.....			
.....			
Firmo avalando que me he sometido voluntariamente a ser parte de este panel sensorial.			
Firma.....			

Anexo receta con harina de chañar:

Bizcochuelo con harina de chañar: 20 % harina de chañar de la Fracción A

- ▶ 200 g de manteca
- ▶ 300 g de azúcar
- ▶ 480 g de harina de trigo
- ▶ 120 g de harina de chañar
- ▶ 150 mL de leche
- ▶ 10 mL de esencia de vainilla
- ▶ 4 huevos



Procedimiento:

Mezclar la manteca con azúcar formando un granulado, agregar huevos y batir suavemente. Agregar leche y vainilla en dos veces. Una vez que la mezcla se encuentre homogénea adicionar las harinas previamente tamizadas con un colador para quitar grumos o partes gruesas de la harina de chañar. La cocción debe realizarse a 180 °C por un periodo de 45 minutos. Podemos notar en la imagen que con la harina de la fracción A pueden elaborarse productos de similares características, en cuanto a color, al bizcochuelo hecho de chocolate, pudiendo ser un sustituto natural de este último, incorporando al producto fibras y disminuyendo el contenido lipídico.

La celiaquía es un ejemplo de enfermedad crónica, es una condición permanente de intolerancia a proteínas, presentes en el gluten de trigo, cebada y centeno (TACC) (Fasano y Catassi, 2001); una de sus manifestaciones más evidentes es la malnutrición en personas no diagnosticadas y el único tratamiento disponible es una dieta “libre de gluten”, es decir, el consumo de alimentos libre de TACC (Gali, *et al.*, 2012). En el caso de la celiaquía es imprescindible consumir alimentos libres de gluten, en este punto esta harina podría ser utilizada combinada con otras harinas y aditivos, para elaborar panes libres de gluten para suplementar la dieta de este grupo de personas.