

**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS  
EXPERIMENTALES  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS  
MATERIALES**

**TESIS DOCTORAL**  
**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE  
ELABORACIÓN DEL ACEITE DE ARGÁN  
SOBRE SUS PROPIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS Y SENSORIALES**

**PRESENTADA POR:  
DALILA DEMNATI**

**DIRIGIDA POR:  
DR. D. SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS  
DR. D. RAFAEL PACHECO REYES  
DR. D. LEOPOLDO MARTÍNEZ NIETO**

**JAÉN, 22 DE SEPTIEMBRE DE 2019**

**ISBN 978-84-9159-325-6**



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS**, Catedrático de Ingeniería Química del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Director del Grupo de Investigación Bioprocesos (TEP-138) de la Universidad de Jaén y Tutor de Dña. **DALILA DEMNATI**.

**INFORMA:**

Que el trabajo recogido en la presente Memoria, titulado: ***Efecto de las variables de elaboración del aceite de argán sobre sus propiedades físico-químicas y sensoriales***, ha sido realizado por Dña. Dalila Demnati, en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén, bajo la dirección de los Dres. D. Sebastián Sánchez Villasclaras, D. Rafael Pacheco Reyes y D. Leopoldo Martínez Nieto, para optar al grado de Doctora, por la Universidad de Jaén.

Jaén, junio de 2017

Memoria de Tesis presentada por la Ingeniera en Industrias Agroalimentarias,  
Dalila Demnati, para optar al Grado de Doctora por la Universidad de Jaén

Jaén, junio de 2017

Fdo.: Dalila Demnati

Mi agradecimiento más sincero a los Dres. D. Sebastián Sánchez Villasclaras, D. Rafael Pacheco Reyes, D. Leopoldo Martínez Nieto, Directores de esta Tesis Doctoral.

Gracias a vuestra paciencia y vuestros consejos, se ha hecho posible la consecución de este trabajo.

Al Señor Abderahim Ezzaher, por conseguirme las muestras de fruto y almendra de argán.

A todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, especialmente a Alberto Moya, M<sup>a</sup> Dolores La Rubia y M<sup>a</sup> Dolores de la Casa, por ayudarme.

A mis colegas y amigos del laboratorio, Bruno Guedes y Nadya Benavides.

A los catadores de mis aceites de argán: M<sup>a</sup> Paz Aguilera, Inmaculada Olivares, Yousra Antit, Juan Gabriel Puentes, Pablo González y Rafael Órpez.

A todos los miembros del CICT, Oscar del Pico, Macarena López, Nieves de la Casa y Amparo Martínez.

Gracias.

Dedico esta Tesis Doctoral a mi hijo SELIM, mi rayo del sol.

Gracias por convertirme en madre, el título más importante en mi vida.

A la memoria de mis Padres, quienes me dieron vida y valores.

A mis hermanos Nadia, Meryem, Rita, Hamid y Kenza por creer en mí.

A mi marido Miguel Ángel, por estar siempre a mi lado.

ΣΧ. Π.Ο.Χ.Ι. ΔΙΨΘ.Σ, ΣΧ. ΣΕΨΞΛΟ Ψ Η.Λ.  
ΣΘΞΛΛ, Π.ΧΧ. ΣΙΙΙ. Ψ ΣΟ.Η.Ι Λ ΞΨΛ.Ε.  
Ε.Ε, .Ο.Χ.Ι ΞΨ Σ.Λ ΞΘΘΞ, Λ. ΨΕΨΞΙ Ψ.Σ.Σ.ΠΞΙ ΙΙΘ.

*“Argán, fuerte y paciente, a pesar de la desertificación,  
la deforestación, dejando que tus semillas siempre crezcan”*

(Poema bereber)



# ÍNDICE

---

---

<b>1. RESUMEN Y OBJETIVOS</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	7
2.1 Situación geográfica y características del árbol.....	7
2.2 Métodos de elaboración del aceite de argán .....	14
2.2.1 Método tradicional .....	15
2.2.2 Método semi-industrial .....	20
2.2.3 Extracción por disolventes.....	24
2.2.4 Aceite enriquecido.....	25
2.3 Composición físico-química del aceite.....	25
2.3.1 Glicéridos y ácidos grasos.....	26
2.3.2 Componentes menores .....	29
2.3.2.1 Esteroles .....	29
2.3.2.2 Alcoholes triterpénicos .....	30
2.3.2.3 Tocoferoles.....	32
2.3.2.4 Compuestos fenólicos .....	34
2.4 Proceso de elaboración del aceite de argán.....	35
2.4.1 Efecto del proceso de extracción .....	35
2.4.2 Influencia de la torrefacción.....	36
2.4.2.1 Características de la almendra .....	38
2.4.2.3 Calidad físico-química y sensorial del aceite.....	39
2.4.2.4 Composición y estabilidad oxidativa.....	40
2.4.2.5 Subproductos del proceso.....	47
2.5 Interés nutricional y terapéutico .....	50
2.5.1 Prevención de las enfermedades cardiovasculares .....	50

2.5.2	Prevención de la proliferación del cáncer.....	51
2.5.3	Uso en cosmética.....	51
2.6	Referencias bibliográficas.....	52
<b>3.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>65</b>
3.1	Toma de muestras y acondicionamiento.....	65
3.1.1	El fruto de argán.....	65
3.1.2	La almendra.....	66
3.1.3	Aceites comerciales.....	67
3.2	Características de los constituyentes del fruto.....	68
3.2.1	Morfología.....	68
3.2.2	Humedad y materia volátil.....	69
3.2.3	Contenido en grasa total.....	70
3.2.4	Determinación de cenizas.....	71
3.2.5	Determinación de fibras.....	72
3.2.5.1	Lignina.....	73
3.2.5.2	Fibra Neutra Detergente.....	74
3.2.5.3	Fibra Ácida Detergente.....	75
3.2.5.4	Celulosa, hemicelulosa y extracto.....	76
3.2.6	Nitrógeno total y proteína bruta.....	76
3.3	Caracterización de la almendra.....	79
3.3.1	Análisis elemental.....	80
3.3.2	Densidad de la almendra.....	80
3.3.3	Determinación del color.....	81
3.4	Proceso de elaboración del aceite.....	81

---

3.4.1	Torrefacción de la almendra .....	81
3.4.2	Extracción de aceites con el sistema Abencor .....	84
3.4.2.1	Molienda de almendra tostada .....	84
3.4.2.2	Batido de la pasta tostada .....	85
3.4.2.3	Separación sólido-líquido .....	87
3.5	Características físico-químicas del aceite .....	88
3.5.1	Parámetros de calidad .....	88
3.5.1.1	Acidez .....	89
3.5.1.2	Índice de peróxidos .....	90
3.5.1.3	Absorbancia al ultravioleta, $K_{270}$ , $K_{232}$ , $\Delta K$ .....	91
3.5.1.4	Índice de refracción .....	93
3.5.2	Parámetros de pureza .....	93
3.5.2.1	Perfil cromatográfico de los ácidos grasos .....	94
3.5.2.2	Ceras .....	95
3.5.2.3	Contenido en esteroides .....	98
3.5.3	Contenido en antioxidantes .....	103
3.5.3.1	Compuestos fenólicos totales .....	103
3.5.3.2	Tocoferoles .....	104
3.5.4	Otros compuestos .....	107
3.5.4.1	Carotenoides totales .....	107
3.5.4.2	Fósforo .....	108
3.5.5	Estabilidad oxidativa: Método de Rancimat .....	110
3.5.6	Desarrollo del color del aceite .....	111
3.5.7	Otros parámetros .....	112
3.5.7.1	Densidad del aceite .....	112
3.5.7.2	Viscosidad dinámica y cinemática .....	113
3.6	Caracterización sensorial del aceite .....	117

3.7	Diseño estadístico de experimentos .....	122
3.7.1	Metodología.....	122
3.7.2	Optimización del proceso .....	123
3.7.3	Diseño factorial.....	124
3.8	Software utilizado para los análisis estadísticos .....	124
3.9	Características de los productos utilizados.....	124
3.10	Referencias bibliográficas.....	128
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>133</b>
4.1	Caracterización del fruto y almendra .....	133
4.2	Torrefacción de la almendra .....	141
4.3	Extracción del aceite.....	153
4.4	Características de los aceites .....	163
4.4.1	Parámetros de calidad .....	163
4.4.2	Ácidos grasos.....	166
4.4.3	Esteroles .....	171
4.4.4	Compuesto fenólicos.....	174
4.4.5	Tocoferoles.....	176
4.4.6	Fósforo, carotenoides totales y desarrollo del color .....	180
4.4.7	Ceras.....	183
4.4.8	Estabilidad oxidativa.....	185
4.4.9	Propiedades físicas, y de transporte .....	188
4.4.10	Análisis sensorial .....	193
4.4.11	Índice global de calidad (IGC).....	196

4.5 Aceites comerciales .....	197
4.5.1 Parámetros de calidad .....	198
4.5.2 Compuestos fenólicos .....	200
4.5.3 Tocoferoles.....	201
4.5.4 Fósforo, carotenoides totales y desarrollo del color .....	204
4.5.5 Estabilidad oxidativa.....	205
4.6 Referencias bibliográficas.....	207
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>215</b>
<b>6. NOMENCLATURA .....</b>	<b>221</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>225</b>

# **1. RESUMEN Y OBJETIVOS**

---

El argán, árbol endémico, desempeña un papel socioeconómico y ambiental esencial en el suroeste de Marruecos. Está profundamente arraigado en la vida diaria de las poblaciones rurales.

El aceite de argán era, hasta los años 1990, la principal fuente en materia grasa, en la dieta bereber, apreciado tanto por sus propiedades culinarias como por sus efectos terapéuticos.

Los métodos de extracción del aceite de argán alimentario, tanto el tradicional como el semi-industrial, siguen siendo un tanto precarios.

Dado que, en el proceso de elaboración del aceite de argán alimentario, la etapa clave, desde el punto de vista de la calidad del aceite, es la torrefacción de la almendra, las variables de operación que influyen, tanto sobre el contenido en componentes menores, como en las propiedades organolépticas del aceite son: la temperatura y el tiempo de torrefacción.

El trabajo de investigación que constituye esta Tesis Doctoral, se articula en tres principales ejes:

1. Determinación físico-química de los constituyentes del fruto de argán: pulpa, cáscara y almendra
2. Estudio del efecto del proceso de torrefacción (temperatura y tiempo) de la almendra de argán, sobre las características físico-químicas y sensoriales de los aceites obtenidos
3. Influencia del método de elaboración del aceite de argán, sobre sus características físico-químicas

Para ello, se han empleado frutos y almendras de argán procedentes de la región de Essaouira, zona suroeste, y aceites de argán comercializados en Marruecos.



Se recogieron frutos y almendras entre los meses de junio y julio, de tres campañas seguidas: 2011 a 2013 para el fruto, y 2012 a 2014, para la almendra, ambos procedentes de la misma finca.

Se ha estudiado la morfología del fruto, así como la de sus constituyentes, pulpa, cáscara y almendra. Se han caracterizado en humedad, contenido en materia grasa, cenizas, fibras y proteína bruta.

De la zona de recogida, la forma ovoide fue la más representativa del fruto de argán. De ello, la pulpa representó 37,8%, la cáscara 55,1% y la almendra 7,0% (porcentajes en base seca). Este último constituyente es el más importante por su riqueza en materia grasa, 53,7% en base seca, lo que representa más de la mitad de su peso. Además, es rica en proteínas, mientras que la pulpa tiene un porcentaje en carbohidratos de 37,5%, siendo una fuente de energía utilizada como pienso de ganado. La cáscara es rica en lignina (43,3%), siendo utilizada como combustible.

En relación a la parte experimental, en la campaña del 2013, se ha fijado un intervalo de temperatura de torrefacción de la almendra de argán, entre 150 y 200°C, y un tiempo entre 10 y 50 minutos. Se ha podido utilizar la lectura de la absorbancia a 420 nm, como índice de color, en el control de calidad, durante el proceso de torrefacción de la almendra de argán.

Se determinaron las condiciones más favorables para la extracción del aceite con el sistema Abencor, con el objetivo de guardar como únicas variables del proceso, la temperatura y el tiempo de torrefacción de la almendra. Se hizo la extracción del aceite de argán, a partir de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, añadiendo 35% de agua ultrapura templada a la harina de argán molida, con un batido a 50°C, durante 45 minutos. Lo que permitió alcanzar un rendimiento industrial máximo de 32,3%, con un índice de extractabilidad de 61,5%, para la almendra tostada a 150°C, durante 50 minutos, datos que coinciden con los obtenidos por la

metodología de superficie de respuesta. En estas condiciones, el orujo de argán sigue conteniendo un porcentaje por encima del 20% de aceite.

De los aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, se caracterizaron parámetros de calidad y de pureza, contenido en antioxidantes y en otros compuestos (fósforo y carotenoides totales), desarrollo del color del aceite, estabilidad oxidativa, y evaluación sensorial. Además, se determinaron la densidad y viscosidad de los aceites.

Para estudiar el efecto del proceso de torrefacción de la almendra sobre las propiedades físico-químicas de los aceites obtenidos, se ha realizado un diseño factorial completo con dos factores a dos niveles cada uno ( $2^2$ ). La temperatura de torrefacción de la almendra se ha fijado entre 150 y 200°C, y el tiempo entre 10 y 50 minutos.

El proceso de torrefacción tiene efecto significativo sobre el rendimiento industrial en aceite, los parámetros de calidad, el contenido en antioxidantes (compuestos fenólicos totales y tocoferoles), y la estabilidad oxidativa (método Rancimat).

Los resultados han mostrado que un proceso térmico de 150°C y 50 min, permite obtener un rendimiento industrial en materia grasa superior al 30%, y clasificar el aceite producido como 'virgen extra' por sus parámetros de calidad y su valoración sensorial. En este aceite, se determinó un contenido en compuestos fenólicos totales de 78,0 mg/kg, una concentración de  $\alpha$  y  $\gamma$ -tocoferol de 30,3 y 495,0 mg/kg, respectivamente, y una estabilidad oxidativa de 37,8 h.

En el estudio del efecto del método de extracción de los aceites de argán comerciales, se destacó que, el propio proceso influye sobre los parámetros de calidad, el contenido en compuestos fenólicos totales, y sobre la estabilidad oxidativa del aceite. Los aceites extraídos por el método semi-industrial tienen parámetros de calidad dentro del rango de los aceites de argán 'virgenes extra',

según la Norma Marroquí, con un contenido medio en compuestos fenólicos totales de 105,1 mg/kg. La estabilidad media de dichos aceites fue de 44,9 h. El método semi-industrial permite obtener aceites más estables y de alta calidad comercial. Sin embargo, cabe señalar que los aceites de argán vírgenes comercializados, se clasifican solamente por sus parámetros de calidad físico-química, y no por su perfil sensorial.

El objetivo general de este trabajo ha sido, mejorar el procedimiento de elaboración del aceite de argán, con vista a la obtención de productos de mayor calidad, en relación a sus propiedades fisicoquímicas y sensoriales. Paralelamente, los rendimientos industriales de extracción deben de ser máximos, en conexión con la alta calidad del aceite producido, con destino a uso culinario.

Para alcanzar el objetivo indicado, es necesario realizar, una caracterización del fruto y de la almendra de argán, como paso previo a la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Conocer, a nivel de laboratorio, los efectos de la temperatura y del tiempo de torrefacción de la almendra tostada, sobre las propiedades físico-químicas y organolépticas del aceite de argán; tales como: parámetros de calidad, de pureza, contenido en antioxidantes (tocoferoles, compuestos fenólicos), y otros componentes.
- Establecer, en la etapa de torrefacción, las condiciones óptimas que permitan la producción de aceite de argán de calidad, con un perfil adecuado a un uso culinario, mejorando al mismo tiempo el rendimiento.
- Valorar sensorialmente, los aceites obtenidos, identificando los atributos negativos y positivos, al objeto de establecer el perfil organoléptico adecuado a su utilización culinaria.

Los resultados experimentales permitirán:

- Establecer las variables de torrefacción más adecuadas, que conduzcan a obtener un aceite de argán de calidad, con un rendimiento de extracción óptimo.
- Diseñar una hoja de perfil, para la valoración sensorial de los aceites de argán, destinados a uso culinario.



## **2. ANTECEDENTES**

---

## 2.1 SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y CARACTERÍSTICAS DEL ÁRBOL

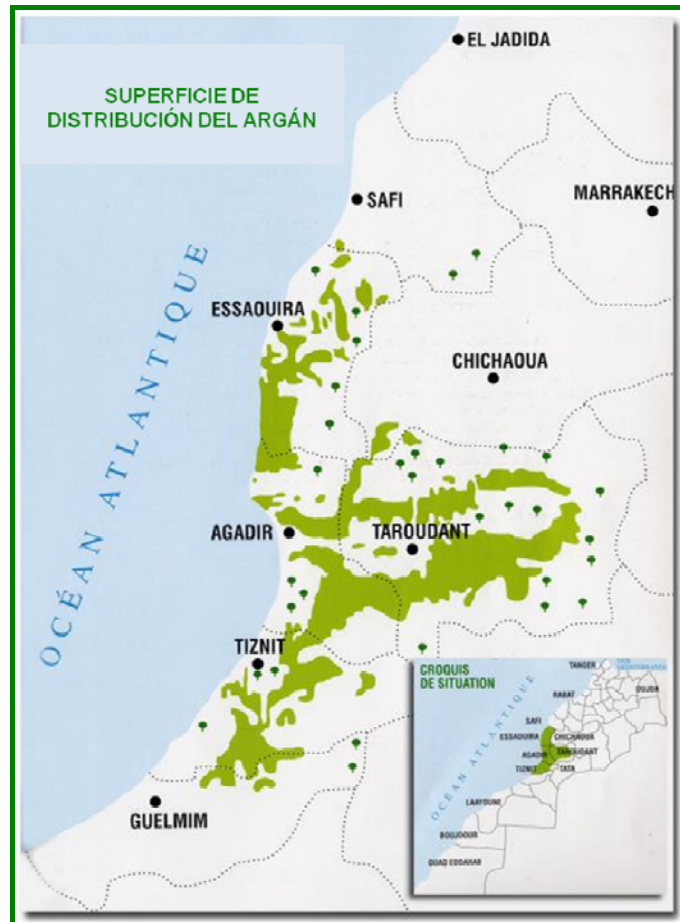
El argán existe desde la era del Terciario, extendiéndose sobre una gran parte de Marruecos. En 1219, el médico egipcio 'Ibn El-Beithar' fue el primero en mencionar, en su obra 'Traité des simples' traducida al francés por Leclerc (1877), la utilidad del fruto de argán para los bereberes.

En 1515, 'León el africano', diplomático y explorador musulmán del norte de África, habló de la importancia de bosques de árboles espinosos que producen un fruto llamado argán del que se extrae un aceite alimentario.

La primera denominación científica de la especie de argán, fue dada oficialmente por el naturalista sueco Linné (1737), con el nombre de *Sideroxylon spinosum* L. del genero Rhammus (Sapotacea).

Los primeros estudios, sobre las propiedades nutricionales del aceite de argán y subproductos del árbol, se atribuyen a Battino, en 1929.

El argán se extiende a lo largo de la costa atlántica, desde el norte de Essaouira hasta Guelmim, cubriendo 830.000 hectáreas, con unos 25 millones de árboles, repartidos desde el nivel del mar hasta 1550 metros de altitud aproximadamente (Fig. 2.1).



(Alta Comisión de Agua y Bosques, Marruecos, 2008)

**Fig. 2.1.** Área geográfica del argán en Marruecos

El árbol de argán, pertenece a la familia de las Sapotaceae que incluye alrededor de 600 especies y 40 géneros, siendo la única especie del género *Argania* (Tabla 2.1).



**Tabla 2.1.** Clasificación del argán (Linné, 1737)

Grupo	Fanerógamas
Subgrupo	Angiospermos
Clase	Dicotiledóneas
Subclase	Gamopétalas
Orden	Ebenales
Familia	Sapotaceae
Genero	<i>Argania</i>
Especie	<i>Argania spinosa</i> L.*

\*Sinónimo: *Argania sideroxylon* Roem & Schult

El argán es un árbol semicaduco, frutal-forestal, con aspecto de un olivo cuyo tamaño varía entre 8 y 10 metros de altura, presenta un tronco de madera muy densa y ramas espinosas (Fig. 2.2).

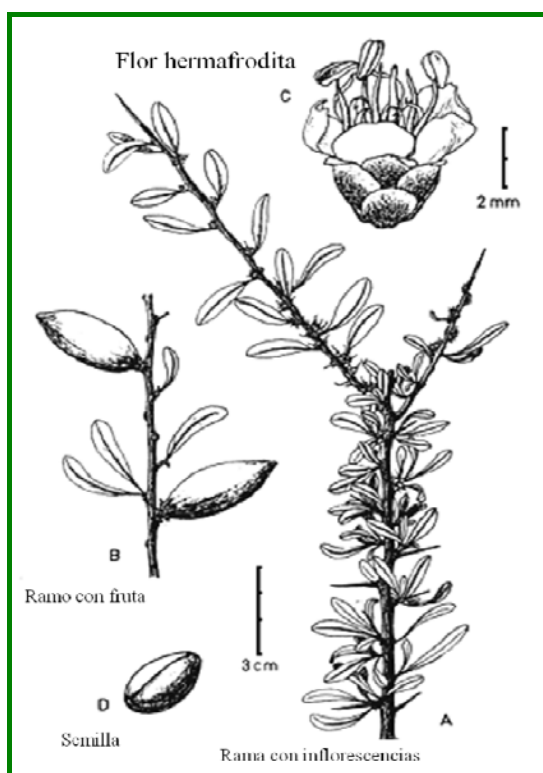


(Mesa redonda sobre problemas de biodiversidad. Caso del argán en el 'Souss', Marruecos, 2009)

**Fig. 2.2.** Árbol característico del argán

Las dos formas más comunes son la del árbol de argán llorón, con algunas o poco espinas, y el argán con copa en forma de cúpula espinosa. Estas dos formas no reflejan, sin embargo, la gran diversidad en la fisionomía del argán, puesto que existen varias estructuras intermedias (Sauvage y Vindt, 1952).

La hoja del argán es pequeña, de 2 a 4 cm de longitud, de forma oval con ápice redondeado, de color verde esmeralda y se encuentra cubierta de pelos. Las flores son pequeñas, con cinco pétalos de color amarillo-verdoso, y florece entre los meses de marzo y abril (Fig. 2.3).



**Fig. 2.3.** Características botánicas del argán (Chadefaud y Emberger, 1960)

El argán da frutos a partir de los 5 años. Su fruto es una drupa de 17 a 30 mm de longitud y de 10 a 17 mm de ancho, con un peso medio de 5 a 20 g. Según la forma y la dimensión, se distinguen seis tipos de frutos: fusiforme, redondo, ovoide, ovoide apiculado, cónico o esférico (Fig. 2.4).



**Fig. 2.4.** Diferentes aspectos del fruto de argán  
(Emberger, 1938)

El fruto presenta un color verdoso antes de la madurez, evolucionando al amarillo o acastañado claro, según los árboles, con puntos rojos. El color oscuro se desarrolla una vez que el fruto se encuentra maduro y seco, después de su caída al suelo, entre los meses de junio a agosto (Chadefaud y Emberger, 1960).

Está constituido por un epicarpio o pulpa, que rodea al endocarpio o cáscara que lleva en su interior de 1 a 3 semillas o almendras oleaginosas (Fig. 2.5).



**Fig. 2.5.** Las diferentes partes del fruto de argán (Emberger, 1938)

De cada 100 kg de fruto maduro, se obtienen 60 kg de fruto seco aproximadamente, lo que comprende 30 kg de pulpa seca y 30 kg de nuez. Estos 30 kg de nuez, proporcionan unos 3 kg de almendras, de los cuales se extrae 1 litro de aceite de argán (M'hirit, 1989). Estimándose una producción anual de aceite próxima a las 32 000 toneladas.

En 1995, se crearon Cooperativas femeninas para la elaboración del aceite de argán, en el marco de la cooperación técnica entre Marruecos y Alemania.

En 1998, los bosques de argán fueron declarados por la UNESCO 'Reserva de la Biosfera', sobre una superficie de 25 687 km<sup>2</sup>, con el fin de preservar los recursos biológicos y los valores culturales, mantener el equilibrio de los ecosistemas y contribuir al desarrollo local y regional.

La pulpa de argán es rica en glúcidos (20%) y pobre en materia grasa (2%), se destina esencialmente a la alimentación del ganado. Su valor energético varía entre 0,80 y 0,85 UF/kg (Fellat-Zarrouk *et al.*, 1987). Su composición química fue estudiada por varios autores (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Composición química de la pulpa del fruto de argán

%	[1]	[2]	[3]
Humedad	20-50	20-21	21-23
Cenizas	4,1	0,2	4,6
Celulosa	12,9	5,7	5,9
Glúcidos reductores	15,7	25-28	12,0
Glúcidos sacarificables	2,8	-	11,5
Componentes nitrogenados	5,9	7,7	6,6
Proteínas	6-8	-	-
Lípidos	6,0	-	5,0

[1]: Fellat-Zarrouk *et al.*, 1987                      [2]: Sandret, 1957                      [3]: Dupin, 1949

El extracto lipídico de la pulpa está constituido de triglicéridos, un 33,3%, 63,4% de látex, y el 3,3% de componentes menores (Fellat-Zarrouk *et al.*, 1987). Los componentes menores son triterpenoides y esteroides (Charrouf, 1991). El latex está constituido por *cis*- y *trans*-poliisopreno (86 y 14%, respectivamente).

El Monfalouti *et al.* (2012), analizaron los compuestos fenólicos totales de la pulpa, con un alto contenido de 75,78 mg/g de aceite.

La cáscara del argán, es un subproducto del descascarillado que se utiliza como combustible para calefacción industrial y doméstica. Recientemente, los compuestos fenólicos de la cáscara fueron estudiados por HPLC (El Monfalouti *et al.*, 2012).

La almendra es el constituyente más importante por su riqueza en aceite, y no representa más del 10% del peso seco del fruto. Aunque el aceite presenta alrededor de la mitad de la semilla, no sobrepasa el 5 % del peso total del fruto seco (Charrouf, 1984).

## **2.2 MÉTODO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE DE ARGÁN**

Actualmente existen tres métodos generales de obtención del aceite de argán:

- Tradicional o artesanal
- Extracción parcialmente mecanizada o semi-industrial
- Extracción por disolventes

La cosecha de los frutos se realiza, generalmente entre junio y septiembre, cuando ya están maduros. Las ramas del árbol presentan largas espinas, lo que dificulta la cosecha directa. Para realizar esta operación, hay tres opciones:

- a) Esperar hasta que los frutos estén suficientemente secos y caigan al suelo
- b) Recolectar los frutos mediante un vareo, con la ayuda de una vara de madera
- c) Aprovechar a que las cabras suban al árbol y coman los frutos. Posteriormente, se purga el estiércol para buscar las nueces, ya despojadas de su pulpa a lo largo del tracto digestivo de las cabras. Esta última opción, se utiliza solamente en el método tradicional y está desapareciendo poco a poco, por razones higiénicas.

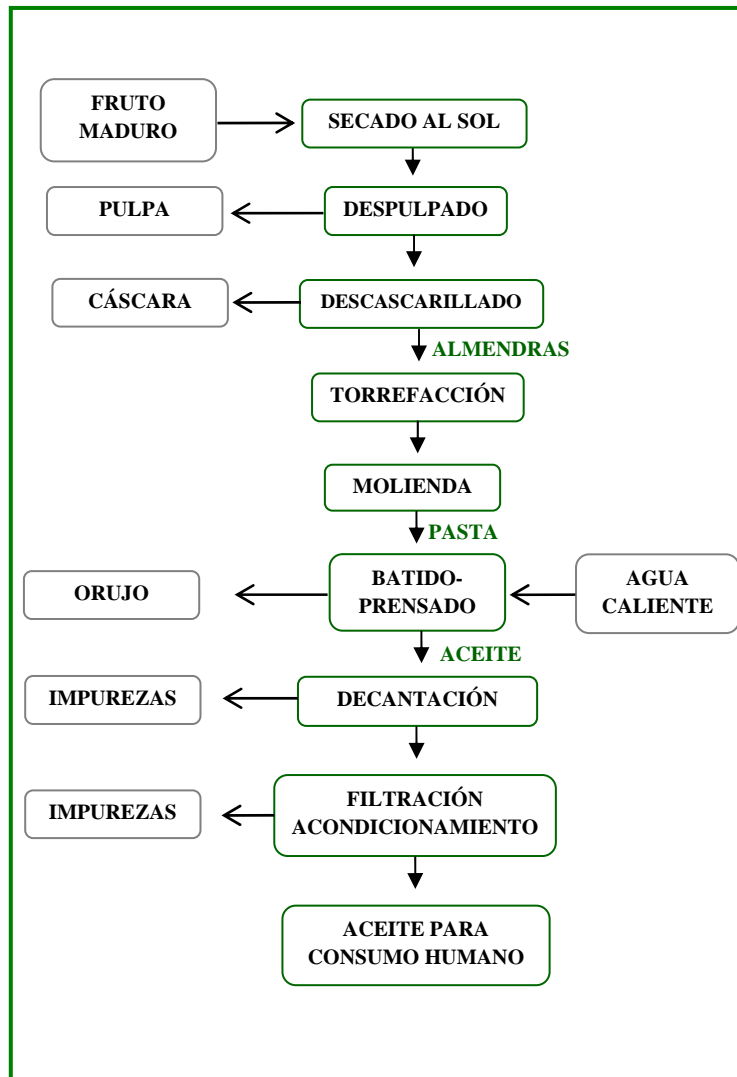
Los frutos recogidos, se dejan secar al sol y su superficie exterior (inicialmente carnosa) se seca, lo que facilita el despulpado.

### **2.2.1 Método tradicional**

Tradicionalmente, la preparación del aceite de argán es un ámbito reservado a las mujeres. Cada una de las etapas de preparación se lleva a cabo según unos conocimientos técnicos ancestrales, cuyo secreto se transmite de generación en generación. Realizando la extracción del aceite con un rendimiento (en base seca) que no sobrepasa el 30% (Charrouf y Guillaume, 1999).

Desde la cosecha del fruto hasta la extracción propiamente dicha del aceite, las distintas etapas de preparación son totalmente manuales (Fig. 2.6).





**Fig. 2.6.** Extracción artesanal del aceite de argán

Primeramente, se procede al despulpado y descascarillado mediante dos piedras (Fig. 2.7a, 2.7b), la separación de la almendra de la cáscara, se realiza al final de la operación. Reservando la pulpa para pienso del ganado y la cáscara para su uso como combustible.





**Fig. 2.7. a)** Despulpado manual



**b)** Descascarillado manual

La etapa de torrefacción de la almendra, se reserva exclusivamente para la preparación del aceite de argán alimentario, pero no para el destinado a uso cosmético. Es la etapa que confiere al aceite de argán comestible un gusto característico, próximo al de avellana, y un color rojizo, debido a su contenido en pigmentos.

En el caso de la técnica tradicional, se hace la torrefacción en un gran plato de barro cocido, sobre un pequeño horno de fuego (Fig. 2.8), utilizando la misma cáscara como combustible.



**Fig. 2.8** Torrefacción tradicional

Después de la torrefacción, las almendras se trituran en un molino manual de piedra para obtener una pasta lisa y marrón que se pasa a un recipiente de cobre (Fig. 2.9).



**Fig. 2.9** Molienda de la almendra

Posteriormente, se mezcla con las manos añadiendo agua caliente, en la operación de batido. En ella, el aceite se separa poco a poco de la pasta,

dejando como residuo una torta constituida por un sólido oleoso llamado 'orujo', que se usa como pienso (Fig. 2.10).



**Fig. 2.10.** Batido manual

Seguidamente, el aceite obtenido se deja decantar separando el volumen clarificado. Finalmente, se filtra sobre un tejido de algodón y se embotella (Fig. 2.11).



**Fig. 2.11.** Decantación del aceite

Según Charrouf (2002), los principales inconvenientes que presenta el método tradicional son:

- ✓ Pérdida económica, pues debido a un bajo rendimiento en la extracción, apenas permite obtener unos 30% de aceite respecto a la almendra seca y limpia, quedando en la torta de orujo entre un 20 y 25% de aceite
- ✓ Trazas metálicas aportadas por la maquinaria y utensilios metálicos utilizados, y que actúan como catalizadores en el proceso de oxidación
- ✓ Baja calidad higiénica y sanitaria en todo el proceso
- ✓ La almendra de argán no se procesa inmediatamente, lo que repercute en las características organolépticas del aceite
- ✓ Mala conservación del aceite, debida a la dificultad de separar totalmente el agua añadida durante el proceso de extracción. Además, al emplear cierta cantidad de agua, el aceite se empobrece notablemente en compuestos fenólicos, favoreciendo el proceso de oxidación
- ✓ La técnica de extracción es muy lenta, necesitando de 8 a 10 horas de trabajo para obtener 1 litro de aceite.

### **2.2.2 Método semi-industrial**

Desde 1995, Cooperativas de mujeres y algunas industrias privadas desarrollaron un procedimiento de extracción algo más técnico (Fig. 2.12). Este método permite alcanzar un rendimiento del 40-45%, y obtener un aceite de mejor calidad sanitaria y analítica, con condiciones más saludables de trabajo para las mujeres.



**Fig. 2.12.** Extracción del aceite de argán por el método semi-industrial

Para separar la pulpa de la nuez, se utiliza un despulpador-clasificador (Fig. 2.13). Sin embargo, el descascarillado sigue siendo manual, con la ayuda de dos piedras, como en el método tradicional (Fig. 2.7b).



**Fig. 2.13.** Despulpador-clasificador

La torrefacción se realiza en un sistema rotatorio discontinuo con calefacción directa, utilizando gas (butano o propano), entre 100 y 110°C durante unos 30 minutos (Fig. 2.14).



**Fig. 2.14.** Tostadora de fuego directo

La extracción del aceite de la almendra tostada, se realiza en una prensa de tornillo sin fin de origen alemán, que es un equipo de extrusión termo-mecánica (Fig. 2.15).





**Fig. 2.15.** Equipo de extrusión termo-mecánica

Este aparato sustituye a la molienda, batido y prensa manual, sin necesidad de añadir agua. La mayoría de los aceites extraídos con este equipo, se obtienen en frío, sin calefacción alguna. Se opera en continuo, obteniendo de forma separada aceite y 'orujo'. El aceite obtenido se filtra sobre un filtro de placas utilizando pasta de celulosa.

Según la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003), todos los envases destinados a la venta directa al consumidor deberán incluir la siguiente información en su etiqueta:

- ✓ Denominación del producto (aceite de argán virgen 'extra', 'fino', 'corriente' o 'lampante')
- ✓ Contenido neto
- ✓ Nombre y dirección del fabricante, envasador, distribuidor, importador, exportador o vendedor
- ✓ País de origen
- ✓ Identificación de los lotes

- ✓ Fecha de consumo preferente
- ✓ Condiciones de almacenamiento

Las ventajas del método de extracción semi-industrial, según Charrouf (2002) son:

- Diminución de la pérdida de aceite en la torta de orujo (7,5%)
- Incremento del rendimiento en aceite, hasta el 40%
- Reducción al 50% del tiempo necesario para la extracción del aceite
- Mejora de la calidad higiénica y sanitaria del proceso de obtención
- Información para el consumidor aportada en el etiquetado sobre el producto que se adquiere

### **2.2.3 Extracción por disolventes**

En el laboratorio, la extracción del aceite de argán, a partir de la almendra triturada y secada, se realiza por el método Soxhlet, utilizando hexano como disolvente, alcanzando un rendimiento entre el 50 y 55% (Charrouf, 1984).

El método industrial se menciona en la literatura (Hatinguais *et al.*, 1983). Consiste en la extracción con un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo o halógeno, con presencia de un antioxidante líofilo (0,02 a 0,1% del peso de la almendra). Este aceite se destina exclusivamente a la cosmetología, ya que carece de sabor y aroma.



#### 2.2.4. Aceite enriquecido

Se obtiene por destilación molecular a partir de aceite de argán virgen (Fabre *et al.*, 1998). Resulta un aceite que presenta un contenido en componentes menores tres veces mayor que el aceite virgen. Está destinado principalmente a la cosmética.

La destilación molecular del aceite de argán, se lleva a cabo a presión muy baja, a la temperatura de 270°C, durante un tiempo muy corto, del orden de un segundo. El rendimiento de la destilación es del 12 al 15% en relación con el aceite utilizado.

Posteriormente, se somete a desodorización por arrastre de vapor a 180°C a vacío, en flujo de nitrógeno para eliminar los ácidos grasos libres pre-concentrados. Siendo el rendimiento de la purificación del orden del 85%.

### 2.3 COMPOSICIÓN FÍSICO-QUÍMICA

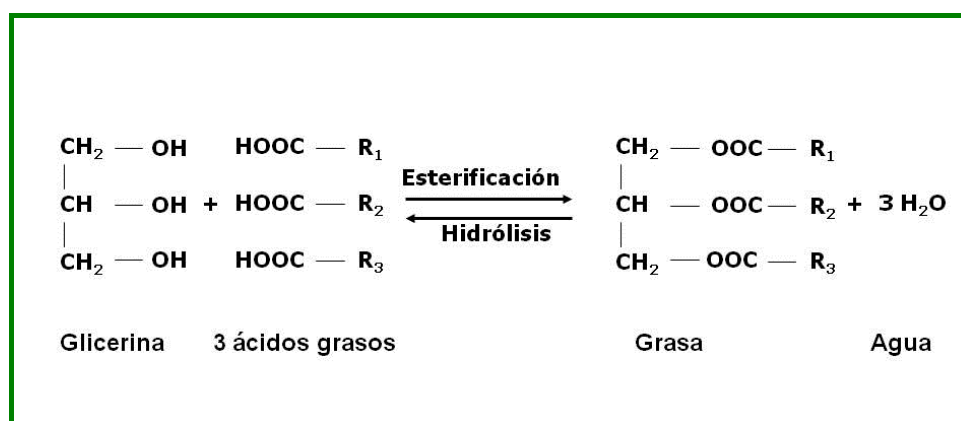
Como para cualquier otro aceite vegetal, los componentes del aceite de argán se dividen en dos categorías:

- Glicéridos (incluyendo 95% de triglicéridos) que representan casi la totalidad del peso del aceite (99% en el total de su peso)
- Componentes menores, presentes en una concentración muy pequeña respecto a la anterior, pero con gran importancia pues añaden valor biológico al aceite e influyen en su conservación. Son principalmente vitaminas liposolubles, hidrocarburos, esteroides, alcoholes triterpénicos, pigmentos y compuestos volátiles con gran repercusión en el flavor del aceite.

El aceite de argán fue objeto de diferentes estudios para determinar sus propiedades y su composición físico-química, comprobando que sus dos fracciones (glicéridos 99% y componentes menores 1%) presentan un cierto interés (Berrada, 1972; Charrouf, 1984; Charrouf y Guillaume, 1999; Khalloufi *et al.*, 2003; Hilali *et al.*, 2005).

### 2.3.1. Glicéridos y ácidos grasos

Los glicéridos son ésteres de glicerol, con una, dos o tres moléculas de ácido graso. Son los principales componentes de las grasas animales y vegetales. Los triglicéridos contienen tres moléculas de ácidos grasos idénticos o diferentes (Fig. 2.16).



**Fig. 2.16.** Esterificación e hidrólisis

En el aceite de argán, la mayoría de los triglicéridos incluyen tres moléculas de ácido oleico 'O,O,O', dos de ácido linoleico 'L,L,O', uno de palmítico, uno de oleico y uno de linoleico 'P,O,L', dos de oleico y uno de linoleico 'O,O,L' o bien una de palmítico y dos de oleico 'P,O,O' (Charrouf, 1984). Diversos análisis por HPLC de los triglicéridos muestran que los ácidos grasos saturados (palmíticos o esteáricos) generalmente sustituyen al glicerol en los extremos Sn-1 y Sn-3, mientras que el ácido linoleico esterifica al segundo alcohol glicérico, Sn-2. El ácido oleico puede ser igualmente encontrado en cualquiera de las tres posiciones (Tabla 2.3).

**Tabla 2.3.** Distribución de los ácidos grasos en las tres posiciones del glicerol (%) en aceite de argán (Maurin *et al.*, 1992)

Ácido graso	Sn-1	Sn-2	Sn-3
Palmítico	54,0	9,4	36,6
Oleico	33,3	39,7	27,0
Linoleico	29,5	40,0	30,5

Los ácidos grasos, son ácidos orgánicos de cadena larga que poseen de 4 a 24 átomos de carbono. Tienen un grupo carboxílico y una cadena hidrocarbonada no polar. Se encuentran unidos de forma covalente en distintos tipos de lípidos.

Los ácidos grasos naturales poseen un número par de átomos de carbono, con una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada con uno o más dobles enlaces.

Según varios autores, los ácidos grasos mayoritarios en el aceite de argán son los ácidos oleico (C18:1) y linoleico (C18:2), juntos constituyen 80% de los ácidos grasos. El aceite de argán tiene un alto contenido en ácido oleico (45%), que resulta bastante elevado respecto a otros aceites de semillas. Es también rico en ácidos grasos poli-insaturados, AGPI (35%), destacando el ácido linoleico, mientras que el linolénico se encuentra presente sólo a nivel de trazas. Los ácidos grasos saturados (AGS), se encuentran en cantidades semejantes a otros aceites vegetales (Farines *et al.*, 1984; Maurin *et al.*, 1992; Charrouf y Guillaume, 1999).

La Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003), da la composición en ácidos grasos del aceite de argán, deduciéndose que es un aceite de tipo 'oleico-linoleico'.

Como se recoge en la Tabla 2.4, el aceite de argán presenta un porcentaje relativamente alto en ácido linoleico (C18:2), ácido graso esencial lo que le confiere, a dicho aceite, un valor dietético importante.

**Tabla 2.4.** Composición en ácidos grasos del aceite de argán (IMANOR, 2003)

Ácido graso	% m/m de los esteres metílicos
C 14 : 0	≤0,2
C 16 : 0	11,5-15,0
C 16 : 1	≤0,2
C 17 : 0	Trazas
C 18 : 0	4,3-7,2
C 18 : 1	43,0-49,1
C 18 : 2	29,3-36,0
C 18 : 3	≤0,3
C 20 : 0	≤0,5
C 20 : 1	≤0,5
C 22 : 0	≤0,2

De hecho, esta composición en ácidos grasos, unida a ciertos componentes menores, confiere al aceite de argán propiedades beneficiosas para la salud humana. Su consumo asegura un aporte apropiado en AGPI esenciales, mejorando así el perfil lipídico asociado a patologías relacionadas con el daño oxidativo, como las enfermedades cardiovasculares y la diabetes (Charrouf y Guillaume, 1999; Khalloufi *et al.*, 2003; Hilali *et al.*, 2005).

### 2.3.2. Componentes menores

Los componentes menores del aceite de argán, representan una pequeña fracción que no sobrepasa el 1,1% del total. Está compuesta principalmente por esteroides (20%), alcoholes triterpénicos (20%), tocoferoles (8%), carotenoides (37%) y xantofilas (5%) (Farines *et al.*, 1984; Berrada, 1972).

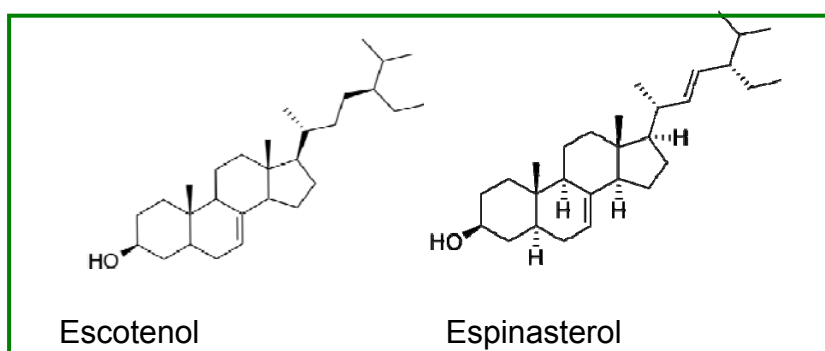
Estas sustancias, por su carácter antioxidante, son de gran interés nutricional, y son responsables, en gran medida, de la estabilidad del aceite y de sus características organolépticas.

Los componentes minoritarios de los aceites vegetales se pierden durante los procesos de refinado, lo que no ocurre en el aceite de argán, pues aun siendo un aceite de semilla, no se somete a este proceso.

#### 2.3.2.1. Esteroides

Se trata de moléculas liposolubles, complejas, con cuatro anillos condensados en forma libre o esterificada con un ácido graso. Los principales esteroides en aceites vegetales son fitoesteroides.

El contenido total de esteroides en el aceite de argán representa el 20% de la fracción de los componentes menores (Farines *et al.*, 1981; Khalloufi *et al.*, 2003; Matthäus *et al.*, 2010). Se han encontrado cuatro esteroides relevantes; los dos mayoritarios son el espinasterol y el escotenol (Fig. 2.17), con 44 y 48% respectivamente del total de esteroides, el último con propiedades anticancerígenas (Farines *et al.*, 1981; Drissi *et al.*, 2006). Los dos minoritarios (estigmasta-8,22-dien-3 $\beta$ -ol y estigmasta-7,24-28-dien-3 $\beta$ ) han sido aislados en una proporción de 4% del total de esteroides (Tabla 2.5). Es interesante destacar que el  $\Delta$ -5-esterol, generalmente presente en aceites de semilla, no se encuentra en el aceite de argán (Charrouf y Guillaume, 1999).



**Fig. 2.17.** Estructura de los principales esteroides presentes en aceite de argán (Charrouf y Guillaume, 1999)

**Tabla 2.5.** Contenido en los principales esteroides del aceite de argán

Esteroides	% de esteroides totales <sup>[1]</sup>	mg/100 g aceite* <sup>[2]</sup>
Escotenol	44-49	142±11
Espinasterol	34-44	115±7
Δ-7-avenasterol	4-7	Nd
Estigmasta-8-22-dien-3β-ol	3,2-5,7	9±1
Campesterol	≤0,4	Nd
Colesterol	≤0,4	Nd
<b>Total (mg/100 g aceite)</b>	<b>≤220</b>	<b>295±20</b>

\*Análisis por GC-MS

[1]: IMANOR, 2003

Nd: no detectado

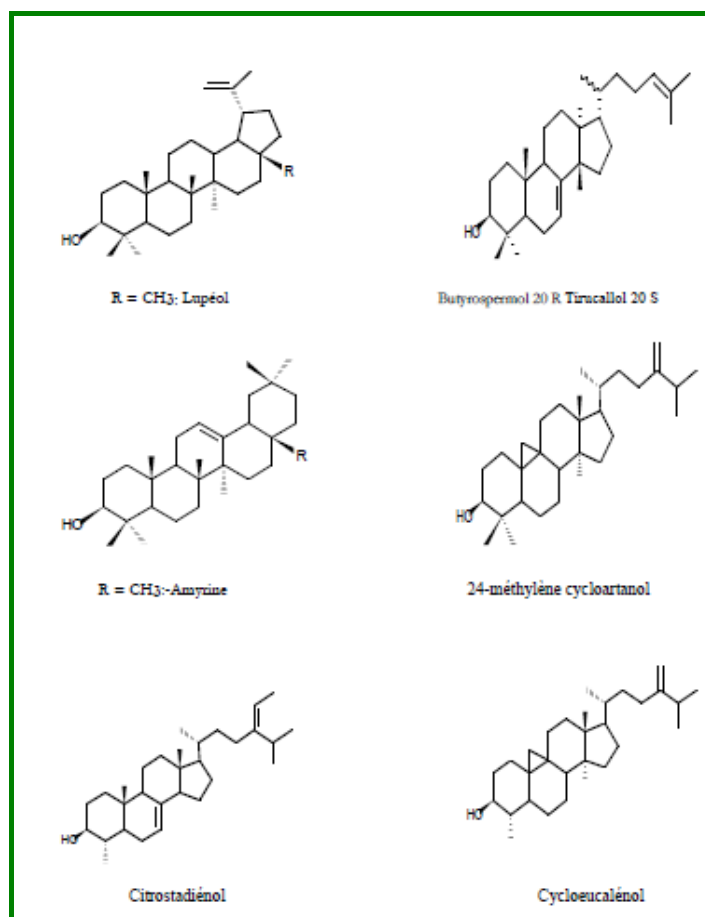
[2]: Khalloufi *et al.*, 2003

### 2.3.2.2. Alcoholes triterpénicos

Son un grupo complejo de compuestos, que constan principalmente de cinco anillos condensados de ciclohexano con 30 átomos de carbono. Se separan de los esteroides por cromatografía.

El contenido en alcoholes triterpénicos del aceite de argán es de 130 a 180 mg/100 g de aceite. Se han aislado diversos alcoholes (Fig. 2.18). Los tres mayoritarios son butirospermol (18,1%), tirucalol (27,9%), y β-amirina (27,3%).

Otros minoritarios son lupeol (7,1%), 24-metileno-cicloartenol (4,5%), citrostadienol (3,9%), y cicloeucalenol (menos de 5%) (Farines *et al.*, 1984).



**Fig. 2.18.** Alcoholes triterpénicos del aceite de argán (Farines *et al.*, 1984)

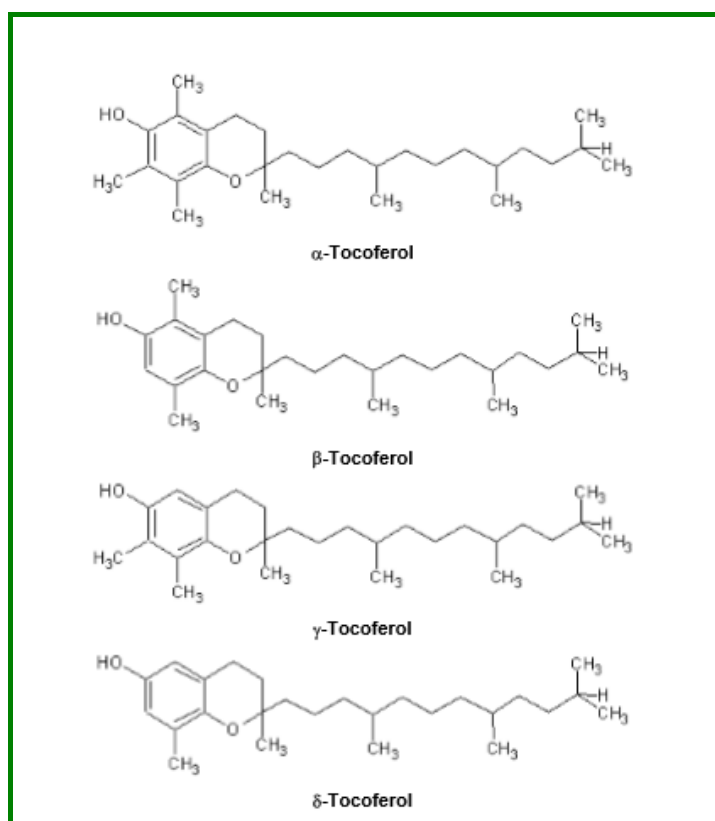
Las principales funciones biológicas de los alcoholes triterpénicos son cicatrizante, protección de la piel, antiinflamatoria y antiséptica (Khalloufi *et al.*, 2003).

### 2.3.2.3. Tocoferoles

Son compuestos responsables de la actividad de la vitamina E, constituyen un grupo de cuatro especies naturales de tocoferoles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) y cuatro tocotrienoles.

Tocoferoles y tocotrienoles constan de un grupo cromano con dos anillos, uno fenólico y otro heterocíclico, y una cadena lateral de 16 átomos de carbono, con tres esqueletos de isopreno. Los cuatro tocoferoles, se diferencian en el número de sustituyentes metilo y en el patrón de sustitución en el anillo bencénico (Fig.2.19).

Son compuestos muy apolares que se localizan en la fase lipídica de los alimentos; se consideran esenciales, pues el organismo no puede sintetizarlos.



**Fig. 2.19.** Estructura química de los tocoferoles



Diversos estudios han demostrado propiedades importantes para la salud humana del  $\gamma$ -tocoferol, no compartidas por  $\alpha$ -tocoferol. Las cualidades que diferencian a ambas formas, son resultado de su distinta reactividad química, metabolismo y actividad biológica (Hilali *et al.*, 2005; Drissi *et al.*, 2006; Matthäus *et al.*, 2010).

Investigaciones sobre humanos y animales, indicaron que la concentración plasmática de  $\gamma$ -tocoferol está inversamente relacionada con la incidencia de enfermedades cardiovasculares y cáncer (Khalloufi, 2003; Adlouni, 2007; Bennani, 2007).

La Norma NM 08.5.090 (IMANOR, 2003) muestra la composición en tocoferoles del aceite de argán, en % de los tocoferoles totales. Pudiéndose comparar con la del aceite de oliva virgen como se recoge en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Composición en tocoferoles del aceite de argán y del aceite de oliva virgen

Tocoferol (%)	Aceite de argán <sup>[1]</sup>	Aceite de oliva virgen <sup>[2]</sup>
$\alpha$ -tocoferol	2,4-6,5	87,2-89,8
$\beta$ -tocoferol	0,1-0,3	2,4-3,5
$\gamma$ -tocoferol	81,0-92,0	7,8-9,3
$\delta$ -tocoferol	6,2-12,8	0
Tocoferoles totales (mg/100 g aceite)	60-90	20,1-24,6

[1]: IMANOR, 2003

[2]: Pacheco *et al.*, 1999

De la tabla 2.6, se deduce que el tocoferol mayoritario en el aceite de argán es  $\gamma$ -tocoferol (del 81,0 al 92,0%) contrariamente a lo que ocurre en aceite de oliva, donde  $\alpha$ -tocoferol representa entre el 87 y 90% de los

tocoferoles (Pacheco *et al.*, 1999). Por otra parte, cabe señalar que el aceite de argán es dos veces más rico en tocoferoles totales que el aceite de oliva.

#### 2.3.2.4. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos, son un conjunto heterogéneo de moléculas que comparten la característica de poseer, en su estructura, varios grupos bencénicos sustituidos por grupos hidroxilo. Son compuestos esenciales, dado que el organismo no puede sintetizarlos. Tienen propiedades antioxidantes, actuando como anti-radicales libres (Khalloufi, 2003; Khalloufi *et al.*, 2003).

El contenido total en polifenoles del aceite de oliva virgen es alrededor de 793 mg/kg, mientras que en el aceite de argán virgen no sobrepasa 5 mg/kg (Khalloufi *et al.*, 2003). Sin embargo, el aceite de argán contiene una cantidad importante en ácido ferúlico (3,47 mg/kg) y otro derivado fenólico, el ácido siríngico, con una concentración de 68 µg/kg. Este último compuesto antioxidante, protege contra la oxidación de las LDL, lipoproteína de baja densidad o 'Low Density Lipoprotein' (Khalloufi, 2003).

La Norma Marroquí (IMANOR, 2003) incluye algunos criterios distintivos del aceite de argán (Tabla 2.7).

**Tabla 2.7.** Criterios distintivos del aceite de argán (IMANOR, 2003)

Densidad a 20°C	0,906-0,919
Índice de refracción a 20°C	1,463-1,472
Índice de saponificación	189,0-199,1
Índice de yodo	91,0-110,0
Componentes menores	≤1,1%

## 2.4 PROCESO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE DE ARGÁN

Las diferentes etapas del proceso de obtención del aceite de argán, torrefacción de la almendra, extracción del aceite por método artesanal o semi-industrial, pueden influir tanto sobre la materia prima como sobre las características del aceite alimentario.

### 2.4.1. Efecto del proceso de extracción

La extracción semi-industrial, en comparación con el método artesanal, permite un mejor rendimiento en aceite, aproximadamente el 45% frente al 30%. Además, no se queda más de 7,5% de aceite en el orujo, en lugar de 25% que permanece con el método tradicional (Charrouf y Guillaume, 1999; Charrouf, 2002).

El proceso de extracción, tradicional o semi-industrial, influye sobre los parámetros de calidad (acidez, índice de peróxidos, absorbancia al UV). En este sentido, siguen siendo más altos en el aceite obtenido por método artesanal. Sin embargo, el método de extracción del aceite de argán no influye sobre la composición en ácidos grasos o en esteroides (Hilali *et al.*, 2005; Cayuela *et al.*, 2008).

El aceite obtenido por el método semi-industrial, tiene mejor estabilidad oxidativa que lo extraído por técnica artesanal, con un periodo de inducción, por el método Rancimat (en horas), más largo (Charrouf y Guillaume, 1999; Cayuela *et al.*, 2008; Marfil *et al.*, 2011).

El método parcialmente mecanizado, permite preservar la composición química del aceite, puesto que no se añade agua en el sistema de extrusión termo-mecánica. En los aceites artesanales, el uso de agua durante la extracción, reduce el efecto de los antioxidantes. Por lo tanto, el proceso de

extracción influye sobre el contenido en componentes menores hidrosolubles, como son los compuestos fenólicos (Matthäus *et al.*, 2010).

En definitiva, el método parcialmente mecanizado permite obtener un aceite más estable, de alta calidad comercial y sensorial (Gharby *et al.*, 2010).

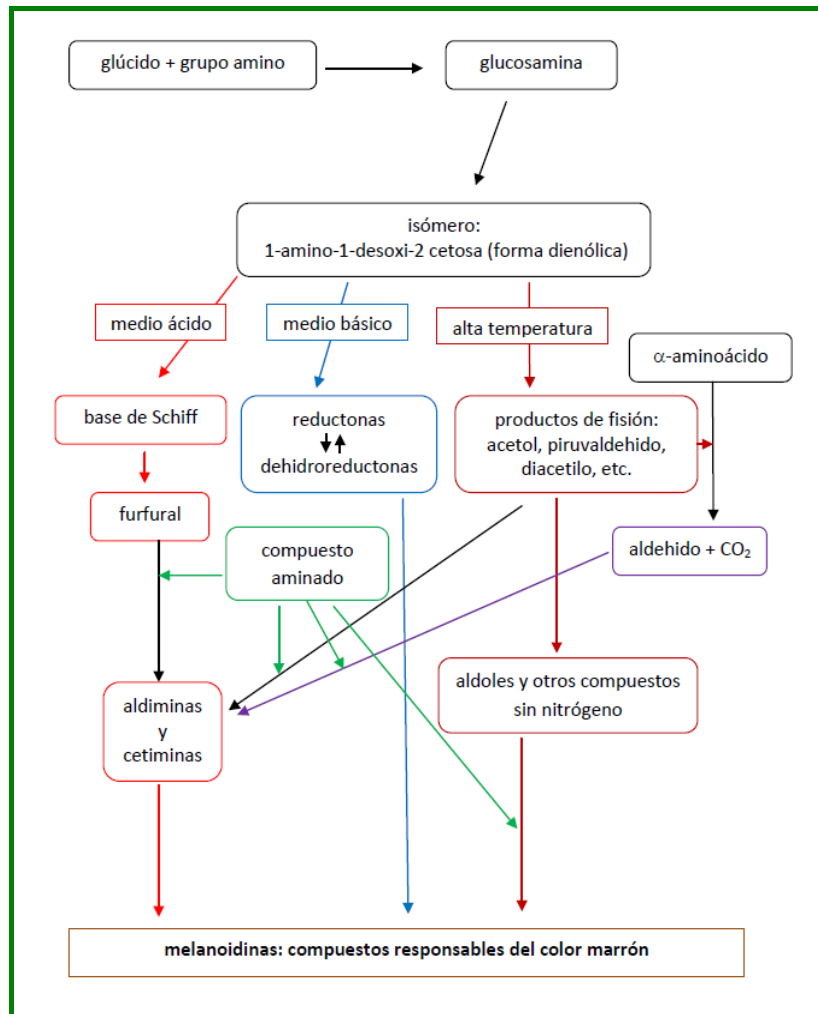
#### **2.4.2. Influencia de la torrefacción**

El objetivo principal de la torrefacción, en la elaboración de los alimentos, es mejorar la calidad, extender la duración de vida del producto y aumentar la eficacia de etapas subsiguientes en el proceso (Chung *et al.*, 2011).

La torrefacción es la operación clave para la extracción del aceite de argán alimentario, pues permite desprender olores y sabores típicos del producto y favorecer el desarrollo de su color rojizo. Además, destruye los microorganismos no deseables, inactivando, al mismo tiempo, las enzimas que fomentan el deterioro del producto durante su almacenamiento. Asimismo, la torrefacción aumenta la fluidez del aceite obtenido de semillas tostadas (Karleskind, 1992).

Este tratamiento térmico cataliza la reacción entre azúcares y ácidos aminos, conocida como reacción de Maillard, resultando el desarrollo de compuestos del tipo melanoidinas, responsables de la coloración final oscura del producto (Machiels e Istasse, 2002).

La reacción de Maillard u oscurecimiento no enzimático, es el resultado de reacciones originadas por las condensaciones entre compuestos carbonílicos (azúcares reductores) y aminos (aminoácidos, péptidos o proteínas). Es un conjunto complejo de reacciones químicas, aportado en 1912 por Louis-Camille Maillard, durante las que se generan productos responsables del sabor y del olor, así como la aparición de pigmentos llamados melanoidinas (Fig. 2.20).



**Fig. 2.20.** Esquema de reacciones que constituyen la reacción de Maillard (Machiels e Istasse, 2002)

El tiempo y la temperatura, son los principales factores controlados durante la torrefacción, y desempeñan un papel primordial en el desarrollo de la calidad sensorial del aceite de argán (Matthäus *et al.*, 2010).

En la bibliografía, distintos grupos de investigación han estudiado el efecto de la torrefacción sobre la composición, la calidad y los cambios oxidativos del aceite extraído de semillas tostadas, como son: sésamo (Yen, 1990; Yoshida, 1994; Yoshida y Takagi, 1997), avellana (Ozdemir y Devres, 2000), castaña (Künsch *et al.*, 2001), germen de arroz (Kim *et al.*, 2002), cártamo (Lee *et al.*, 2004), albaricoque (Durmaz y Alpaslan, 2007; Durmaz y

Gökmen, 2010), pistacho (Durmaz y Gökmen, 2011), maíz (Chung *et al.*, 2011), calabaza (Vujasinovic *et al.*, 2012), perilla (Zhao *et al.*, 2012), o nuez (Vaidya y, Eun, 2013).

#### 2.4.2.1. Características de la almendra

El tratamiento térmico que supone la torrefacción, permite ajustar la humedad de la almendra, parámetro importante para el rendimiento en aceite de argán alimentario y la calidad del mismo. Además, aumenta la plasticidad de las semillas, rompe las paredes de células grasas y da como resultado la coagulación de la fracción proteica (Karleskind, 1992).

Varios investigadores describieron los cambios físicos que ocurren en semillas sometidas a la torrefacción (Yoshida y Takagi, 1997; Künsch *et al.*, 2001; Matthäus *et al.*, 2010; Chung *et al.*, 2011).

Así, se indica que, debido a la reacción de Maillard, el color de la semilla cambia durante el tratamiento térmico, oscureciéndose con la intensidad de torrefacción (Ozdemir y Devres, 2000).

Además, la densidad aparente de la semilla de maíz o del grano de café, es significativamente afectada por el tratamiento térmico, disminuyendo con el aumento de la temperatura y del tiempo de torrefacción (Pittia *et al.*, 2001; Chung *et al.*, 2011). Este cambio puede ser debido al aumento del volumen, al desarrollo de poros internos, la pérdida de humedad y a la estructura celular de la semilla (Yoshida y Takagi, 1997; Durmaz y Gökmen, 2011).

Por otra parte, cuando las semillas de sésamo o de maíz se tuestan a diferentes temperaturas, más largo es el tiempo de torrefacción y más peso pierden al final del proceso. Esta pérdida de peso puede repercutirse sobre las sustancias volátiles totales, pero se considera principalmente como pérdida de la humedad (Yoshida y Takagi, 1997; Chung *et al.*, 2011).

#### 2.4.2.2. Calidad físico-química y sensorial del aceite

El proceso de elaboración del aceite de argán, influye sobre la calidad comercial, la composición, la estabilidad, el color y el sabor del mismo (Harhar *et al.*, 2011).

El tratamiento térmico de las semillas de argán, impacta significativamente sobre la acidez, el índice de peróxidos y los coeficientes de extinción ( $K_{270}$ ,  $K_{232}$ ). Además, los valores son más altos en los aceites obtenidos de semillas tostadas que de almendras sin tostar (Gharby *et al.*, 2010; Marfil *et al.*, 2011).

Los valores altos del  $K_{232}$  sugieren que cantidades moderadamente altas, de componentes de primera oxidación, se forman durante una torrefacción prolongada.

La influencia de la torrefacción sobre la conservación del aceite de argán es importante pues podría promover la formación de numerosos componentes de oxidación, disminuir rápidamente el nivel de moléculas antioxidantes, y favorecer la formación de mal sabor (Cayuela *et al.*, 2008; Matthäus *et al.*, 2010). Esto pone de manifiesto la necesidad de optimizar temperatura y tiempo de torrefacción. (Harhar *et al.*, 2011; Marfil *et al.*, 2011).

Del mismo modo, el proceso de torrefacción de la semilla produce un aumento en los componentes de primera y secundaria oxidación en aceite de calabaza (Vujasinovic *et al.*, 2012).

El tratamiento de las almendras, tiene también una influencia significativa sobre la calidad sensorial del aceite de argán (Matthäus *et al.*, 2010). Aceite preparado a partir de almendras tostadas a 110°C, durante un tiempo de torrefacción superior a 30 min, presenta un sabor a quemado muy desagradable (Harhar *et al.*, 2011).

Iguals resultados fueron obtenidos para el aceite de sésamo. Así, cuando la temperatura de torrefacción de las semillas aumenta, el color típico marrón oscuro se desarrolla en el aceite de sésamo con un olor a quemado característico. Por lo tanto, la calidad de los aceites de sésamo obtenidos a partir de semillas tostadas depende significativamente del tiempo y de la temperatura de torrefacción (Yoshida, 1994).

#### 2.4.2.3. Composición y estabilidad oxidativa

La torrefacción de la almendra de argán a 110°C y a diferentes tiempos (15, 30 y 45 min), no influye sobre la composición en ácidos grasos y esteroides de los aceites extraídos (Harhar *et al.*, 2011). Resultados similares fueron obtenidos para el aceite de sésamo (Yoshida y Takagi, 1997), germen de arroz (Kim *et al.*, 2002), cártamo (Lee *et al.*, 2004), y pistacho (Durmaz y Gökmen, 2011).

Sin embargo, el contenido en compuestos fenólicos totales del aceite de argán, aumenta con la intensidad de la torrefacción (tiempo y temperatura) de la almendra. De hecho, este tratamiento térmico tiene una gran influencia sobre la presencia de los polifenoles, facilitando su transferencia en el aceite. No obstante, parece que la mayoría de ellos permanece en el orujo, pues presenta un contenido 37 veces mayor que el del aceite alimentario, hecho relacionado con la hidrosolubilidad de los compuestos fenólicos (Rojas *et al.*, 2005).

Matthäus (2008) ha llegado a una conclusión similar, mediante el estudio de la producción de aceite de semilla de uva virgen. Indicando que la cantidad principal de los componentes fenólicos, interesantes nutricionalmente, lamentablemente se queda en el orujo, hecho debido a su solubilidad limitada en los aceites.

Del mismo modo, el tratamiento térmico de la semilla de pistacho o de calabaza molida, contribuye a la transferencia de los compuestos fenólicos en el aceite; aunque sean deseables en aceites comestibles, sólo una pequeña



cantidad de ellos se transfiere al aceite (Durmaz y Gökmen, 2011; Vujasinovic *et al.*, 2012).

Los niveles de compuestos fenólicos totales en el aceite obtenido de semillas de albaricoque tostadas, son más importantes a medida que la temperatura y el tiempo de torrefacción aumentan. Ello también puede estar relacionado con el desarrollo de productos de la reacción de Maillard durante la torrefacción, compuestos que tienen una estructura de tipo fenólico, que se determinan además de otros compuestos fenólicos de origen natural (Durmaz y Alpaslan, 2007).

Por su parte, Chung *et al.* (2011) indican que, la elevación del nivel de compuestos fenólicos totales y del índice de pardeamiento de las semillas de maíz, se observa mediante el aumento de la temperatura y tiempo de torrefacción.

Harhar *et al.* (2011), consideran que un tiempo de torrefacción de la almendra de argán prolongado, no influye sobre el contenido en tocoferoles del aceite extraído.

Sin embargo, Durmaz *et al.* (2010), indican que los niveles de tocoferoles son significativamente afectados por la torrefacción de la semilla de albaricoque. En comparación con las semillas no tostadas, observaron una reducción significativa del contenido en  $\gamma$ -tocoferol en los aceites extraídos de semillas tostadas.

Del mismo modo, se ha observado una disminución del contenido en tocoferoles de aceites extraídos de semilla de pistacho o de sésamo tostado a diferentes temperaturas y tiempos (Yoshida *et al.*, 1995; Durmaz y Gökmen, 2011).

Esto puede ser interpretado como un efecto de la degradación térmica de los tocoferoles, inducida por la torrefacción de la semilla, lo que está de

acuerdo con la sensibilidad térmica de estos compuestos, descrita en sistemas modelo (Barrera-Arellano *et al.*, 1999).

Contradictoriamente, se ha notado un incremento del contenido en tocoferoles en aceites obtenidos de semilla de cártamo tostada, hecho debido al daño de la membrana celular que facilita la extracción de los tocoferoles (Lee *et al.*, 2004). De igual modo, Yen (1990), ha notado un nivel alto de tocoferoles, en los aceites de sésamo obtenidos de semilla tostada por calentamiento en horno eléctrico, a temperaturas de torrefacción superior a 200°C. Asimismo, Lane *et al.* (1997) indicaron que el tratamiento térmico de la semilla por convección, induce un aumento del nivel de tocoferoles en el aceite de salvado de arroz. Un fenómeno similar ocurre con el contenido de  $\alpha$ -tocoferol, en el aceite de germen de arroz, al aumentar la temperatura y el tiempo de torrefacción. Pudiendo ser debido a que los enlaces que unen  $\alpha$  o  $\gamma$ -tocoferol con fosfato o fosfolípido, se rompen durante la torrefacción (Kim *et al.*, 2002).

Moreau *et al.* (1999) surgieron el mismo argumento para el aumento del nivel de  $\gamma$ -tocoferol en el aceite extraído de la fibra de maíz, inducido por el calor; una cantidad significativa de  $\gamma$ -tocoferol está ligada a proteínas o acoplada a fosfolípidos, y el calor rompe estos enlaces. Por lo tanto, sus resultados indican que los cambios del contenido en tocoferoles en los aceites, dependen del tiempo y temperatura de torrefacción.

Por otra parte, la adición de lecitina al aceite de oliva virgen, aumenta ligeramente el nivel de tocoferoles totales. Estos cambios son favorables para la actividad antioxidante de los aceites de oliva vírgenes enriquecidos con lecitina, pues el  $\gamma$ -tocoferol es un antioxidante más eficiente que el  $\alpha$ -tocoferol (Koprivnjak *et al.*, 2008).

Por otro lado, se estima que los niveles de fosfolípidos en aceite de perilla son altamente relacionados con una mayor estabilidad de los tocoferoles (Kashima *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 2010). De hecho, se ha notado que los aceites vegetales, obtenidos de semillas tostadas, contienen una cantidad

significativamente mayor de fosfolípidos que se encuentran en sinergia con los tocoferoles (Judde *et al.*, 2003).

Harhar *et al.* (2011) observaron que el contenido en fósforo/fosfolípidos de los aceites de argán, elaborados a partir de semilla tostada a 110°C, durante 15, 30 o 45 minutos, era de 118, 166 y 172 ppm, respectivamente, mientras que lo del aceite preparado a partir de almendra sin tostar no sobrepasa 24 ppm.

Según varios autores, el contenido en fósforo/fosfolípidos de los aceites vegetales, aumenta de forma significativa con la temperatura cuando se tuestan las semillas oleaginosas (Veldsink *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2002; Judde *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004). En este sentido, Clark y Snyder (1991) surgieron, que el aumento del fósforo extraído, a mayores temperaturas de tratamiento térmico previo, podría ser debido a la mejor solubilidad de los fosfolípidos en el aceite crudo de soja caliente.

Cabe señalar que los fosfolípidos son elementos de estructura integral de todo tipo de membranas y son esenciales para los organismos vivos, y su presencia aumenta el valor bioactivo del aceite obtenido de semillas tostadas (Postle, 2009).

El contenido en fósforo aumenta porque las células de la semilla se dañan durante la torrefacción, y los fosfolípidos se extraen en el aceite. Hay que indicar que la extractibilidad de los fosfolípidos se debe a la porosidad de las semillas tostadas y a la disminución de la viscosidad de su aceite (Kashima *et al.*, 1991). Sin embargo, los contenidos en fósforo disminuyen con un tiempo de torrefacción largo, a causa de la degradación de dichos fosfolípidos (Zhao *et al.*, 2012).

El tratamiento térmico de las semillas de argán tiene una gran influencia, no sólo sobre la calidad y la composición del aceite, sino también sobre el estado oxidativo del mismo (Matthäus *et al.*, 2010; Marfil *et al.*, 2011).

Existiendo diferencias altamente significativas en la estabilidad oxidativa de los aceites de argán, extraídos de almendra tostada y sin tostar. Los valores del periodo de inducción, en el método Rancimat, varían entre 24,7 y 39,3 horas para los aceites elaborados a partir de semilla tostada y de 15,0 a 32,1 horas para los obtenidos de almendra sin tostar (Gharby *et al.*, 2010).

Según Harhar *et al.* (2011), el aceite de argán cosmético, preparado a partir de semillas sin tostar, tiene un periodo de inducción, por método Rancimat, de 18 horas. Los aceites alimentarios elaborados a partir de almendras tostadas tienen un periodo de inducción más largo, entre 29 horas (a 15 min de torrefacción) y 38 horas (a 30 minutos). Sin embargo, el aceite de argán preparado a partir de semillas tostadas durante 45 minutos, presenta un periodo más corto: 31 horas (Harhar *et al.*, 2011).

El aumento de la estabilidad oxidativa del aceite extraído de nueces y semillas tostadas, es una combinación de varios factores inducidos por el proceso de torrefacción, que mejora el rendimiento de extracción de los antioxidantes naturales como son tocoferoles y compuestos fenólicos (Durmaz *et al.*, 2010). Esa mejora, se verificó en diferentes aceites: sésamo (Yen *et al.*, 1989; Yoshida *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 2010), albaricoque (Durmaz *et al.*, 2010), pistacho (Durmaz y Gökmen, 2011), y avellana (Vaidya y Eun, 2013).

El efecto neto de la torrefacción sobre la capacidad antioxidante total de las nueces y semillas, depende, sin embargo, de un equilibrio entre la degradación térmica de los antioxidantes de origen natural (tocoferoles y compuestos fenólicos) y la formación de nuevos antioxidantes durante la reacción de Maillard (Durmaz y Alpaslan, 2007; Marfil *et al.*, 2011).

Efectivamente, la torrefacción promueve la formación de compuestos potencialmente beneficiosos que tienen propiedades antioxidantes (Durmaz *et al.*, 2010). Así, la mejor estabilidad del aceite de argán, preparado a partir de semillas tostadas, podría explicarse también por la formación de productos de la reacción de Maillard (PRM) durante la etapa de torrefacción. El aumento del

contenido de estos componentes, mejora sustancialmente la composición química del aceite.

La actividad antioxidante de los PRM ha sido investigada, en términos de composición química de la mezcla reactiva, de las características de los procesos tecnológicos (temperatura y tiempo de calentamiento), de la composición química de las materias primas y del contenido variable en PRM de los alimentos (Amarowicz, 2009). Los PRM, melanoidinas y melanoproteínas, son bien conocidos como potentes antioxidantes naturales que contribuyen a la alta estabilidad oxidativa del aceite (Durmaz *et al.*, 2010; Durmaz y Gökmen, 2011).

Según Eichner (1980), temperaturas por encima de 100°C, son suficientes para la formación de los PRM. Existiendo formación de compuestos, derivados de la reacción de Maillard, durante la torrefacción de las semillas de argán; estos compuestos, poseen propiedades de conservación y protegen el aceite comestible contra la oxidación, dándole una mejor estabilidad durante el almacenamiento que el aceite cosmético (Cayuela *et al.*, 2008; Matthäus *et al.*, 2010; Harhar *et al.*, 2011; Marfil *et al.*, 2011).

Del mismo modo, durante el proceso de torrefacción de la semilla de calabaza, aparte de los fosfolípidos, tocoferoles y compuestos fenólicos, los productos de la reacción de Maillard contribuyen también a la buena estabilidad oxidativa de los aceites obtenidos de dicha semilla, lo que se traduce en un aumento significativo del periodo de inducción (Vujasinovic *et al.*, 2012).

La mayor estabilidad antioxidante del aceite de cártamo o de pistacho, preparado a partir de semillas tostadas a temperaturas elevadas, se debe a productos de reacción no enzimáticos formados durante el proceso de torrefacción (Lee *et al.*, 2004; Durmaz y Gökmen, 2011).

Por otra parte, se estima que los productos de la reacción de Maillard, que ayudan a la actividad antioxidante, producen el color marrón del aceite (Husain

*et al.*, 1986; Lee *et al.*, 2004). En este sentido, el color de los productos alimentarios es uno de los parámetros que se utiliza para el control del proceso de torrefacción, debido a que los pigmentos marrones aumentan a medida que el pardeamiento y las reacciones de caramelización progresan (Kahyaoglu y Kaya, 2006); el aumento del tiempo de torrefacción o de la temperatura induce la formación de sustancias de pardeamiento no enzimático en los aceites comestibles (Yoshida, 1994; Kim *et al.*, 2002).

Concretamente, la evolución del color en el aceite está influenciada por la intensidad del tueste. De tal modo que, con un aumento del tiempo de torrefacción y de la temperatura, se desarrollan sustancias de pardeamiento, lo que provoca un aumento significativo de la absorbancia a 420 nm (Kim *et al.*, 2002; Chung *et al.*, 2011). Así pues, el color del aceite de argán cambia de los colores oro (absorbancia: 0,61) antes de la torrefacción a 110°C, al cobre (absorbancia: 0,92), y luego a marrón (absorbancia: 1,15), después de 15 y 30 min de torrefacción, respectivamente. Después de 45 minutos de tratamiento, el color del aceite de argán se vuelve a marrón oscuro (absorbancia: 1,39) (Harhar *et al.*, 2011).

De la misma manera, el color del aceite de cártamo, cambia gradualmente del amarillo claro (absorbancia: 0,093) antes de torrefactar las semillas, a marrón (absorbancia: 0,202 y 0,239) a las temperaturas de torrefacción de 140 y 160°C, respectivamente, y finalmente a marrón oscuro (absorbancia: 0,332) a 180°C. Concluyendo que la formación del color en el aceite, está influenciada por la temperatura de torrefacción (Lee *et al.*, 2004).

Con la misma tendencia, la temperatura de torrefacción de semillas, tales como sésamo, germen de arroz, sésamo o perilla, provoca un cambio significativo del color de los aceites extraídos (Yen, 1990; Kim *et al.*, 2002; Kahyaoglu y Kaya, 2006; Wang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2012).

En resumen, el color es un indicador importante de la calidad de las semillas tostadas, ya sea avellana, grano de café, sésamo o almendra de argán, y se puede utilizar como un indicador del control de la calidad durante el

proceso de torrefacción (Ozdemir y Devres, 2000; Pittia *et al.*, 2001; Kahyaoglu y Kaya, 2006; Harhar *et al.*, 2011); pudiéndose apreciar el desarrollo del color mediante la absorbancia a 420 nm (Kahyaoglu y Kaya, 2006). El índice de pardeamiento o desarrollo del color, se considera, generalmente, como una medida indirecta del contenido en pigmentos producidos a partir de reacciones de obscurecimiento (Durmaz y Gökmen, 2010).

Como pigmentos naturales, con propiedades antioxidantes, los carotenoides son uno de los compuestos liposolubles que existen de forma natural en las semillas y los frutos secos. El color amarillo de los aceites comestibles, esta generalmente debido a los carotenoides. Desafortunadamente, se degradan fácilmente durante la torrefacción de las nueces y semillas (Durmaz y Gökmen, 2010; 2011). Al alargar el tiempo y aumentar la temperatura del tratamiento térmico de las semillas, se nota una cierta pérdida o degradación de los carotenoides. Ello podría estar relacionado con los cambios del contenido en  $\beta$ -caroteno: cuando se calienta y se expone al aire, además de su degradación, se produce una polimerización como reacción dominante (Qiu *et al.*, 2009; Achir *et al.*, 2010).

El contenido total en carotenoides fue estudiado en aceite de calabaza y pistacho mediante su absorbancia a 455 nm, mostrando una disminución con la intensidad del tueste de la semilla, debida a la termo-sensibilidad de estos pigmentos (Durmaz y Gökmen, 2011; Vujasinovic *et al.*, 2012).

#### 2.4.2.4. Subproductos del proceso

El orujo, subproducto que queda después de la extracción del aceite de argán, se utiliza actualmente en la alimentación del ganado, principalmente en el engorde de bovinos, por su alto valor energético.

El orujo de argán es todavía rico en materia grasa y puede conservarse bien. Su composición química fue estudiada por Cotton en 1888 (Tabla 2.8).

**Tabla 2.8.** Composición química del orujo de argán (Cotton, 1888)

Componentes	Orujo de argán, %
Humedad y materia volátil	26,3
Cenizas	3,6
Celulosa	17,6
Otros glúcidos	9,0
Lípidos	18,9
Componentes nitrogenados	24,6

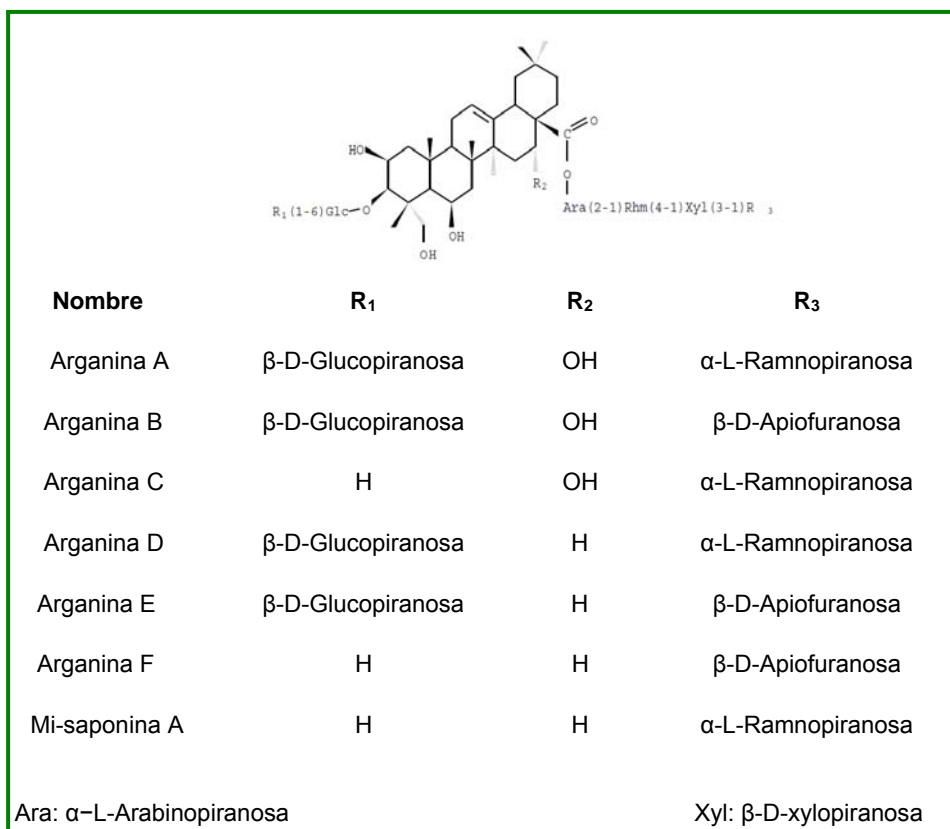
Es rico en glúcidos y proteínas, y contiene un importante grupo constituido de saponinas (Cotton, 1888; Battino, 1929; Charrouf, 1991). Las saponinas del argán presentan actividades antifúngicas, antibacterianas, analgésicas y antiinflamatorias, siendo de muy baja toxicidad. Esta especificidad, puede incitar a promover su utilización como producto fármaco-dinámico o compuesto industrial.

Después de la extracción del orujo con una mezcla de agua y alcohol, se obtiene un extracto rico en glúcidos, que contiene 4% de saponina triterpenoide. Se purifican las saponinas crudas por HPLC en fase reversa y se identifican por métodos químicos y espectroscópicos. Siete saponinas fueron aisladas e identificadas, cinco de las cuales son nuevas sustancias naturales, llamadas 'arganinas' A, B, C, D, E, F para recordar su origen botánico (Charrouf *et al.*, 1992; Charrouf y Guillaume, 2002).

Las saponinas son heterósidos bidesmosídicos, teniendo como aglicona un triterpeno de la familia  $\Delta$ -12-oleanano, ácido protobásico o ácido 16- $\alpha$ -hidroxiprotobásico (Fig 2.21). Son sustancias naturales con amplio espectro de actividad biológica; algunas ya se utilizan en terapia como antiinflamatorios,



venotónicas, estimulantes diuréticos y antitumorales (Charrouf *et al.*, 1992; Charrouf, 2002; Charrouf y Guillaume, 2002).



**Fig. 2.21.** Estructura química de las saponinas del orujo de argán (Charrouf y Guillaume, 2002)

El Monfalouti *et al.* (2012), estudiaron la fracción fenólica del orujo, aislando nueve polifenoles diferentes. Lo que, demuestra la importancia de esta fracción sobre la actividad antioxidante del orujo de argán. Los polifenoles del orujo merecen ser evaluados como nutraceuticos, suplementos en la salud o conservantes, por sus propiedades antioxidantes.

## **2.5. INTERÉS NUTRICIONAL Y TERAPÉUTICO**

El aceite de argán tiene muchas propiedades interesantes, dándole la distinción de ser de uso múltiple, en particular uso alimentario, medicinal y cosmético.

Además de su uso en la alimentación humana, el aceite de argán ha promovido, a lo largo de los siglos, su reputación de remedio natural en la medicina tradicional marroquí. Recientemente y después de varios estudios, se recomienda en la prevención de las enfermedades cardiovasculares y de la propagación del cáncer (Drissi *et al.*, 2006; Bennani, 2007).

### **2.5.1. Prevención de las enfermedades cardiovasculares**

Se podría utilizar el aceite de argán con un enfoque nutricional preventivo en la lucha contra los factores de riesgo como la hipertensión arterial, la glicemia, o las hiperlipemias.

En Marruecos, encuestas epidemiológicas comparando poblaciones que consumen a diario aceite de argán con no consumidores, destacaron un riesgo menor al 50% de desarrollar hipertensión arterial en las poblaciones que utilizan el aceite de argán en su alimentación (Drissi *et al.*, 2004).

Otro estudio epidemiológico destacó alto nivel plasmático de vitamina E en los sujetos consumidores de aceite de argán. Esa vitamina, tiene propiedad de antioxidante y permite la regulación del nivel de colesterol plasmático (Derouiche *et al.*, 2005).

Los niveles de lípidos plasmáticos, también fueron comparados entre las poblaciones que consumen o no aceite de argán. Los niveles más bajos en los lípidos plasmáticos y en el colesterol LDL, se observaron sistemáticamente en las poblaciones que consumen aceite de argán. La actividad hipocolesterolémica del aceite de argán, se ha demostrado mediante ensayos clínicos. Paralelamente a la disminución del colesterol total, se observó una

disminución de los niveles de triglicéridos (Berrougui *et al.*, 2004; Adlouni, 2007).

### 2.5.2 Prevención de la proliferación del cáncer

Se evaluó el efecto antiproliferativo de los flavonoides, tocoferoles y esteroides del aceite de argán en células epiteliales de adenocarcinoma de la próstata (Drissi *et al.*, 2006; Bennani *et al.*, 2007).

Este estudio preliminar ha demostrado que los polifenoles contenidos en el aceite de argán tendrían, a una concentración de 40 mg/cm<sup>3</sup>, un efecto inhibitor del 30% en la proliferación celular. En el mismo tipo de células, los esteroides contenidos en dicho aceite, tendrían una actividad inhibitora de 20% a una concentración de 20 mg/cm<sup>3</sup> (Bennani, 2007).

### 2.5.3 Uso en cosmética

Tradicionalmente, el aceite de argán se utiliza con fines cosméticos, lo que ha motivado muchos laboratorios a incorporarlo en productos de belleza. Habitualmente, está indicado para reducir problemas de la piel seca y retrasar la aparición de arrugas (Charrouf y Guillaume, 1999; Charrouf, 2002).

Gracias a su alto contenido en ácidos grasos esenciales, el aceite de argán tiene propiedades revitalizantes. Su contenido en diversos compuestos, como ácido linoleico,  $\gamma$ -tocoferol y escualeno, le da propiedades revitalizantes para la piel. Por lo que, la corrección de una deficiencia en ácidos grasos esenciales puede retrasar el envejecimiento de la piel (Khalloufi *et al.*, 2003).

Otras investigaciones han demostrado la importancia biológica y farmacológica del  $\gamma$ -tocoferol, lo que conduce a recomendarlo para una mayor protección (Charrouf y Guillaume, 1999; Charrouf, 2002), pues el alto contenido

del aceite de argán en  $\gamma$ -tocoferol, le confiere un efecto protector contra los radicales libres responsables del envejecimiento de la piel.

## 2.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Achir N., Randrianatoandro V.A., Bohuon P., Laffargue A., Avallone S.** (2010). Kinetic study of  $\beta$ -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **112**, 349-361.

**Adlouni A.** (2007). Intérêt de l'huile d'Argan dans la prévention des maladies cardiovasculaires, *Les Technologies de Laboratoire*, **6**, 12-16.

**Amarowicz R.** (2009). Antioxidant activity of Maillard reaction products, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **111**, 109-111.

**Barrera-Arellano D., Ruiz-Méndez V., Márquez-Ruiz G., Dobarganes C.** (1999). Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **79**, 1923-1928.

**Battino M.** (1929). Recherches sur l'huile d'argan et quelques autres produits de l'arganier. Thèse de Doctorat en Pharmacie, Université de Paris, Paris, France.

**Bennani H.** (2007) Quel impact de l'huile d'argan sur le cancer de la prostate?, *Les Technologies de Laboratoire*, **6**, 8-10.

**Bennani H., Drissi A., Giton F., Kheuang L., Fiet J., Adlouni A.** (2007). Antiproliferative effect of polyphenols and sterols of virgin argan oil on human prostate cancer cell lines, *Cancer Detection and Prevention*, **31**, 64-69.

**Berrada M.** (1972). Etude de la composition de l'huile d'argan, *Al Awamia*, **42**, 1-14.

**Berrougui H., Alvarez de Sotomayor M., Pérez-Guerrero C., Ettaib A.** (2004) Argan (*Argania spinosa*) oil lowers pressure and improves endothelial dysfunction in spontaneously hypertensive rats, *British Journal of Nutrition*, **92**, 921-929.

**Cayuela J.A., Rada M., Pérez-Camino M.C., Benaissa M., Elamrani A., Guinda A.** (2008). Characterization of artisanally and semiautomatically extracted argan oils from Morocco, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **110**, 1159-1166.

**Chadefaud M., Emberger L.** (1960). Traité de botanique systématique. Masson Eds, Vol. 2, Partie 2, Paris, France.

**Charrouf M.** (1984). Contribution à l'étude chimique de l'huile d'*Argania spinosa* (L.) (Sapotaceae). Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, Perpignan, France.

**Charrouf Z.** (1991) Valorisation d'*Argania spinosa* (L.) Sapotaceae : Etude de la composition chimique et de l'activité biologique du tourteau et de l'extrait lipidique de la pulpe. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

**Charrouf Z., Wieruzeski J.M., Fkih-Tétouani S., Leroy Y., Charrouf M., Fournet B.** (1992). Triterpenoid saponin from *Argania spinosa*, *Phytochemistry*, **31**, 2079-2086.

**Charrouf Z., Guillaume D.** (1999). Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of *Argania spinosa* L. Skeels: a review, *Journal of Ethnopharmacology*, **67**, 7-14.

**Charrouf Z.** (2002). Valorisation de l'arganier: Résultats et perspectives, *Actes du 5eme colloque 'Produits naturels d'origine végétale'*, 261-270, Chicoutimi, Canada.

**Charrouf Z., Guillaume D.** (2002). Secondary metabolites from *Argania spinosa* (L.) Skeels, *Phytochemistry Reviews*, **1**, 345-354.

**Chung H.S., Chung S.K., Youn K.S.** (2011). Effects of roasting temperature and time on bulk density, soluble solids, browning index and phenolic compounds of corn kernels, *Journal of Food Processing and Preservation*, **35**, 832-839.

**Clark P.K., Snyder H.E.** (1991). Effect of moisture and temperature on the phosphorus content of crude soybean oil extracted from fine flour, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **68**, 814-817.

**Cotton S.** (1888). Etude sur la noix d'argan : nouveau principe immédiat, l'arganine, *Journal de Pharmacie Chimique*, **18**, 298-305.

**Derouiche A.F., Cherki M., Drissi A., Benouhoud M., Chater R., El Messal M., Kettani A., Saile R., Chraibi A., Adlouni A.** (2005). Hormones thyroïdiennes et bilan lipidique de deux populations du sud marocain consommatrice de l'huile d'argan et du sel non iodé, *Biologie & Santé*, **5**, 185-192.

**Drissi A., Bennani H., Giton F., Charrouf Z., Fiet J., Adlouni A.** (2006). Tocopherols and saponins derived from *Argania spinosa* Exert, an antiproliferative effect on human prostate cancer, *Cancer Investigation*, **24**, 588-592.

**Drissi A., Girona J., Cherki M., Godas G., Derouiche A., El Messal M., Saile R., Kettani A., Sola R., Masana L., Adlouni A.** (2004). Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*), *Clinical Nutrition*, **23**, 1159-1166.

**Dupin L.** (1949). L'arganier survivant de la flore tertiaire, providence du sud marocain, *Elevage et Cultures*, **3**, 28-34.

**Durmaz G., Alpaslan M.** (2007). Antioxidant properties of roasted apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel, *Food Chemistry*, **100**, 1177-1181.

**Durmaz G., Gökmen V.** (2010). Impacts of roasting oily seeds and nuts on their extracted oils, *Lipid Technology*, **22**, 179-182.

**Durmaz G., Gökmen V.** (2011). Changes in oxidative stability, antioxidant capacity and phytochemical composition of *Pistacia terebinthus* oil with roasting, *Food Chemistry*, **128**, 410-414.

**Durmaz G., Karabulut I., Topçu A., Asiltürk M., Kutlu T.** (2010). Roasting-related changes in oxidative stability and antioxidant capacity of apricot kernel oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **87**, 401-409.

**Eichner K.** (1980). Antioxidative effect of Maillard reaction intermediates, *Autoxidation in food and biological systems*, 367-385, New York, Plenum Press Eds., USA.

**El Monfalouti H., Charrouf Z., Belviso S., Ghirardello D., Scursatone B., Guillaume D., Denhez C., Zeppa G.** (2012). Analysis and antioxidant capacity of the phenolic compounds from argan fruit (*Argania spinosa* (L.) Skeels), *European Journal of Lipid Science and Technology*, **114**, 446-452.

**Emberger L.** (1938). Les arbres du Maroc et comment les reconnaître. Larose, Eds, Paris, France.

**Fabre B., Fort-Lacoste L., Charveron M.** (1998). L'intérêt de l'huile d'argan vierge et enrichie en insaponifiable ainsi que les peptides extrait de tourteaux en cosmétologie, *Colloque International sur les ressources végétales, l'arganier et les plantes des zones arides et semi-arides*, Agadir, Maroc.

**Farines M., Charrouf M., Soulier J.** (1981). The sterols of *Argania spinosa* seed oil, *Phytochemistry*, **20**, 2038-2039.

**Farines M., Soulier J., Charrouf, M., Soulier R.** (1984). Etude de l'huile des graines d'*Argania spinosa* (L.); Sapotaceae. I. La fraction glycéridique, *Revue Française des Corps Gras*, **31**, 283-286.

**Fellat-Zarrouk K., Smoughen S., Maurin R.** (1987). Etude de la pulpe du fruit de l'arganier (*Argania spinosa*) du Maroc. Matière grasse et latex, *Actes de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II*, **7**, 17-22.



**Gharby S., Harhar H., Guillaume D., Haddad A., Matthäus B., Charrouf Z.** (2010). Oxidative stability of edible argan oil: A two year study, *Food Science and Technology*, **30**, 1-8.

**Harhar H., Gharby S., Kartah B., El Monfalouti H., Guillaume D., Charrouf Z.** (2011). Influence of argan kernel roasting-time on virgin argan oil composition and oxidative stability, *Plant Foods Human Nutrition*, **66**, 163-168.

**Hatinguais P., Trebosc M.T., Belle R.** (1983). Extrait lipidique du fruit de l'Arganier, procédé de préparation et application en cosmétologie, Brevet FR2553 788-B1, Paris, France.

**Hilali M., Charrouf Z., Soulhi A., Hachimi L., Guillaume D.** (2005). Influence of origin and extraction method on argan oil physic-chemical characteristics and composition, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **53**, 2081-2087.

**Husain S.R, Terao J., Matsushita S.** (1986). Effect of browning reaction products of phospholipids on autoxidation of methyl linoleate, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **63**, 1457-1560.

**IMANOR 'Institut Marocain de Normalisation'** (2003). Norme marocaine NM 08.5.090. Huiles d'Argane. Spécifications, Rabat, Maroc.

**Judde A., Villeneuve P., Rossignol-Castera A., Le Guillou, A.** (2003). Antioxidant effect of soy lecithins on vegetable oil stability and their synergism with tocopherols, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **80**, 1209-1215.

**Kahyaoglu T., Kaya S.** (2006). Modeling of moisture, color and texture changes in sesame seeds during the conventional roasting, *Journal of Food Engineering*, **75**, 167-177.

**Karleskind A.** (1992). Manuel des corps gras, Technique et Documentation-Lavoisier, Vol. I - II, p 768. Paris, France.

**Kashima M., Cha G.S., Isoda Y., Hirano J., Miyazawa T.** (1991). The antioxidant effects of phospholipids on perilla oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **68**, 119-122.

**Khalloufi F.** (2003). Ethnobotanical, phytochemical, and pharmacological studies of 3 african medicinal plants containing potent antiradical principles. Thèse de Doctorat, Université de Metz, Metz, France.

**Khalloufi F., Younos C., Soulimani T., Oster Z., Charrouf B., Spiegelhalder B.** (2003). Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols, and phenolic compounds should confer valuable cancer chemopreventive effects, *European Journal of Cancer Prevention*, **12**, 67-75.

**Kim I.H., Kim C.J., You J.M., Lee K.W., Kim C.T., Chung S.H., Tae B.S.** (2002). Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79**, 413-418.

**Koprivnjak O., Skevin D., Valic S., Majetic V., Petricevic S., Ljubenkovic I.** (2008). The antioxidant capacity and oxidative stability of virgin olive oil enriched with phospholipids, *Food Chemistry*, **111**, 121-126.

**Künsch U., Schärer H., Patrian B., Höhn E., Conedera M., Sassella A., Jermini M., Jelmini G.** (2001). Effects of roasting on chemical composition and quality of different chestnut (*Castanea sativa* Mill) varieties, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **81**, 1106-1112.

**Lane R.H., Quereshi A.A., Salser W.A.** (1997). Tocotrienols and tocotrienol-like compounds and methods for their use, *US patent*, 5591772.

**Leclerc L.** (1877). Traité des simples par Ibn El Beithar, *Institut National de France*, **23, 25, 26**, Paris, France.

**Lee Y.C., Oh S.W., Chang J., Kim I.H.** (2004). Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures, *Food Chemistry*, **84**, 1-6.

**Linné C.** (1737). Hortus Cliffortianus, *Les Cahiers de la Recherche Agronomique*, **14, 16** (Institut National de la Recherche Agronomique, Rabat, Maroc).

**Machiels D., Istasse L.** (2002). La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments, *Annales de Médecine Vétérinaire*, **146**, 347-352.

**Marfil R., Giménez R., Martínez O., Bouzas P.R., Rufián-Henares J.A., Mesias M., Cabrera-Vique C.** (2011). Determination of polyphenols, tocopherols and antioxidant capacity in virgin argan oil (*Argania spinosa*, Skeels), *European Journal of Lipid Science and Technology*, **113**, 886-893.

**Matthäus B.** (2008). Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **110**, 645-650.

**Matthäus B., Guillaume D., Gharby S., Haddad A., Harhar H., Charrouf Z.** (2010). Effect of processing on the quality of edible argan oil, *Food Chemistry*, **120**, 426-432.

**Maurin R., Fellat-Zarrouk K., Ksir M.** (1992). Positional analysis and determination of triacylglycerol structure of *Argania spinosa* seed oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **69**, 141-145.

**M'hirit O.** (1989) L'arganier une espèce fruitière forestière à usages multiples, Formation Forestière Continue, thème 'l'Arganier', *Annales de la Recherche Forestière*, **31**, **57**, 6-8.

**Moreau R.A., Hicks K.B., Powell M.J.** (1999). Effects of heat pretreatment on the yield and composition of oil extracted from corn fiber, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **47**, 2867-2871.

**Ozdemir M., Devres O.** (2000). Kinetics of color changes of hazelnuts during roasting, *Journal of Food Engineering*, **44**, 31-38.

**Pacheco R., Sánchez S., La Rubia M.D., Ramos N., Cabrera F.M., Molina T.** (1999). Estudio comparativo de la separación por el sistema de decantación y filtración continua Caspel y por centrifugación en la segunda fase de extracción del aceite de oliva, *Expo Montoro*, Córdoba, España.

**Pittia P., Rosa M.D., Lericci C.R.** (2001). Textural changes of coffee beans as affected by roasting conditions, *Food Science and Technology*, **34**, 168-175.

**Postle A.D.** (2009). Phospholipid lipidomics in health and disease, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **111**, 2-13.

**Qiu D., Chen Z.H., Li H.R.** (2009). Effect of heating on solid  $\beta$ -carotene, *Food Chemistry*, **112**, 344-349.

**Rojas L.B., Quideau S., Pardon P., Charrouf Z.** (2005). Colorimetric evaluation of phenolic content and GC-MS characterization of phenolic composition of alimentary and cosmetic argan oil and press cake, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **53**, 9122-9127.

**Sauvage C., Vindt J.** (1952). Flore du Maroc analytique, descriptive et illustrée, 1, (Ericales, Primulales, Plombaginales, Ebénales et Contortales), *Travaux de l'Institut Scientifique Chérifien*, **4**, 83-90.

**Sandret F.G.** (1957). La pulpe d'argan: composition chimique et valeur fourragère, variation au cours de la maturation, *Annales de la Recherche Forestière*, **4**, 153-177.

**Vaidya B., Eun J.B.** (2013). Effect of roasting on oxidative and tocopherol stability of walnut oil during storage in the dark, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **115**, 348-355.

**Veldsink J.W., Muuse B.G., Meijer MMT., Cuperus F.P., Vand de Sande RLKM., Van Putte KPAM.** (1999). Heat pretreatment of oilseeds: effect on oil quality, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **101**, 244-248.

**Vujasinovic V., Djilas S., Dimic E., Basic Z., Radocaj O.** (2012). The effect of roasting on the chemical composition and oxidative stability of pumpkin oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **114**, 568-574.

**Wang S., Hwang H., Yoon S., Choe E.** (2010). Temperature dependence of autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation, *Journal of Food Science*, **75**, 498-505.

**Yen G.C.** (1990). Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **50**, 563-570.

**Yen G.C., Shyu S.L.** (1989). Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures, *Food Chemistry*, **31**, 215-224.

**Yoshida H.** (1994). Composition and quality characteristics of sesame seed (*Sesamum indicum*) oil roasted at different temperature in an electric oven, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **65**, 331-336.

**Yoshida H., Shigezaki J., Takagi S., Kajimoto G.** (1995). Variations in the composition of various acyl lipids, tocopherols and lignans in sesame seed oils roasted in a microwave oven, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **68**, 407-415.

**Yoshida H., Takagi S.** (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **75**, 19-26.

**Zhao T.T., Hong S.I., Lee J., Lee J.S., Kim I.H.** (2012). Impact of roasting on the chemical composition and oxidative stability of perilla oil, *Journal of Food Science*, **77**, 1273-1278.





### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

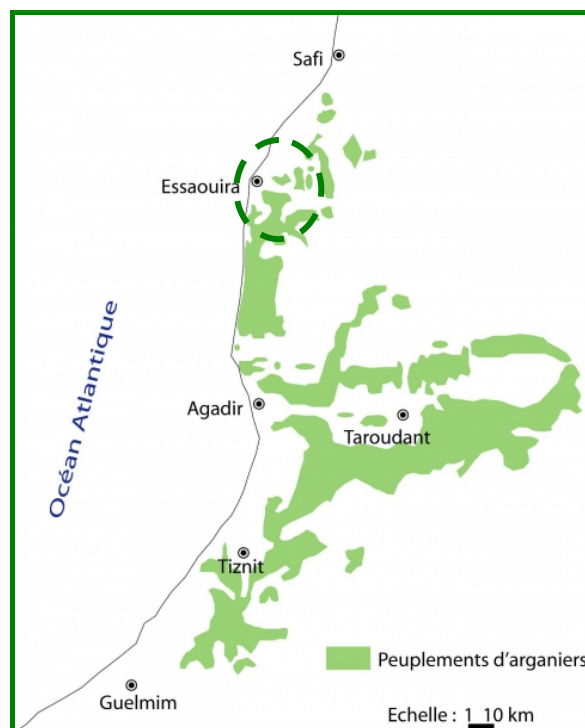
---

### 3.1 TOMA DE MUESTRA Y ACONDICIONAMIENTO

En esta investigación, se utilizaron tres diferentes tipos de muestras: fruto, almendra, y aceites de argán vírgenes comercializados en Marruecos.

#### 3.1.1 El fruto de argán

El fruto de argán procedió de Marruecos, zona suroeste, cerca de la ciudad de Essaouira. (Fig.3.1). Fue recogido en plena madurez, entre los meses de junio y septiembre, en las campañas de 2011 a 2013, y se dejó secar al sol para facilitar el despulpado. Dado que el aceite se encuentra en la almendra, que está fuertemente protegida por un endocarpio (nuez), el transporte se realizó en sacos de 10 kg, de forma que el posible deterioro de la pulpa no afecta a la calidad del aceite.



**Fig. 3.1.** Zona de recogida del fruto de argán (M'Hirit, 1989)

Una vez el fruto en el laboratorio, se procedió al despulpado manual y descascarillado, con la ayuda de una piedra plana y de un martillo, recogiendo las almendras para la realización de los experimentos (Fig. 3.2). Cada parte del fruto: pulpa, cáscara y almendra, ha sido conservada en bolsas opacas, a la temperatura de 4°C, hasta la realización de las distintas determinaciones.

En total, se recogieron tres lotes de fruto de 10 kg, uno cada año, en la misma finca, identificándose como F11, F12 y F13, según el año de recogida, 2011, 2012 y 2013, respectivamente.



**Fig. 3.2.** Fruto, nuez y almendra fresca de argán

### 3.1.2 La almendra

Se ha proporcionado almendra fresca, 10 kg por lote, procedente de la misma finca, en la región de Essaouira. El acondicionamiento de las almendras consistió en la eliminación de material ajeno, así como aquellas que

presentaban fisuras o daño en la superficie. Se guardaron, todas las muestras de almendra, en bolsas opacas, a la temperatura de 4°C, hasta su utilización.

En total, se dispuso de tres lotes de almendra fresca, de 10 kg cada uno, durante los años 2012, 2013 y 2014, identificándose como A12, A13 y A14, respectivamente.

### **3.1.3. Aceites comerciales**

Se adquirieron aceites de argán comercializados en Marruecos, producidos por el método tradicional o semi-industrial, con el objetivo de estudiar el efecto del método de elaboración, sobre sus características físico-químicas. Son productos etiquetados como 'aceite de argán virgen extra', algunos con 'indicación geográfica protegida', y otros como 'certificado producto ecológico'. En total se dispuso de doce muestras, seis obtenidas por método tradicional y, el resto por técnica semi-industrial, identificándose como AR<sub>1</sub> a AR<sub>6</sub>, y SI<sub>7</sub> a SI<sub>12</sub>, respectivamente.

Además, se adquirieron aceites cosméticos, obtenidos de almendra sin tostar, con la finalidad de determinar sus características, y analizar el efecto del proceso de torrefacción sobre los componentes antioxidantes y la estabilidad oxidativa del aceite, comparándolas con las características de los aceites obtenidos en esta investigación. Todos los aceites antes mencionados, se conservaron a la temperatura de -24°C hasta su utilización.

## 3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS CONSTITUYENTES DEL FRUTO DE ARGÁN

Se han caracterizado los constituyentes del fruto de argán, recogido en las campañas de 2011 a 2013, calculando los valores medios de los datos obtenidos.

### 3.2.1 Morfología

A partir de 1 kg de fruto, se pesó cada una de sus partes, pulpa y nuez después del despulpado; cáscara y almendra después del descascarillado. De dichas pesadas, se calculó el porcentaje, en base seca, de cada una de las partes.

Se han determinado también, algunas relaciones tales como, pulpa/nuez (p/n), cáscara/almendra (c/a), y pulpa/almendra (p/a), comparando los resultados obtenidos, con las mismas relaciones para la aceituna de la variedad 'Picual' (Molina-Sánchez, 2008).

Dado que se puede distinguir diferentes formas del fruto de argán, entre ellas ovoide, esférica y cónica, también, existen distintas formas de la nuez. Se ha calculado el porcentaje, en peso, de cada forma de la nuez, a partir de 1 kg de fruto despulpado.

Se ha determinado, en cada caso, el peso medio (g), la longitud y anchura media en el centro de la nuez (mm), la relación longitud/anchura (L/A), comparando los resultados obtenidos con los de la aceituna de la variedad 'Picual' (Molina-Sánchez, 2008).

### 3.2.2 Humedad y materia volátil

Se molió la muestra, pulpa o cáscara, en un molino de martillos, Retsch, modelo SM1, utilizando una criba de acero inoxidable, de luz de malla cuadrada de 4,0 mm de lado.

Se trituró la almendra, en un mortero de porcelana, a un tamaño de partícula de 55 mm de radio, lo que ha permitido obtener una harina más uniforme.

Se pesó la muestra, pulpa, cáscara o almendra, en una balanza de precisión, Mettler Toledo. Se colocó extendida en placa de Petri, y se introdujo en una estufa de desecación, Memmert, modelo UE 500, a 105°C, hasta pesada constante, calculándose la humedad y materia volátil, mediante la expresión [3.1].

$$HMV = \frac{M_0 - M_f}{M_0} 100 \quad [3.1]$$

Se determina la humedad y materia volátil, HMV (%), a partir de la pérdida de peso que experimenta una muestra fresca  $M_0$  (g), cuando se somete a una temperatura de 105°C, durante el tiempo necesario para alcanzar pesada constante,  $M_f$  (g). (TAPPI, T 11m-59, 2013).

Los sólidos totales (ST), se calcularon según [3.2],

$$ST = 100 - HMV \quad [3.2]$$

Siendo:

ST: sólidos totales de la harina (%)

HMV: humedad y materia volátil de la harina (%)

### 3.2.3 Contenido en grasa total

Para determinar su contenido en grasa total, se realizaron extracciones sólido-líquido de la muestra, pulpa, cáscara o almendra.

El método Soxhlet, es el procedimiento de referencia utilizado para la determinación de la materia grasa, en los alimentos sólidos deshidratados. Es un método gravimétrico, pues se pesa la muestra al principio, y la materia grasa al final de la extracción (Comisión de la Unión Europea, 1992).

Para la almendra, se ha empleado un microsoxhlet de 50 cm<sup>3</sup>, con capsula de extracción de vidrio, y para las muestras de pulpa y cáscara, un soxhlet de 125 cm<sup>3</sup> con cartucho de pasta de celulosa.

Se ha extraído la muestra de forma continua, mediante hexano técnico, un disolvente constituido por una mezcla de alcanos, que disuelve poco a poco la materia grasa. La extracción se prolongó durante 24 horas; finalizada la misma, se recuperó el disolvente, y el hexano técnico retenido, se evaporó en estufa a 105°C hasta pesada constante. Finalmente, se pesó la materia grasa.

A partir de la masa de aceite resultante, se determinaron los rendimientos en materia grasa, en base seca y húmeda ( $R_S$  y  $R_H$ ), según [3.3] y [3.4], respectivamente.

$$R_S = \frac{m_a}{m_s} 100 \quad [3.3]$$

Siendo:

$R_s$ : contenido graso en base seca (%)

$m_a$ : masa de aceite extraído (g)

$m_s$ : masa de la muestra seca (g)

$$R_H = \frac{m_a}{m_h} 100 \quad [3.4]$$

Siendo:

$R_H$ : contenido graso en base húmeda (%)

$m_a$ : masa de aceite extraído (g)

$m_h$ : masa de la muestra húmeda (g)

### 3.2.4 Determinación de cenizas

Por cenizas, se entiende el residuo que queda tras someter la muestra a una temperatura de 575°C, durante el tiempo necesario para incinerar la materia orgánica, que viene a ser del orden de 3 a 5 horas (TAPPI, T 15 os-58, 2013). Las cenizas, constituyen una media del contenido en sales minerales de la muestra.

En crisoles de porcelana, previamente tarados, se pesó aproximadamente un gramo de muestra, pulpa, cáscara o almendra, completamente seca, y se calentó en horno de mufla, Thermolyne, modelo 1300, a temperatura de 600°C, durante 5 horas.



Con este tiempo, se garantizó una calcinación completa del residuo. Posteriormente, se dejó enfriar en desecador y se pesó de nuevo. Determinando el contenido en cenizas mediante [3.5].

$$Cenizas = \frac{M_f}{M_o} 100 \quad [3.5]$$

Siendo:

Cenizas: porcentaje de cenizas (%)

$M_f$ : masa de la muestra calcinada (g)

$M_o$ : masa de la muestra seca (g)

Determinación que permite calcular la materia orgánica existente en las muestras (MO), por medio de la expresión [3.6].

$$MO = ST - Cenizas \quad [3.6]$$

Siendo:

MO: materia orgánica (%)

ST: sólidos totales (%)

Cenizas: (%)

### 3.2.5 Determinación de fibras

Las fibras presentes en las distintas muestras, se determinaron según los procedimientos que se detallan a continuación.

### 3.2.5.1 Lignina

La lignina representa, el llamado 'material de incrustación', que forma parte de la pared celular. Es una resina aromática y amorfa que contiene grupos metoxi e hidroxilo. Se define como, el constituyente de la madera o biomasa que es insoluble en ácido sulfúrico del 72%.

Para su determinación, el procedimiento operatorio fue el recomendado por TAPPI T 222 os-74 (2013). Así, se pesó una muestra, pulpa, cáscara o almendra, de aproximadamente un gramo, se llevó a un vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad, y se adicionaron 15 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, al 72%.

Durante la dispersión del material, el vaso, se mantuvo cubierto por papel aluminio, a 20°C durante 2 h, removiendo frecuentemente. Transcurrido este tiempo, se vertió en un matraz, donde se llevó a un volumen de 575 cm<sup>3</sup> con agua ultrapura.

A continuación, se hirvió la disolución durante 4 horas, manteniendo constante el volumen mediante un condensador de reflujo. Se dejó que precipitase el material insoluble (lignina), y se pasó a través de una placa filtrante, previamente tarada, provista de malla de lana de vidrio, pues la lignina suele formar dispersiones coloidales que obstruyen los poros de la placa. Se lavó el contenido de la placa filtrante con agua caliente, y se secó en estufa a 105°C hasta pesada constante.

El cálculo del porcentaje presente en la muestra se realizó según [3.7].

$$Lignina = \frac{M_1}{M_0} 100 \quad [3.7]$$

Siendo:

Lignina: (%)

$M_1$ : masa de la fracción insoluble (g)

$M_0$ : masa de la muestra seca (g)

### 3.2.5.2 Fibra neutra detergente

La fibra neutra detergente (FND), es el resto insoluble, construido por lignina, celulosa y hemicelulosa, que se obtiene tras someter una muestra a ebullición lenta, con una disolución neutra detergente. La fracción soluble está constituida por sustancias fácilmente asimilables, como azúcares sencillos y otras materias solubles en agua.

Para la determinación de FND, primeramente se preparó la disolución neutra detergente, disolviendo 37,2 g de ácido etilendiamina tetraacético disódico,  $[\text{Na}_2(\text{EDTA})]$ , y 16,2 g de borato de sodio,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , en agua ultrapura, calentando suavemente. Se adicionaron 60 g de lauril sulfato sódico, y 20  $\text{cm}^3$  de etilenglicol. Aparte, se mezclaron 11,5 g de fosfato monoácido de sodio, que se unieron a la primera disolución, enrasando a 2  $\text{dm}^3$  con agua ultrapura. Se filtró la disolución, para evitar partículas ajenas.

Posteriormente, se siguió el procedimiento establecido por Van Soest y Robertson (1979). Para ello, se pesó una muestra, pulpa, cáscara o almendra de un g, y se le añadieron 100  $\text{cm}^3$  de disolución neutra detergente, y algunas gotas de pentanol como antiespumante. Se sometió a ebullición, durante una hora, en un matraz de fondo esférico de 500  $\text{cm}^3$ , y se le incorporaron otras gotas de pentanol para evitar espuma. A continuación, se filtró a vacío a través de una placa porosa, previamente tarada. Se lavó varias veces, con agua caliente y con acetona, secando la placa en estufa a 105°C, hasta pesada constante. Se aplicó la expresión [3.8].

$$FND = \frac{M_1}{M_0} 100 \quad [3.8]$$

Siendo:

FND: fibra neutra detergente (%)

$M_1$ : masa de la fracción insoluble (g)

$M_0$ : masa de la muestra seca (g)

### 3.2.5.3 Fibra ácida detergente

La fibra ácida detergente (FAD), es el residuo formado fundamentalmente por lignina y celulosa, que se obtiene tras someter la muestra a ebullición, con disolución ácida detergente. La fracción soluble corresponde al contenido celulosa y hemicelulosa, puesto que estas sustancias son fácilmente despolimerizables por este disolvente.

La disolución ácida detergente se preparó disolviendo 20 g de N-cetil-N,N,N-trimetil amonio bromuro, en ácido sulfúrico, 1 N, enrasando a 1 dm<sup>3</sup>.

El procedimiento operatorio fue el descrito por Van Soest y Robertson (1979), según el cual, se pesó una muestra, pulpa, cáscara o almendra, de un g, a la que se le añadieron 100 cm<sup>3</sup> de disolución ácida detergente, y algunas gotas de pentanol como antiespumante. Se sometió a ebullición durante 2 horas, y se le añadieron otras gotas de pentanol, para evitar espuma. A continuación, se filtró a vacío a través de una placa porosa, previamente tarada, se lavó varias veces con agua caliente y con acetona, secando la placa en estufa, a 105°C, hasta pesada constante, y se aplicó la expresión [3.9].

$$FAD = \frac{M_1}{M_0} 100 \quad [3.9]$$

Siendo:

FAD: fibra ácida detergente (%)

M<sub>1</sub>: masa de la fracción insoluble (g)

M<sub>0</sub>: masa de la muestra seca (g)

#### 3.2.5.4 Celulosa, hemicelulosa y extracto

La determinación de la FAD es importante, pues permite calcular las hemicelulosas presentes en la muestra, por diferencia con la FND; la fracción celulósica, por diferencia con la lignina, y los extractos, todo ello expresados en porcentajes, según las expresiones [3.10] a [3.12].

$$Hemicelulosa = FND - FAD \quad [3.10]$$

$$Celulosa = FAD - Lignina \quad [3.11]$$

$$Extractos = 100 - (Celulosa + Hemicelulosa + Lignina + Cenizas) \quad [3.12]$$

#### 3.2.6 Nitrógeno total y proteína bruta

Para la determinación del nitrógeno total y proteína bruta, se aplicó el método Kjeldahl, que se basa en la destrucción de la materia orgánica, con ácido sulfúrico concentrado, formándose sulfato de amonio que, en exceso de hidróxido de sodio, libera amoníaco, el cual se destila recibiendo en:

- a) Ácido sulfúrico, donde se forma sulfato de amonio, y el exceso de ácido se valora con hidróxido de sodio, en presencia de rojo de metilo.

- b) O bien, en ácido bórico, formándose borato de amonio, que se valora con ácido clorhídrico.

El procedimiento seguido fue el establecido por la AOAC (1995), que consta de una digestión, neutralización y destilación, y posterior valoración.

Así, para la digestión, se pesó, aproximadamente un gramo de muestra molida y homogeneizada, pulpa, cáscara o almendra, en el tubo de digestión Kjeldahl. Se le agregaron 3 perlas de vidrio; 10 g de sulfato de sodio; 0,5 g de sulfato cúprico, y 20 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado. Se colocaron los tubos de digestión, con las muestras, en el 'Bloc-digest', con el colector de humos funcionando, realizando la digestión, a la temperatura de 400°C, durante 30 minutos.

Pasado el tiempo, se dejó enfriar la muestra, a temperatura ambiente. Dosificando lentamente, en cada tubo, 50 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura.

Para la neutralización y destilación, se añadieron, 25 cm<sup>3</sup> de ácido bórico al 4%, en un matraz erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, y de dos a tres gotas de indicador mixto, formado por rojo de metilo y azul de metileno. Se colocó el tubo de digestión en el destilador, y se bombearon 50 cm<sup>3</sup> de disolución de hidróxido de sodio. La destilación se prolongó, el tiempo suficiente (de 5 a 10 min) para que se destilaran un mínimo de 150 cm<sup>3</sup>.

Para la valoración del destilado obtenido, este se valoró con ácido clorhídrico 0,31 N, hasta el viraje de la disolución, desde el color verde al violeta.

Siguiendo el mismo procedimiento, se hizo un ensayo en blanco, utilizando 5 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, en lugar de la muestra.

Posteriormente, se calculó el porcentaje de nitrógeno total, aplicando la ecuación [3.13].

$$\text{Nitrógeno} = \frac{(V_1 - V_2) \quad N \quad 14,0067}{P \quad 1000} 100 \quad [3.13]$$

Donde,

Nitrógeno: nitrógeno total (%)

$V_1$ : volumen de ácido clorhídrico gastado en la muestra (cm<sup>3</sup>)

$V_2$ : volumen de ácido clorhídrico gastado en el blanco (cm<sup>3</sup>)

N: normalidad del ácido clorhídrico

14,0067: masa atómica del nitrógeno

P: masa de la muestra (g)

Se determinó el porcentaje en proteína total, en base fresca, (PT/MF), y en base seca, (PT/MS), ambos expresados en %, según la ecuación [3.14].

$$PT = \text{Nitrógeno} \times F \quad [3.14]$$

Siendo:

PT: proteína total (%)

Nitrógeno: nitrógeno total (%)

F: factor de conversión, para pasar de contenido en nitrógeno total a contenido en proteínas (Jones, 1941).

La mayoría de las proteínas contienen aproximadamente 16% de nitrógeno, de modo que el factor de conversión es de 6,25 (100/16 = 6,25). Sin embargo, se han obtenido empíricamente otros factores de conversión en función de la materia prima utilizada (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Factores de conversión de nitrógeno a proteína de diversos alimentos (Jones, 1941)

Alimento	Factor de conversión, F
Huevos o carnes	6,25
Productos lácteos	6,38
Trigo	5,70
<b>Otros cereales y semillas oleaginosas</b>	<b>6,25</b>
Almendras	5,18
Cacahuetes y nueces	5,46
Otros frutos secos de árbol y nuez de coco	5,30

La almendra de argán se asemeja a semillas oleaginosas, por lo que se le asigna el factor de conversión (F) de 6,25.

Finalmente, se calculó el contenido en carbohidratos (%) por diferencia de los demás componentes ya determinados.

[3.15]

$$\text{Carbohidratos} = [100 - (\text{Proteína} + \text{Cenizas} + \text{Grasa cruda} + \text{Fibra cruda} + \text{Humedad})]$$

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ALMENDRA

Con el fin de caracterizar la almendra, se sometió a los procedimientos que se recogen a continuación.



### 3.3.1 Análisis elemental

Se ha acondicionado la muestra, de la misma forma que se hizo en el apartado 3.2.2, para la determinación de la humedad y material volátil. Tamizando para obtener partículas muy finas, y secando en un vaso de precipitados, a 105°C, hasta pesada constante.

Mediante un analizador elemental, modelo Flash EA1112 CHNS-O de Thermo Finnigan, se realizó el análisis químico cuantitativo. Se determinaron, en porcentaje, los elementos siguientes: Nitrógeno (N), Carbono (C), Hidrógeno (H) y Azufre (S). Calculándose el porcentaje de Oxígeno (O), utilizando la expresión, [3.16].

$$O = 100 - (N + C + H + S) \quad [3.16]$$

Se calculó la comparación (%) de proteína cruda (PCruda), a partir del porcentaje de nitrógeno (N) obtenido del análisis elemental, multiplicándolo por el factor de conversión (F) de valor 6,25 (Jones, 1941), según [3.7].

Donde PCruda es la cantidad de proteína cruda total expresada en %.

$$P_{Cruda} = N \times 6,25 \quad [3.17]$$

### 3.3.2 Densidad de la almendra

La densidad de un sólido ( $\rho$ ), se calcula a partir de la razón entre la masa (m) y el volumen (V) que ocupa la muestra, expresados en g y cm<sup>3</sup>, respectivamente.

En una probeta de 500 cm<sup>3</sup>, se colocaron las almendras de argán hasta alcanzar un volumen determinado (V). Posteriormente, se pesaron (m), y se aplicó la expresión [3.18].

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad [3.18]$$

### 3.3.3 Determinación del color

En el objetivo de determinar el color de la almendra, se hizo un barrido en el rango espectral del visible de la harina de almendra fresca, a la longitud de onda comprendida entre 350 y 900 nm, en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, modelo Varian Cary 4000. Se midió la absorbancia, en función de la longitud de onda, en nm.

## 3.4 PROCESO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE

A continuación, se describe el procedimiento seguido en esta investigación para la elaboración del aceite de argán.

### 3.4.1 Torrefacción de la almendra

La etapa de torrefacción de la almendra, se reserva exclusivamente a la preparación del aceite de argán alimentario, pero no para aquel destinado a uso cosmético. Es la etapa que confiere al aceite de argán alimentario, su gusto característico, próximo al del fruto seco de almendra, y su color rojizo.

Inicialmente, en el laboratorio, se utilizó un cazo provisto de orificios en su fondo, haciendo tostar la almendra fresca sobre fuego directo mediante un mechero Bunsen, removiéndola de vez en cuando (Fig. 3.3). Sin embargo, con

este tipo de material, no se ha podido controlar correctamente la temperatura de torrefacción, ni detener el tratamiento térmico, una vez el tiempo de torrefacción transcurrido. A esta dificultad, se añadió el que las almendras no se tostaron de forma uniforme.



**Fig. 3.3.** Torrefacción de almendra, en cazo con orificios, sobre mechero Bunsen

Para salvar las dificultades indicadas, se empleó una tostadora eléctrica, 'Gene Café', modelo CBR-101, provista de una cámara de tueste transparente rotatoria, de una capacidad media de 200 gramos, dividida por una rejilla, en dos unidades comunicantes, lo que permite una buena homogeneización del tueste (Fig. 3.4). Se hace el calentamiento, mediante aire caliente indirecto, y se permite el control de la temperatura y del tiempo de torrefacción. Además, el aparato está equipado de un colector de polvo para recuperar la piel de la almendra durante la torrefacción.



**Fig. 3.4.** Tostadora eléctrica “Gene Café”, modelo CBR-101

Se determinó, para cada intensidad de torrefacción, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) y tiempo (min), la curva de la temperatura en función del tiempo, con una fase de calentamiento (desde  $60^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura elegida), una fase constante (a la temperatura fijada), y una fase de enfriamiento (hasta alcanzar los  $60^{\circ}\text{C}$ ). En efecto, una vez terminada la fase de torrefacción a temperatura y tiempo elegidos, el aparato empieza automáticamente un ciclo de enfriamiento, utilizando el aire ambiente hasta alcanzar la temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  y, pararse.

Se ha calculado también, la duración (min) y la velocidad ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de las fases de calentamiento y enfriamiento para cada intensidad de torrefacción elegida.

Para cada tratamiento térmico, se tostaron en dos fases seguidas, 200 gramos de almendra fresca y limpia, lo que supuso un total de 400 g, y se calculó la pérdida de peso (%) durante la torrefacción:

Después de retirar la muestra de la tostadora, se dejó durante 10 minutos en un desecador, a temperatura ambiente, y se pesó de nuevo. La determinación de la pérdida de peso se basa en la diferencia entre el peso inicial de la almendra ( $P_0$ ) y el peso después de la torrefacción ( $P_f$ ). (Künsch *et al.*, 2001), según la expresión [3.19].

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{P_0 - P_f}{P_0} 100 \quad [3.19]$$

Se calculó de nuevo, la humedad y materia volátil de la almendra tostada, para cada intensidad de torrefacción, siguiendo la expresión [3.1], del apartado 3.2.2 de este Tesis doctoral.

### 3.4.2 Extracción de los aceites con el sistema Abencor

El método Abencor es un sistema de extracción, cuyo objetivo inicial ha sido determinar el rendimiento industrial de la pasta de aceituna (RI), y la influencia de las condiciones de batido, sobre este parámetro: temperatura, tiempo, y adición de coadyuvantes tecnológicos, simulando, a escala mini planta, el proceso que se lleva a cabo de forma industrial (Martínez *et al.*, 1975).

Al igual que para el fruto de la aceituna, en esta investigación, se ha tratado de utilizar el sistema Abencor para la almendra del argán. El equipo utilizado es de la firma MC2, modelo 100.

#### 3.4.2.1 Molienda de almendra tostada

Inmediatamente después del tratamiento térmico, se trituró la almendra tostada, de cada ensayo, en un molino de martillos, con criba de diámetro de orificios 40 mm, y cuerpo y martillos de acero inoxidable, accionado por un motor de 2CV a 3000 rpm (Fig. 3.5).



**Fig. 3.5.** Molino de martillos  
MC2, modelo 100

De cada harina resultante, se determinó el espectro en el visible, a la longitud de onda comprendida entre 350 y 900 nm, con el objetivo de apreciar el desarrollo del color de la almendra durante la torrefacción, según lo utilizado en el apartado 3.3.3.

#### 3.4.2.2 Batido de la pasta de argán tostada

La harina obtenida se colocó en un cazo de acero inoxidable, y se batió en una termobatidora, que emplea agua como líquido calefactor (Fig. 3.6).



**Fig. 3.6.** Termobatidora MC2, modelo 100

Dado que no existen antecedentes bibliográficos sobre la utilización del equipo Abencor, para la obtención de aceite de argán, se realizaron inicialmente, diferentes ensayos con torrefacción previa a la molienda, haciendo variar los parámetros de extracción:

- Cantidad de agua(%) a 40°C, añadida a la harina
- Temperatura (°C) y tiempo de batido (min).

El objetivo fue, elegir los parámetros que proporcionan los mejores rendimientos industriales en aceite.

Una vez fijadas las mejores condiciones de batido (% agua añadida a la harina, tiempo y temperatura de batido), se procedió a realizar los ensayos, haciendo variar solamente la temperatura y el tiempo de torrefacción.

Para cada extracción, se ha medido, directamente la temperatura de la pasta durante el batido, y se ha descrito su textura, color y olor.

### 3.4.2.3 Separación sólido-líquido

Transcurrido el tiempo de batido prefijado, se pasó la totalidad de la pasta batida a una centrifuga, modelo Universal 32 'Hettich', operando a 7500 rpm, durante un tiempo de 10 minutos.

Se recuperó el aceite en una probeta graduada, determinando, por lectura directa, el volumen de aceite obtenido.

Finalmente, se filtró el aceite con papel jarabe (modelo Filter-Lab, PL 1300100) antes de envasarlo en botellas de vidrio oscuro, y posteriormente se congeló a -24°C hasta utilización.

Se calculó el rendimiento industrial (RI) mediante la expresión [3.20].

$$RI = \frac{V_a \rho}{m_p} 100 \quad [3.20]$$

Donde,

RI: rendimiento industrial en aceite (%)

$V_a$ : volumen de aceite obtenido ( $\text{cm}^3$ )

$\rho$ : densidad media del aceite de argán ( $0,9125 \text{ g/cm}^3$ , IMANOR, 2003)

$m_p$ : masa de la pasta de argán batida (g)

Se calculó también, el índice de extractabilidad (IE) utilizando la expresión [3.21].



$$IE = \frac{RI}{R_H} \cdot 100 \quad [3.21]$$

Siendo,

IE: índice de extractabilidad en aceite (%)

RI: rendimiento industrial en aceite (%)

R<sub>H</sub>: rendimiento en base húmeda de la almendra (%), (apdo 3.2.3.)

A partir del rendimiento industrial (RI) y del rendimiento en base húmeda de la almendra (R<sub>H</sub>), se determinó el contenido en materia grasa en base húmeda del orujo obtenido (RH<sub>orujo</sub>) después de haber extraído el aceite de la almendra con el sistema Abencor, según la expresión [3.22].

$$RH_{orujo} (\%) = R_H - RI \quad [3.22]$$

### 3.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL ACEITE

A continuación, se consideran los procedentes apartados para caracterizar el aceite de argán obtenido.

#### 3.5.1 Parámetros de calidad

Se determinaron, a los aceites obtenidos, los parámetros de calidad, acidez, índice de peróxidos y coeficientes de absorción (K<sub>270</sub>, K<sub>232</sub>, ΔK), siguiendo el método oficial de la Comisión de la Unión Europea (1992).

### 3.5.1.1 Acidez

La acidez o grado de acidez, es un parámetro que indica el contenido, en gramos, de ácidos grasos libres, expresados como ácido oleico, presentes en 100 gramos de muestra.

Se pesaron  $2 \pm 0,01$  g de aceite filtrado, en un matraz erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, y se disolvieron en 50 cm<sup>3</sup> de una mezcla etanol:éter etílico (1:1/v:v), previamente neutralizada. Se agitó, hasta conseguir la disolución del aceite, se le añadieron unas gotas de fenolftaleína al 1%, como indicador, y se valoró con hidróxido potásico 0,1 N.

Se calculó, la acidez, A, expresada como porcentaje (m:m) de ácido oleico, mediante la ecuación, [3.23],

$$A = \frac{V N 282}{10 P} \quad [3.23]$$

Siendo,

A: acidez (% de ácido oleico)

V: volumen de hidróxido potásico gastado (cm<sup>3</sup>)

N: normalidad del hidróxido potásico

282: peso molecular del ácido oleico (g/mol)

P: masa de la muestra de aceite (g)

Se expresa, el índice de acidez, como la cantidad, en miligramos hidróxido potásico, que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres, contenidos en un gramo de aceite, ecuación [3.24].

$$IA = \frac{56,1 V N}{P} \quad [3.24]$$

Siendo,

IA: índice de acidez (mg KOH/g de aceite)

56,1: peso molecular del hidróxido de potasio (g/mol)

V: volumen de hidróxido potásico gastado (cm<sup>3</sup>)

N: normalidad del hidróxido potásico

P: masa de la muestra de aceite (g)

### 3.5.1.2. Índice de peróxidos

El índice de peróxidos permite valorar el estado de oxidación inicial del aceite, haciendo referencia a la cantidad, en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de grasa, de hidroperóxidos presentes en el aceite analizado, en los que los hidroperóxidos oxidan al yoduro potásico.

Inicialmente, se pesaron entre 1 y 2 g de aceite, previamente filtrado, en un matraz de 250 cm<sup>3</sup> de cierre esmerilado con tapón. Se disolvieron en 25 cm<sup>3</sup> de una mezcla de cloroformo:ácido acético, en proporción 10:15 (v:v), y se adicionó 1 cm<sup>3</sup> de disolución saturada de yoduro potásico. Se agitó suavemente, durante un minuto, con el matraz cerrado, y se mantuvo, durante 5 minutos, en la oscuridad. Se le adicionaron 75 cm<sup>3</sup> de agua ultra pura, y se agitó vigorosamente. Se valoró el yodo liberado con tiosulfato sódico 0,01 N, agitando en presencia de unas gotas de disolución saturada de almidón, como

indicador. Se realizó una prueba en blanco, de forma similar, sin adición de aceite.

El índice de peróxidos se calculó mediante la ecuación [3.25].

$$IP = \frac{(V - V_0) N 1000}{P} \quad [3.25]$$

Donde,

V: volumen de tiosulfato sódico gastado en el ensayo (cm<sup>3</sup>)

V<sub>0</sub>: volumen de tiosulfato sódico gastado en el blanco (cm<sup>3</sup>)

N: normalidad del tiosulfato sódico

P: masa de la muestra de aceite (g)

Se expresó el índice de peróxidos, IP, en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de aceite (mEq O<sub>2</sub>/kg aceite).

### 3.5.1.3. Absorbancia al ultravioleta, K<sub>270</sub>, K<sub>232</sub>, ΔK

La prueba espectrofotométrica suministra indicaciones sobre el nivel de oxidación del aceite. Los productos de primera oxidación, como hidroperóxidos, absorben cerca de la longitud de onda 232 nm. Los compuestos formados durante la segunda oxidación, como dicetonas y cetonas, absorben cerca de 270 nm. Así, el coeficiente de extinción específica aumenta con la alteración oxidativa del aceite.

Se pesó 0,1 ± 0,01 g de aceite filtrado, en un matraz de 10 cm<sup>3</sup>, y se enrasó con ciclohexano. Se midió la absorbancia a 232 y 270 nm, empleando

ciclohexano como referencia, en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo, modelo Helios Gamma, de un solo haz. Se calcularon los valores de  $K_{232}$  y  $K_{270}$ , mediante la ecuación [3.26].

$$K_{\lambda} = \frac{L}{C E} \quad [3.26]$$

Donde,

$\lambda$ : longitud de onda a la que se realiza la medida (270 o bien 232 nm)

L: lectura, a 270 o bien 232 nm

C: concentración de la muestra (g/100 cm<sup>3</sup>)

E: espesor de la cubeta (1 cm)

Se determinó también la variación de extinción ( $\Delta K$ ), a las longitudes de onda (ecuación [3.27]).

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2} \quad [3.27]$$

Siendo:

$\Delta K$ : variación de la extinción específica

$K_m$ : extinción específica a longitud de onda m

m: longitud de onda de máxima absorbancia, a 270 nm

Se compararon los resultados obtenidos de la acidez, índice de peróxidos,  $K_{270}$ ,  $K_{232}$  y  $\Delta K$ , para cada muestra, con los límites dados para el aceite de argán virgen, en la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003).

#### 3.5.1.4 Índice de refracción

Como medida orientativa del grado de insaturación de un aceite, se puede determinar su índice de refracción. Este, indica la relación entre la velocidad de un rayo de luz en el vacío y la velocidad de la luz a través de la sustancia problema. Por conveniencia práctica, se refiere a la relación aire-sustancia. El índice de refracción de una sustancia, depende de la longitud de onda del rayo de luz refractado y de la temperatura.

Se llevo a cabo, el índice de refracción, de conformidad con el método de la IUPAC (1992). Se midió con un refractómetro de precisión, ATAGO, modelo 3T, con control digital de temperatura, y con precisión de 0,0001.

Se colocó el aceite limpio al espacio comprendido entre los dos prismas, y se hizo la lectura, a 20°C, después de 5 minutos de contacto.

Se compararon los resultados obtenidos con los límites dados para el aceite de argán virgen, en la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003).

#### 3.5.2 Parámetros de pureza

Con el objetivo de determinar los parámetros de pureza, se aplicaron los procedimientos que se consideran a continuación.

### 3.5.2.1 Perfil cromatográfico de los ácidos grasos

En la identificación de los ácidos grasos por cromatografía de gases, es necesario transformarlos, previamente, en sus derivados volátiles, mediante una transesterificación directa, para obtener esteres metílicos, para ello, se utilizó el método descrito por Lepage y Roy (1984):

En un tubo de rosca, se pesaron 15 mg de aceite, a lo que se adicionó 1 cm<sup>3</sup> de una mezcla, formada por cloruro de acetilo en metanol, en proporción 1:20 (v:v), y un pequeño imán, para lograr la agitación magnética, durante la metanolisis, realizada a 100°C, durante una hora.

Una vez la muestra a temperatura ambiente, se le añadieron 0,5 cm<sup>3</sup> de n-hexano, y 1 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura. Se agitó, se centrifugó, durante 10 minutos, en una centrifuga, modelo Mixtasel, y se extrajo la fase orgánica que contiene los esteres metílicos formados, la cual se almacenó a la temperatura de 4°C, hasta su inyección en el cromatógrafo.

Se ha utilizado un cromatógrafo Shimatzu, modelo GC-2010 Plus, provisto de un detector de ionización de llama, con el siguiente programa de temperaturas: temperatura inicial del horno 150°C, durante 8 minutos. A continuación, se realizó una elevación de temperatura a razón de 3°C/min hasta alcanzar los 190°C, permaneciendo a esta temperatura durante 24 minutos.

Se ha empleado una columna capilar, Supelco, de sílice fundida de alta polaridad, SP 23830, de 30 m de longitud y 0,25 µm de diámetro de espesor de película.

El flujo de gas (Helio), ha sido de 0,7 cm<sup>3</sup>/min, equivalente a una velocidad lineal de 0,238 m/s, y una relación de venteo 100:1. Tanto la temperatura del inyector como del detector ha sido de 220°C.

En todas las determinaciones, se han inyectado 1,4  $\mu$ l de disolución de esteres metílicos.

Los porcentajes, en peso, de cada de los componentes separados, son proporcionales a las áreas de los picos obtenidos. El orden en el que se registran los esteres metílicos de los ácidos grasos es, de menor a mayor masa molecular. Dentro de una misma masa molecular, aparecen, en orden, los esteres metílicos de los ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados.

Los resultados se expresaron en porcentajes (%) de cada ácido graso presente, comparándolos con los límites dados por la Norma Marroquí (2003).

Se determinaron la suma de los ácidos grasos saturados ( $\Sigma$ AGS), monoinsaturados ( $\Sigma$ AGMI), poliinsaturados ( $\Sigma$ AGPI), y esenciales ( $\Sigma$ AGE), así como la relación  $\omega 6/\omega 3$ .

### 3.5.2.2 Ceras

Se ha realizado la determinación del contenido de ceras, mediante cromatografía de gases con columna capilar, siguiendo el método descrito por la Comisión de la Unión Europea (2011). Para ello, se siguieron las etapas que a continuación se detallan.

#### a) Preparación de los reactivos

- *Sudán I, a 1% en hexano*: se pesó 1 g de Sudán I, y se disolvió en 100  $\text{cm}^3$  de n-hexano para cromatografía.
- *Gel de sílice, con granulometría comprendida entre 60 y 200  $\mu\text{m}$* : se mantuvo el gel en el horno a 500°C, durante 4 horas. Tras su



enfriamiento, se le añadieron 2% de agua ultrapura, respecto a la cantidad de gel de sílice empleada. Se agitó vigorosamente, para homogeneizar la masa, y se mantuvo en el desecador, durante 12 horas antes de su utilización.

- *Disolución de patrón interno de araquidato de laurilo, a 0,1% (m/v) en hexano:* se pesó 0,1 g del patrón interno, y se disolvió en 100 cm<sup>3</sup> de hexano.
- *Disolvente para elución n-hexano:éter etílico (99:1, v:v):* se prepara el disolvente, inmediatamente antes de su utilización.

#### b) Preparación de la columna cromatográfica y separación de las ceras:

En una columna de vidrio Pobel, para cromatografía, se introdujo 15 g de gel de sílice previamente preparado, suspendido en 10 cm<sup>3</sup> de n-hexano. Producida la sedimentación espontáneamente, se completó, golpeando la columna con una varilla para que el lecho cromatográfico sea más homogéneo. Se dejó eluir el hexano, y se añadieron otros 30 cm<sup>3</sup> de hexano, para eliminar posibles impurezas.

Se pesaron, en un matraz erlenmeyer de 25 cm<sup>3</sup>, 500 mg de la muestra de aceite a analizar, y se le adicionaron 200 µl del patrón interno previamente preparado. A continuación, se transfirió la muestra, así preparada, a la columna cromatográfica, con ayuda de dos porciones de 2 cm<sup>3</sup> cada una, de n-hexano.

Se dejó fluir el disolvente, hasta 1 mm por encima del nivel del gel de sílice. A continuación se añadió el disolvente para elución, n-hexano:éter etílico, 99:1, al cual se añadieron gotas de la solución de Sudán I, para controlar visualmente la correcta elución de las ceras.

Se recojo la fracción resultante, manteniendo un flujo aproximado de 15 gotas cada 10 segundos. La elución se ha dado por finalizada, un momento antes de que la franja coloreada comience a eluir, dado que el tiempo de retención del Sudán I se encuentra, entre el de las ceras y el de los triglicéridos.

Se evaporó la fracción resultante, en un rotavapor Büchi (modelo R-114), hasta la práctica eliminación del disolvente, y se llevó a completa sequedad con una corriente débil de nitrógeno. Finalmente, se le adicionaron 4 cm<sup>3</sup> de n-heptano, y se analizó mediante cromatografía de gases.

Se ha utilizado un cromatógrafo Shimatzu, provisto de un detector de ionización de llama, con el siguiente programa de temperaturas (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2.** Condiciones de trabajo para la determinación cromatográfica de las ceras

Al inicio	20°C/min	5°C/min	
80°C	→	140°C	→ 335°C
(1 min)			(20 min)

Se ha empleado una columna capilar, HP-5, de 15 m de largo, de diámetro interno de 0,320 mm, recubierta por dentro con líquido de repartición, de espesor uniforme de 0,25 µm.

El flujo de gas (Helio) ha sido de 14 cm<sup>3</sup>/min, con una temperatura del inyector de 200°C, y del detector de 350°C.

En todas las determinaciones, se han inyectado, directamente, 1µl de disolución de ceras.

Se efectuó la identificación de cada pico, en función de los tiempos de retención, y se calculó el contenido total en ceras, expresado en mg/kg de materia grasa, según el método descrito por el Reglamento de la Comisión de la Unión Europea (2011) (ec. [3.28]).

$$Ceras = \frac{(\sum A_x) m_s 1000}{A_s m} \quad [3.28]$$

Donde:

Ceras: contenido en ceras (mg/kg de materia grasa)

$\sum A_x$ : suma de las áreas, de cada pico x, de cada ceras ( $\text{mm}^2$ )

$m_s$ : peso del patrón interno (mg)

$A_s$ : área del pico del patrón interno ( $\text{mm}^2$ )

m: peso de la muestra de aceite (g)

### 3.5.2.3 Contenido en esteroides

Para la determinación del contenido en esteroides, se siguieron las etapas siguientes (Comisión de la Unión Europea, 1992):

#### a) Preparación del insaponificable

Se introdujo, en un matraz de 250  $\text{cm}^3$ , 500  $\mu\text{l}$  de disolución de colesterol al 0,2% en cloroformo, como patrón interno, y se evaporó en corriente de nitrógeno, hasta sequedad. A continuación, se pesó, en el mismo matraz, 5 g de muestra seca y filtrada de aceite a analizar. Se le añadieron 50  $\text{cm}^3$  de disolución etanólica de hidróxido potásico 2 N, con refrigerante de reflujo, y se calentó en baño maría, con ligera ebullición, agitando energicamente hasta que

se produjera la saponificación, una vez la solución límpida. Se calentó, durante 20 minutos más y, a continuación, se le añadieron 50 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, por la parte superior del refrigerante, y se enfrió el matraz a 30°C aproximadamente.

Se transvasó el contenido del matraz a un embudo de separación de 500 cm<sup>3</sup>, mediante varios lavados con un total aproximado de 50 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, y se agregaron 80 cm<sup>3</sup> de éter etílico, se agitó enérgicamente, y se dejó reposar hasta separación de las fases.

Se separó la fase acuosa inferior, pasándola a un segundo embudo de separación, y se efectuaron otras dos extracciones de la fase acuosa, por el mismo procedimiento, utilizando cada vez de 60 a 70 cm<sup>3</sup> de éter etílico. Se reunieron las fracciones etéreas en un mismo embudo de separación, y se lavaron varias veces, con 50 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, cada vez, hasta que el agua de lavado presentara una reacción neutra.

Una vez eliminada el agua de lavado, se filtró sobre sulfato sódico anhidro, a un matraz de 250 cm<sup>3</sup>, previamente pesado, lavando el embudo y el filtro con pequeñas cantidades de éter etílico.

Se destiló el éter etílico, hasta que se quedaran unos pocos cm<sup>3</sup>, y se secó en una corriente de nitrógeno, completando el secado en una estufa, a 105°C durante 15 minutos aproximadamente, se dejó enfriar en un desecador y posteriormente se pesó.

#### b) Separación de la fracción de esteroides

*Preparación de las placas básicas:* Se sumergieron completamente, las placas con gel de sílice, en la solución etanólica 0,2 N de hidróxido potásico, durante 10 segundos, se dejaron secarse en campana durante dos horas y, por

último, se mantuvieron en una estufa regulada a 105°C, durante una hora. Se conservaron en un desecador, hasta el momento de su utilización.

Se introdujo, en la cubeta de desarrollo de las placas, una mezcla de hexano:éter etílico, 65:35 (v:v), hasta una altura de 1 cm aproximadamente, se cerró la cubeta, y se dejó transcurrir media hora como mínimo, de forma que se alcanzara el equilibrio liquido-vapor.

Se preparó una solución de insaponificable, previamente obtenida, en cloroformo al 5%, y se depositaron 0,3 cm<sup>3</sup> de dicha disolución en la placa cromatográfica previamente preparada, a unos 2 cm de uno de los bordes, formando una línea fina y uniforme. A la altura de la línea de aplicación, se depositaron, en un extremo de la placa, 3 µl de la disolución de colesterol al 0,2% en cloroformo, para poder identificar la banda de estos, una vez efectuado el desarrollo.

Se introdujo la placa en la cubeta de desarrollo, se tapó y se dejó que se produjera la elución, hasta que el frente del disolvente se situara a 1 cm aproximadamente del borde superior de la placa.

Se sacó la placa de la cubeta, se evaporó el disolvente, en un corriente de aire caliente. Se pulverizó la placa uniformemente, con una solución de 2,7-diclorofluoresceína. Al examinar la placa a la luz ultravioleta, se puede identificar la banda de los esteroides, mediante comparación con la mancha obtenida a partir de la solución de referencia. Se marcaron los límites de la banda, a lo largo de los márgenes de fluorescencia.

Se rascó el gel de sílice contenido en el área delimitada, se introdujo el material obtenido, finamente triturado, en un embudo con papel jarabe (modelo Filter-Lab, PL 1330100), y se le añadieron 10 cm<sup>3</sup> de cloroformo caliente. Se recojó el filtrado en un matraz de 50 cm<sup>3</sup>, previamente pesado. Se lavó el residuo en el filtro, tres veces con éter etílico, empleando cada vez unos 10 cm<sup>3</sup>, recogiendo cada vez el filtrado. Se evaporó el filtrado, hasta sequedad, y

luego en corriente ligera de nitrógeno. Se recogió con algunas gotas de acetona, se evaporó de nuevo hasta sequedad, y se introdujo en una estufa a 105°C, durante unos 10 minutos. Se dejó enfriar en el desecador y se pesó.

El residuo que queda en el matraz está formado por la fracción de esteroides.

### c) Preparación de los trimetilsililéteres

Se agregó, al matraz que contiene la fracción de esteroides, 150 µl el reactivo de silanización formado por una mezcla de hexametildisilazano (HMDS), trimetilclorosilano (TMCS), y piridina, 3/1/9 (v/v/v). Se agitó cuidadosamente, hasta la completa disolución de los esteroides. La disolución quedó lista para el análisis mediante cromatografía de gases.

Se ha utilizado un cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 Plus, provisto de un detector de ionización de llama, con temperatura de la columna de 270°C.

Se utilizó una columna capilar de sílice fundida, de 30 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interno, recubierta interiormente de fase estacionaria SE 52, con un espesor uniforme de 0,25 µm. El flujo de gas (Helio) ha sido de 1 cm<sup>3</sup>/min, y una relación de división de 1/70. Se ha fijado la temperatura de la columna a 270°C, del inyector a 280°C, y del detector a 290°C.

En todas las determinaciones, se inyectó 1 µl de solución de esteroides.

Para la identificación de los diferentes picos, se utilizaron los tiempos de retención, y la comparación con mezclas de trimetilsililéteres de los esteroides (Gharby, 2012).

Se expresó el contenido de cada uno de los esteroides, en mg/kg de materia grasa, según [3.29].

$$Esterol_x = \frac{A_x m_s 1000}{A_s m} \quad [3.29]$$

Siendo:

Esterol<sub>x</sub>: contenido en esteroide x (mg/kg)

A<sub>x</sub>: área del pico del esteroide x (mm<sup>2</sup>)

m<sub>s</sub>: peso de colesterol añadido (mg)

A<sub>s</sub>: área del pico del colesterol (mm<sup>2</sup>)

m: peso de la muestra tomada para la determinación (g)

Se registró el contenido de cada uno de los esteroides, en mg/kg de materia grasa, y se sumó como esteroides totales.

Además, se calculó el porcentaje de cada uno de los esteroides simples, mediante la siguiente expresión [3.30].

$$Esterol_x = \frac{A_x}{\Sigma A} 100 \quad [3.30]$$

Siendo:

Esterol<sub>x</sub> (%)

A<sub>x</sub>, área del pico del esteroide x (mm<sup>2</sup>)

ΣA, suma de las áreas de todos los picos (mm<sup>2</sup>)

Posteriormente, se compararon los resultados obtenidos, con los límites dados por la Norma Marroquí (IMANOR, 2003).

### 3.5.3 Contenido en antioxidantes

Para conocer el contenido en antioxidantes, se consideraron los que se indican seguidamente y sus procedimientos de determinación.

#### 3.5.3.1 Componentes fenólicos totales

Se ha utilizado el método descrito por Vásquez-Roncero *et al.* (1973), con el objetivo de determinar el contenido en componentes fenólicos totales (CFT) en las muestras de aceite de argán, aplicando el reactivo de Folin-Ciocalteu (mezcla de ácidos fosfomolibdico y fosfowolfrámico).

**Preparación de la recta de calibrado:** Se preparó, a partir de una disolución de ácido caféico de 0,5 g/l, tomando volúmenes de 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 25 cm<sup>3</sup> de esta disolución, y enrasando hasta 100 cm<sup>3</sup> con agua ultrapura. De este modo, se han obtenido disoluciones de 5, 10, 25, 50, 75, 100 y 125 mg/l, respectivamente. A continuación, de cada una de estas disoluciones, se tomó 5 cm<sup>3</sup>, y se introdujo en un matraz aforado de 50 cm<sup>3</sup>. Se le adicionaron 35 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, y 2,5 cm<sup>3</sup> del reactivo de Folin-Ciocalteu, y, después de 3 minutos de reacción, 5 cm<sup>3</sup> de hidróxido de sodio (NaOH) al 5%. Se agitó la mezcla, y se enrasó con agua ultrapura, hasta 50 cm<sup>3</sup>. Transcurridos 45 minutos a la obscuridad, se midió la absorbancia, en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo, modelo Helios Gamma, de un solo haz, a 725 nm, utilizando agua ultrapura como blanco.



Se pesaron 10 g de aceite filtrado, y se disolvieron en 50 cm<sup>3</sup> de n-hexano. Se realizó, por triplicado, una extracción líquido-líquido, con 20 cm<sup>3</sup> de una mezcla metanol:agua (60:40), en embudo de decantación. Por cada extracción, se agitó la mezcla, durante unos 5 minutos, en agitador orbital Selecta, Rotabot. Se recogieron los extractos, en un matraz aforado, y se enrasaron a 100 cm<sup>3</sup> con agua ultrapura. Se dejó decantar, para separar algún resto de aceite.

En un matraz aforado de 50 cm<sup>3</sup>, se colocaron, 5 cm<sup>3</sup> del extracto metanólico previamente obtenido, 35 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, y 2,5 cm<sup>3</sup> de reactivo Folin-Ciocalteu. Se agitó, y se dejó reposar unos 3 minutos, para el desarrollo de la reacción. Se agregó 5 cm<sup>3</sup> de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH, al 5% (p/v), para crear medio básico, y se enrasó a 50 cm<sup>3</sup> con agua ultrapura, agitando para homogeneizar.

Después de 45 minutos de tiempo de reacción a la obscuridad, se midió la absorción a una longitud de onda de 725 nm.

Como blanco, se empleó una disolución, preparada de forma similar, a la que no se le ha añadido extracto de polifenoles.

Los resultados obtenidos, en función de la recta de calibrado, se expresaron en mg de ácido caféico por kg de aceite.

### 3.5.3.2 Tocoferoles

Se analizaron los tocoferoles, por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), de acuerdo con el método estándar de la IUPAC (1992).

Se pesaron aproximadamente 2 g de la muestra de aceite, en un matraz de 25 cm<sup>3</sup>. Se le añadió una cantidad de hexano, y se movió para disolver la muestra. Se enrasó a 25 cm<sup>3</sup> con el mismo disolvente.

Se transfirieron, las muestras en viales de inyección, en inyector automático con refrigerador, modelo Sil-20 Acht, y se analizaron por HPLC, equipado con una columna analítica HPCLm modelo phenomenex, de tamaño 250 x 4,0 mm, de 5 µm de tamaño de partícula, Lichrospher Sil 60.

La detección se realizó utilizando un detector fluorescente, Shimatzu RF-20A, programado con una longitud de onda de excitación de 290 nm, y una longitud de onda de emisión de 330 nm.

La fase móvil fue constituida de propan-2-ol al 0,5% en n-hexano (v/v), con un flujo de 0,5 cm<sup>3</sup>/min, a través de una bomba de elución, modelo LC-20AD.

La temperatura del horno ha sido de 25°C, y se inyectó 20 µl de muestra, previamente filtrada, con filtro de nylon, de poro 0,22 µm.

Se identificaron los tocoferoles, comparando su tiempo de retención con los de tocoferoles estándares (α, β, γ y δ tocoferoles).

Se cuantifican, utilizando la expresión [3.31] dada en el método de la IUPAC (1992),

$$x - \text{tocoferol} = \frac{C \times a \times D \times 25}{A \times m} \quad [3.31]$$

Siendo:

x-tocoferol: contenido, en α, β, γ o δ-tocoferol (µg/g)

C: concentración del tocoferol, α, β, γ, o δ (µg/cm<sup>3</sup>)

a: media de las áreas de pico obtenida para el α, β, γ, o δ-tocoferol, en la muestra (mm<sup>2</sup>)

D: factor de dilución

A: media de las áreas de pico obtenida para el estándar de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , o  $\delta$ -tocoferol ( $\text{mm}^2$ )

m: masa de la muestra (g)

Se expresaron los resultados, en mg/kg de aceite, por cada uno de los tocoferoles,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ . Se calculó también el porcentaje de cada uno, así como el contenido en tocoferoles totales, en mg/kg.

Se compararon los resultados con los límites dados por la Norma Marroquí (IMANOR, 2003).

*Preparación de los estándares de tocoferoles:* Se preparó una solución de  $\alpha$ -tocoferol, a partir de 10 mg del estándar, en un matraz de  $100 \text{ cm}^3$ , y se enrasó a  $100 \text{ cm}^3$  con hexano.

Se evaporaron, en rotavapor,  $10 \text{ cm}^3$  de esa disolución, en un matraz a temperatura que no sobrepasó  $40^\circ\text{C}$ . Una vez todo el hexano evaporado, se añadieron  $10 \text{ cm}^3$  metanol, y se disolvió el  $\alpha$ -tocoferol. Se midió la absorbancia de la disolución a 292 nm, en un espectrofotómetro UV-Vis Thermo, modelo Helios Gamma, de un solo haz, con metanol como blanco, y se calculó la concentración, en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  de  $\alpha$ -tocoferol, dividiendo la absorbancia por 0,0076.

Se prepararon, de forma similar, las disoluciones y las alícuotas para espectrofotometría, de los estándares  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$  tocoferoles, como se ha descrito para el  $\alpha$ -tocoferol. Se midió la absorbancia de cada una de las tres disoluciones, a las longitudes de onda que se midieran, dividiendo la absorbancia obtenida por el factor correspondiente, para obtener el cálculo de la concentración,

$\beta$ -tocoferol:  $\lambda = 296$  nm, factor = 0,0089

$\gamma$ -tocoferol :  $\lambda = 298$  nm, factor = 0,0091

$\delta$ -tocoferol:  $\lambda = 298$  nm, factor = 0,0087

Se mezcló un volumen apropiado de los soluciones preparadas, y se diluyó con hexano, para tener una disolución que contuviera entre 1 y 5  $\mu\text{g}$  por  $\text{cm}^3$  de cada tocoferol.

Se inyectaron 20  $\mu\text{l}$  de cada estándar preparado, así como la mezcla de los estándares, previamente preparada, para determinar la media de las áreas de pico, para cada estándar  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , o  $\delta$ -tocoferol.

### 3.5.4 Otros compuestos

Se ha evaluado la presencia en el aceite de argán, de los compuestos que se indican seguidamente.

#### 3.5.4.1 Carotenoides totales

Se ha realizado, la valoración global del contenido en carotenoides, siguiendo el método propuesto por Mínguez-Mosquera *et al.* (1991). Consiste en determinar la absorbancia de una disolución de aceite de argán, a la longitud de onda de máxima absorción, del componente mayoritario de la fracción carotenoide, que es la luteolina.

En matraz aforado de 10  $\text{cm}^3$ , se disolvieron 3 g de aceite filtrado, en ciclohexano, enrasando a 10  $\text{cm}^3$ .

Una vez homogeneizada la disolución, se leyó la absorbancia a 470 nm en un espectrofotómetro UV-Vis, Thermo, mod. Helios Gamma, de un solo haz, utilizando el ciclohexano como blanco.

El contenido en carotenoides totales, se calculó a partir de la expresión [3.32].

$$\text{Carotenoides} = \frac{E V_F}{P E_{1\%}} 10000 \quad [3.32]$$

Siendo:

Carotenoides: carotenoides totales (mg/kg)

E: absorbancia del aceite a 470 nm

V<sub>F</sub>: volumen final de ciclohexano (cm<sup>3</sup>)

E<sub>1%</sub>: coeficiente de extinción. E<sub>0</sub> = 2000 para la luteína

P: peso de la muestra (g)

#### 3.5.4.2 Fósforo

Se determinó el contenido en fósforo de los aceites de argán, por el método oficial de la AOAC, 991.20 (1995).

Después de la mineralización de la muestra de aceite por adición de óxido de zinc, el residuo soluble de fosfato ácido forma un complejo azul, con molibdato sódico, en presencia de ácido ascórbico como agente reductor. La intensidad del color azul se mide espectrofotométricamente a 823 nm.

*Preparación de la recta de calibrado:* Se preparó la recta de calibrado, a partir de una disolución de fosfato de potasio di-hidrogenado, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> de 0,01 mg P/cm<sup>3</sup>, tomando volúmenes de 0; 1; 2; 3; 4; 5 y 6 cm<sup>3</sup> de esta disolución,

diluyendo con 15 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, añadiendo 20 cm<sup>3</sup> de la solución molibdato-ácido ascórbico, y enrasando con agua ultrapura hasta 50 cm<sup>3</sup>.

Se midió la absorbancia, a 823 nm, de cada disolución, en un espectrofotómetro UV-Vis, Thermo, mod. Helios Gamma, de un solo haz, y se hizo la recta de calibrado de la absorbancia en función de la concentración en fósforo.

Se pesaron entre 0,5 y 1,5 g de muestra en un crisol, y se le adicionó 0,5 g de óxido de zinc. Para controlar posible contaminación, se preparó un blanco, incluyendo un crisol vacío en los ensayos, tratando el blanco de la misma forma que las muestras.

Se secó la muestra, durante 1 a 2 horas, a 105°C, se pre-incineró sobre placa hasta que se quemara, se colocó el crisol, en una mufla a 525 °C, durante 4 horas, y se enfrió a temperatura ambiente.

Se adicionaron 5 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura, y 5 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico, HCl a la ceniza, se tapó el crisol, y se calentó a ebullición lenta, durante 5 minutos. Se filtró la solución, en un frasco volumétrico de 100 cm<sup>3</sup>, se lavaron el interior del tapón y el crisol, 5 veces, con 5 cm<sup>3</sup> de agua ultrapura caliente.

Se enfrió la disolución, a temperatura ambiente, y se neutralizó añadiéndole hidróxido de potasio, KOH al 50%, hasta que se puso opalescente, con un precipitado del óxido de zinc, Zn(OH)<sub>2</sub>. Se adicionaron gotas de ácido clorhídrico, hasta que desapareció la turbidez, se dejó enfriar, a temperatura ambiente, y se enrasó con agua ultrapura.

Se pipetearon 5 cm<sup>3</sup> de esta disolución, en un balón volumétrico de 50 cm<sup>3</sup>, se diluyó con 15 cm<sup>3</sup> de agua, y se le añadieron 20 cm<sup>3</sup> de una mezcla de molibdato:ácido ascórbico (25:10). Se tapó, y se sometió la muestra a ebullición vigorosa, en baño maría, durante 15 minutos.

Se enfrió a temperatura ambiente, se completó el volumen con agua ultrapura, y se midió la absorbancia a 823 nm en un espectrofotómetro UV-Vis, Thermo, modelo Helios Gamma, de un solo haz, utilizando agua ultrapura como blanco.

Se determinó la concentración en fósforo de la muestra, a partir de la recta de calibrado previamente preparada. Se calculó el contenido en fosforo (P), a partir de la expresión [3.33], dada en el método oficial de la AOAC (1995).

$$Fósforo = 100 \frac{(V_2 / V_1)P}{W} \quad [3.33]$$

Siendo:

Fósforo: contenido en fósforo (g/100 g)

$V_1$ : volumen de la solución utilizada en la reacción de coloración ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$ : volumen del matraz que contiene las cenizas ( $\text{cm}^3$ )

P: cantidad de fósforo de la recta de calibrado, correspondiente a la absorbancia leída, (mg)

W: peso de la muestra (mg)

### 3.5.5 Estabilidad oxidativa: Método de Rancimat

Este método, permite la determinación automática de la estabilidad a la oxidación de la materia grasa, sin el uso de productos químicos o contaminantes, y sin valoraciones que demandan mucho tiempo (ISO, 1996).

Consiste en someter la muestra de aceite a una oxidación forzada, mediante una corriente de aire seco y filtrado, a una temperatura definida de

98°C. Pasado un tiempo de inducción ( $t$ , en horas), se desprenden componentes de degradación volátiles, mayoritariamente ácidos orgánicos, que son retenidos en una trampa de agua, y que se registran automáticamente mediante lecturas de la conductividad en función del tiempo.

La representación gráfica de las lecturas automáticas de la conductibilidad permite determinar el tiempo en que cada muestra soporta las condiciones forzadas de oxidación. El tiempo de inducción no es sólo una buena indicación de la estabilidad a la oxidación del aceite, sino también del estado momentáneo de la calidad del mismo.

Para la determinación de la estabilidad de los aceites de argán, se ha empleado un equipo Metrohm, modelo Rancimat 743.

Se tomaron, para cada determinación,  $3,0 \pm 0,01$  g de aceite a través de cual se hizo borbotear aire, con flujo de  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Se puso el aceite en el tubo de reacción, y se introdujo en el bloque calefactor. Se conectó el tubo de absorción, el suministro de aire y el registro de la conductividad, mediante un ordenador portátil Hewlett-Packard, modelo Cn x 9000.

La representación de la variación de la conductividad, en función del tiempo, permite determinar el periodo de inducción (PI, en horas), que cada muestra soporta en las condiciones forzadas de oxidación a 98°C.

### **3.5.6 Desarrollo del color del aceite**

Como indicador de la presencia de los productos de reacción de Maillard en aceites, se midió la intensidad del color. Como índice de desarrollo del color, se determinó la absorbancia a 420 nm, de la disolución de aceite en cloroformo al 5,0% (p/v), en espectrofotómetro UV-Vis, modelo Helios Gamma de un solo haz, utilizando cloroformo como blanco (Yoshida *et al.*, 1999).



### 3.5.7 Otros parámetros

Se han determinado otros parámetros físicos y de transporte, como son los que se indican a continuación.

#### 3.5.7.1 Densidad del aceite

La densidad,  $\rho$ , de un aceite se define como la relación entre su masa ( $m_{\text{aceite}}$ ) y el volumen ( $V_p$ ) que ocupa.

Para la determinación de la densidad del aceite, se ha utilizado el método del picnómetro, modelo Pobel. Para ello, se pesó el picnómetro limpio y seco, de un volumen aproximado de  $10 \text{ cm}^3$ , se llenó completamente, incluido el capilar, con agua ultrapura y se pesó de nuevo ( $m_{\text{agua}}$ ).

Finalmente, se llenó de la misma forma con aceite, cuya densidad se desea determinar y se pesó ( $m_{\text{aceite}}$ ).

Todas las pesadas con el picnómetro, se realizaron a una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , utilizando una incubadora OVAN, con un tiempo de contacto de 15 minutos.

A  $20^\circ\text{C}$ , la densidad del agua ultrapura es  $\rho_{\text{agua}} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$ . A partir de la densidad, conociendo la masa de agua, se podía deducir el volumen exacto del picnómetro ( $V_p$ ) a  $20^\circ\text{C}$ , ecuación [3.34].

$$V_p = \frac{m_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}}} \quad [3.34]$$

Siendo:

$V_p$ : volumen del picnómetro ( $\text{cm}^3$ )

$m_{\text{agua}}$ : peso del agua ultrapura (g)

$\rho_{\text{agua}}$ : densidad del agua ultrapura,  $0,9982 \text{ g/cm}^3$

A partir de estos datos, mediante [3.35], se puede calcular la densidad del aceite.

$$\rho_{\text{aceite}} = \frac{m_{\text{aceite}}}{V_p} \quad [3.35]$$

Siendo:

$\rho_{\text{aceite}}$ : densidad del aceite ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_{\text{aceite}}$ : peso del aceite (g)

$V_p$ : volumen del picnómetro ( $\text{cm}^3$ )

### 3.5.7.2 Viscosidad dinámica y cinemática

La viscosidad es la propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo, cuando se le aplica una fuerza. Se determina, empleando un viscosímetro Cannon-Fenske (Fig. 3.7).



**Fig. 3.7.** Viscosímetro capilar Cannon-Fenske, Afora nº 26349, serie 300

Se determinaron la viscosidad dinámica y la viscosidad cinemática:

- a) La viscosidad dinámica o absoluta, es la medida, del tiempo que tarda el aceite en fluir a través de un tubo capilar, a una temperatura determinada. Su unidad es el centipoise.

La viscosidad dinámica,  $\mu$ , viene dado por la ecuación [3.36].

$$\mu = K \rho t \quad [3.36]$$

Siendo:

$\mu$ : viscosidad dinámica (centipoise)

K: constante propia del viscosímetro, dada por el fabricante (cSk/s)

$\rho$ : densidad del aceite a 40° C (g/cm<sup>3</sup>)

t: tiempo de fluencia, de recorrido del fluido en el viscosímetro (s)

- b) La viscosidad cinemática es la característica propia de un líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad del producto. Su unidad es el centiStoke.

La viscosidad cinemática,  $\nu$ , se determina mediante [3.37].

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad [3.37]$$

Siendo:

$\nu$ : viscosidad cinemática (centiStoke)

$\mu$ : viscosidad dinámica (centipoise)

$\rho$ : densidad del aceite a 40°C (g/cm<sup>3</sup>)

Según la normativa ISO 3104 (1994), se mide la viscosidad a 40 ± 1°C, utilizando un baño termostático. El viscosímetro se encuentra sumergido en este baño.

Se ha utilizado un baño termostático con un calentador de resistencia eléctrica, J.P. Selecta, modelo VB-1423, con un controlador de temperatura, Crison, 638Pt, y un viscosímetro capilar Cannon-Fenske, Afora nº 26349, serie 300.

Antes de cada utilización, se limpió el viscosímetro con agua ultrapura, seguido de acetona y aire seco. Se introdujo 10 cm<sup>3</sup> de aceite a analizar, y se sumergió el viscosímetro en el baño termostático que tiene la temperatura deseada. Por succión, se elevó el aceite al capilar, hasta que el menisco rebasara la marca superior del bulbo. Se dejó fluir el aceite y, con un cronómetro, se midió el tiempo que tardara en atravesar el bulbo, hasta su marca inferior (Fig. 3.7).

Para la determinación de la viscosidad cinemática, se calculó la densidad de cada muestra a 40°C, utilizando el mismo picnómetro y la misma incubadora que para la densidad a 20°C, como se indicó en el apartado 3.5.7.1 de esta memoria.

Por otra parte, se midió la densidad y viscosidad dinámica,  $\mu$ , a las diferentes temperaturas de 20, 30, 40, y 50°C, con el objetivo de observar el efecto de la misma sobre la viscosidad.

Se representó gráficamente el logaritmo neperiano de la viscosidad dinámica ( $\ln\mu$ ) frente a la temperatura ( $1/T$ , en grados Kelvin), para estudiar la influencia de la temperatura sobre la viscosidad dinámica del aceite mediante la ecuación de Guzmán-Andrade [3.38] (Guzmán, 1913):

$$\mu = A e^{B/T} \quad [3.38]$$

### 3.6 CARACTERIZACIÓN SENSORIAL DEL ACEITE

Para la caracterización sensorial del aceite de argán, se utilizaron copas transparentes recubiertas de un vidrio de reloj, y mantenidas a  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ , conteniendo 13,5 g de muestra a analizar (Fig. 3.8)



**Fig. 3.8** Copas para la cata del aceite de argán, a una temperatura de  $28^\circ\text{C}$

Para la determinación del perfil sensorial de cada muestra de aceite de argán, se siguió la Norma del COI (2015), utilizando la siguiente hoja de perfil, inspirada en la utilizada para el aceite de oliva virgen, en la que aparecen atributos negativos o defectos y atributos positivos, específicos del aceite de argán, como se muestra a continuación (Fig. 3.9).

**HOJA DE PERFIL DE ACEITE DE ARGÁN VIRGEN**

**INTENSIDAD DE PERCEPCIÓN DE LOS DEFECTOS**

Caprino \_\_\_\_\_

Moho \_\_\_\_\_

Quemado \_\_\_\_\_

Rancio \_\_\_\_\_

Otros (cuáles) \_\_\_\_\_

**INTENSIDAD DE PERCEPCIÓN DE LOS ATRIBUTOS POSITIVOS**

Dulce \_\_\_\_\_

Frutado \_\_\_\_\_

Aspectos visuales:

Notas olfativas:

**Nombre del catador:**

**Código de la muestra:**

**Fecha:**

**Observaciones:**

**Fig. 3.9.** Hoja de perfil del aceite de argán virgen

a) Defectos:

Caprino: Flavor de los aceites obtenidos de almendra resultante de frutos comidos y digeridos por cabras.

Moho: Flavor característico del aceite obtenido de almendra en la que se han desarrollado abundantes hongos y levaduras por haber permanecido amontonada con humedad varios días.

Quemado: Flavor de los aceites obtenidos de almendra demasiada tostada o quemada.

Rancio: Flavor de los aceites que han sufrido un proceso oxidativo profundo.

Otros (cuales): Atributos negativos no enumerados, percibidos por el catador, que deben de ser descritos con mayor precisión

b) Atributos positivos:

Dulce: Sensación compleja gustativo-quinestésica, típica del aceite donde el amargor y el picante son apenas perceptibles ( $\leq 2$ ).

Frutado: Conjunto de las sensaciones olfativas, características del aceite procedente de almendra tostada, a una intensidad de torrefacción adecuada, y percibidos por vía directa y/o retronasal.

c) Aspectos visuales: Nitidez, translucidez u opacidad, textura y color del aceite

d) Notas olfativas: Sensaciones aromáticas olfativas, directas o retronasales.



El procedimiento seguido para el análisis sensorial, se sintetiza en: cada catador que ha formado parte del panel debía oler, y después probar el aceite sometido a examen. A continuación, tenía que señalar en las escalas de 10 cm de la hoja de perfil puesta a su disposición, la intensidad a la que percibió cada uno de los atributos negativos y positivos (Fig. 3.9).

En caso de que se percibieron atributos negativos no enumerados, dichos atributos debían anotarse, en el apartado "Otros: cuáles", empleando los términos que los describan con mayor precisión.

Los catadores anotaron también las notas olfativas percibidas, así como describieron los aspectos visuales del aceite.

El método de cálculo utilizado fue lo de la mediana (Norma COI, 2015), ecuación [3.39].

$$Me = [P(X < x_m) \leq \frac{1}{2} \wedge P(X \leq x_m) \geq \frac{1}{2}] \quad [3.39]$$

La mediana (Me) es el número real  $x_m$ , caracterizado por el hecho de que, la probabilidad (P), de que los valores de la distribución (X), sean inferiores a este número  $x_m$ , sea inferior o igual a 0,5, y de que, simultáneamente, la probabilidad (P), de que los valores de la distribución (X), sean inferiores o iguales a  $x_m$ , sea superior o igual a 0,5.

Una definición más práctica, sería definir la mediana como el 50º percentil de una distribución, de números ordenados de modo creciente. En otras palabras, representa el valor central de una serie ordenada impar, o la media de los dos valores centrales de una serie ordenada par.

Para cada muestra, se calculó la mediana de los defectos percibidos, y de cada uno de los atributos positivos: frutado y dulce. Se tomaron en cuenta los

aspectos visuales (color, nitidez y textura) destacados, así como las notas olfactivas percibidas, por la mayoría de los catadores y las eventuales observaciones notadas.

Como criterios organolépticos, la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003) habla de 'color característico del producto designado', de 'olor y sabor sin olor y sabor ajenos, y sin flavor a rancio'. Además, en la clasificación comercial de los aceites de argán vírgenes 'extra', 'fino', 'corriente' o 'lampante', no se toma en cuenta la valoración sensorial cuantitativa, como en el caso del aceite de oliva virgen.

Gutiérrez *et al.* (1989), han presupuesto un índice global de calidad (IGC), en el que intervienen, con distintas ponderaciones, índices físico-químicos y sensoriales. Este índice proporciona una escala continua de calidad, y viene definido por la expresión [3.40].

$$IGC = 2,71 + 0,91 PO - 0,81 IA - 0,09 K_{270} - 0,025 IP \quad [3.40]$$

Siendo:

IGC: índice global de calidad

PO: puntuación organoléptica (mediana)

IA: índice de acidez (mg KOH/kg aceite)

$K_{270}$ : absorción al ultravioleta a 270 nm

IP: índice de peróxidos (mEqO<sub>2</sub>/kg)

Este índice, permite clasificar los aceites de forma continua y más eficaz. No obstante, según Uceda *et al.* (2008), habría que avanzar más, introduciendo

otros parámetros, como la estabilidad, que permitieran predecir el comportamiento del aceite en la etapa de comercialización.

Se ha calculado el índice global de calidad (IGC), de las muestras de aceite de argán, obtenidos de almendra tostada, a diferentes intensidades de torrefacción, cuyo perfil sensorial fue determinado.

La metodología desarrollada en la investigación, se resume en el diagrama de flujo, Fig. I de los anexos.

### **3.7 DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS**

Diseñar un experimento significa planificarlo para obtener el máximo de información necesaria sobre el problema tratado, con un mínimo número de ensayos. De hecho, el diseño estadístico de experimentos (DEE), se define como una metodología de planificación y análisis basada en herramientas estadísticas.

#### **3.7.1 Metodología**

El diseño estadístico de experimentos (DEE), es un método que permite seleccionar la estrategia experimental óptima, para obtener informaciones, evaluando los resultados experimentales obtenidos con máxima fiabilidad.

Se emplearon, como variables independientes, la temperatura (°C) y el tiempo (min) de torrefacción de las almendras, para comprobar su influencia sobre las características y la calidad de los aceites extraídos de dichas almendras.

Se ha definido, para cada una de estas variables, intervalo de valores o niveles. Se empleó un diseño factorial completo a dos niveles, de tipo  $2^k$ .

El objetivo era, optimizar los parámetros de la torrefacción, etapa clave en la elaboración del aceite de argán alimentario.

### 3.7.2 Optimización del proceso: método de superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta (RSM), es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que, una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es, diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta, y a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es, establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta.

Es una herramienta útil para describir indicadores de calidad, durante el proceso de los alimentos, pues se aplicó con éxito a varios métodos. Su mayor ventaja, es la posibilidad de reducir el número de ensayos necesario para lograr información suficiente, para obtener resultados estadísticamente significativos.

Con respecto al proceso de torrefacción, las condiciones de torrefacción de la semilla de café (Mendes *et al*, 2001), nuez de pistacho (Kahyaoglu, 2008), avellana (Uysal *et al.*, 2009), y café de maíz o 'maife' (Youn y Chung, 2012), fueron optimizadas utilizando el procedimiento RSM.

Esto sugiere que, el mismo es posible con las condiciones de torrefacción de la almendra de argán, con el objetivo de mejorar la calidad del aceite obtenido. Por lo tanto, estas condiciones deben de ser optimizadas, considerando diferentes variables, para asegurar el mejor aceite posible.

### 3.7.3 Diseño factorial

En el diseño factorial, se investigaron, simultáneamente, los efectos de la temperatura y tiempo de torrefacción sobre las respuestas, tales como rendimiento industrial, parámetros de calidad de los aceites obtenidos, contenido en antioxidantes (compuestos fenólicos totales y tocoferoles), y estabilidad oxidativa.

## 3.8 SOFTWARE UTILIZADO PARA LOS ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Para el diseño de experimentos y análisis de datos experimentales, se ha utilizado el software 'Statgraphics Centurion', versión XVI.

Cada valor de los datos experimentales correspondía a la media aritmética de tres mediciones  $\pm$  desviación estándar de la media (SD).

Para el estudio del efecto del proceso de torrefacción sobre las características físico-químicas y sensoriales de los aceites obtenidos, se han hecho análisis de la variancia (ANOVA), de doble vía, fijando como umbral de significación  $P < 0,05$ , para determinar las diferencias significativas.

## 3.9 CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS

A continuación, se presenta un listado, con el nombre, fórmula, origen y pureza de los reactivos químicos utilizados en este trabajo.

### A

Acetona,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ , PA-ACS-ISO, Sigma-Aldrich

Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , PA, 99-100%, glacial, Panreac

Ácido ascórbico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 99%, Sigma-Aldrich

Ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , PA, Panreac

Ácido caféico,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ,  $\geq 98,0\%$ , Sigma-Aldrich

Ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ , Panreac

Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%, PA-ISO, Panreac

Agua ultrapura, resistividad 18,2 m $\Omega$

Aire sintético, Air Liquide

Alfa-tocoferol,  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ , Supelco

Almidón soluble,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , PA, Panreac

Araquidato de Lauril,  $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma

Azul de metileno,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , PA, Panreac

## B

Beta-tocoferol,  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$ , 90%, Supelco

Borato de sodio,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Sigma-Aldrich

## C

Ciclohexano,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , PA 99,9%, Panreac

Cloroformo, Trichlorometano,  $\text{CHCl}_3$ , PA, 99,0%, Panreac

Cloruro de acetilo,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , 99%, Panreac

Colesterol,  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma

## D

Delta-tocoferol,  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$ , Supelco

Diclorofluoresceína (2,7),  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_5$ , PA, AGS, Panreac

## E

EDTA, ácido etilendiamina tetraácetico,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ , 99-100%, Panreac

Etanol absoluto,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , PA, 99,5%, Panreac

Éter etílico,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , PA, 99,5%, Panreac

Etilenglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , 99,5%, Panreac

## F

Fenolftaleína,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , PA-ACS, Panreac

Folin-Ciocalteu, tungstato y molibdato de sodio, ácido ortofosfórico, Panreac

Fosfato monoácido de sodio, fosfato sódico,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Panreac

Fosfato de potasio dihidrogenado,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 99%, Panreac

## G

Gamma-tocoferol,  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$ , Supelco

Gel de sílice, dióxido de silicio 60, granulometría 60- 200  $\mu\text{m}$ , Merck

## H

Heptano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , Panreac

Hexano,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , PA, 95%, Panreac

Hexano,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , para cromatografía, Panreac

Hidróxido de potasio, KOH, PA, 85%, Panreac

Hidróxido de sodio lentejas, NaOH, 98%, Panreac

## L

Lana de vidrio lavada, Panreac

Lauril sulfato sódico,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$ , 95%, Sigma-Aldrich

## M

Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 99,9%, Sigma-Aldrich

Molibdato sódico,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 98%, Sigma-Aldrich

## N

N-cetil-N,N,N-trimetil amonio bromuro, Merck

Nitrógeno, N, Air Liquide

## O

Óxido de zinc, ZnO, ACS, Acrós Organics

## P

Pentanol, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, 99%, Sigma-Aldrich

Propan-2-ol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, 99,8%, Panreac

## R

Rojo de metilo, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Merck

## S

HMDS+TMCS+Piridína, 3:1:9 (Sylon HTP), Supelco

Sudán I, 1-fenil-azo-2-naftol, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich

Sulfato cúprico, CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O, 99-100%, Panreac

Sulfato de sodio anhidro, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck

## T

Tetraborato de sodio, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 10H<sub>2</sub>O, 99-110%, Panreac

Tiosulfato de sodio 5-hidrato, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 100%, PA, Panreac

## Y

Yoduro de potasio, KI, PA-ACS-ISO, Panreac



### 3.10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**AOAC, Association of Official Agriculture Chemists** (1995). Official Method 991.20, Nitrogen (Total) in Milk. 16th Ed., Gaithersburg, MD, sec. **33.2.11**.

**AOAC, Association of Official Agricultural Chemists** (1995). Official Method 995.11, Phosphorus (Total) in foods. Colorimetric method, *Journal of AOAC International*, **79**, 1408-1409.

**COI, Consejo Oleícola Internacional** (2015). Análisis sensorial del aceite de oliva. Método de evaluación organoléptico del aceite de oliva virgen, COI/T.20/Doc. nº 15/Rev. 8.

**Comisión de la Unión Europea** (1992). Reglamento (CEE) relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis, **248/91**, Anexo V, 1-83.

**Comisión de la Unión Europea** (2011). Método para la determinación del contenido en ceras y en esteres metílicos y etílicos de los ácidos grasos mediante cromatografía de gases con columna capilar, **61/2011**, Anexo II, 5-13.

**Gharby S.** (2012). Contribution à la valorisation de l'huile d'Argane. Influence de l'origine du fruit (terroir, forme) et de la méthode d'extraction sur la composition chimique, les caractéristiques organoleptiques et la stabilité de l'huile d'argane. Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Rabat, Maroc.

**Gutiérrez-Rosales F., González-Quijano R.** (1989). Parámetros de calidad en el aceite de oliva. I, III Simposio Nacional del Aceite de Oliva. Expoliva-89.

**Guzmán J.** (1913). *Anales de la Sociedad Española de física y Química*, **11**, 353-363.

**IMANOR, Institut Marocain de Normalisation** (2003). Norme marocaine NM 08.5.090. Huiles d'Argane. Spécifications, Rabat, Marruecos.

**IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry** (1992). Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, **60**, 6, 877-892. Oxford, Reino Unido.

**ISO, International Organization for Standardization** (1994). Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica, **3104**. Ginebra, Suiza.

**ISO, International Organization for Standardization** (1996). Animal and vegetable fats and oils – Determination of oxidative stability (accelerated oxidation test), **6886**. Ginebra, Suiza.

**Jones D.B.** (1941). Factors of converting percentages of nitrogen in foods and feeds into percentages of proteins, Circular nº **183**. United States, Department of Agriculture. Washington, D.C.

**Kahyaoglu T.** (2008). Optimization of the pistachio nut roasting process using response surface methodology and gene expression programming, *LWT-Food Science and Technology*, **41**, 26-33.

**Künsch U., Schärer H., Patrian B., Höhn E., Conedera M., Sassella A., Jermini M., Jelmini G.** (2001). Effects of roasting on chemical composition and quality of different chestnut (*Castanea sativa* Mill) varieties, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **81**, 1106-1112.

**Lepage G., Roy CC.** (1984). Improved recovery of fatty acid through direct transesterification without prior extraction or purification, *Journal of Lipid Research*, **25**, 1391-1396.

**Martínez-Suárez J.M., Muñoz E., Alba J., Lanzón A.** (1975). Informe sobre utilización del Analizador de Rendimientos Abencor, *Grasas y Aceites*, **26**, 379-385.

**Mendes L.C., De Menezes H.C., Aparecida, M., Da Silva, A.P.** (2001). Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora conillon*) using acceptability tests and RSM, *Food Quality and Preference*, **12**, 153-162.

**M'hirit O.** (1989) L'arganier une espèce fruitière forestière à usages multiples”, Formation Forestière Continue, thème 'l'Arganier', *Annales de la Recherche Forestière*, **31**, **57**, 6-8.

**Mínguez-Mosquera, M.I., Rejano-Navarro L., Gandul-Rojas B., Sánchez-Gómez A.H., Garrido-Fernández J.** (1991). Color pigment correlation in virgin olive oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **68**, 332-334.

**Molina-Sánchez T.** (2008). Estudio comparativo de microtalcos naturales aplicados como coadyuvantes tecnológicos en la elaboración de los aceites de oliva vírgenes, Memoria de iniciación a la investigación. Universidad de Jaén, Jaén, España.

**TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry** (2013). T 11 m-59, T 15 os-58, T 222 os-74.

**Uceda M., Hermoso M.** (2008). El cultivo del olivo. Editores científicos: Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. Junta de Andalucía, Consejería de Agricultura y Pesca & Ed. Mundi-Prensa, Madrid, Barcelona, México.

**Uysal N., Sumnu G., Sahin S.** (2009). Optimization of microwave-infrared roasting of hazelnut, *Journal of Food Engineering*, **90**, 255-261.

**Van Soest P.J., Robertson J.B.** (1979). Proceeding in standardization of analytical methodology for feed, Ottawa, Canadá.

**Vázquez-Roncero, A., Janer Del Valle, C., Janer Del Valle M.L.** (1973). Determinación de los polifenoles totales del aceite de oliva, *Grasas y Aceites*, **24**, 350-357.

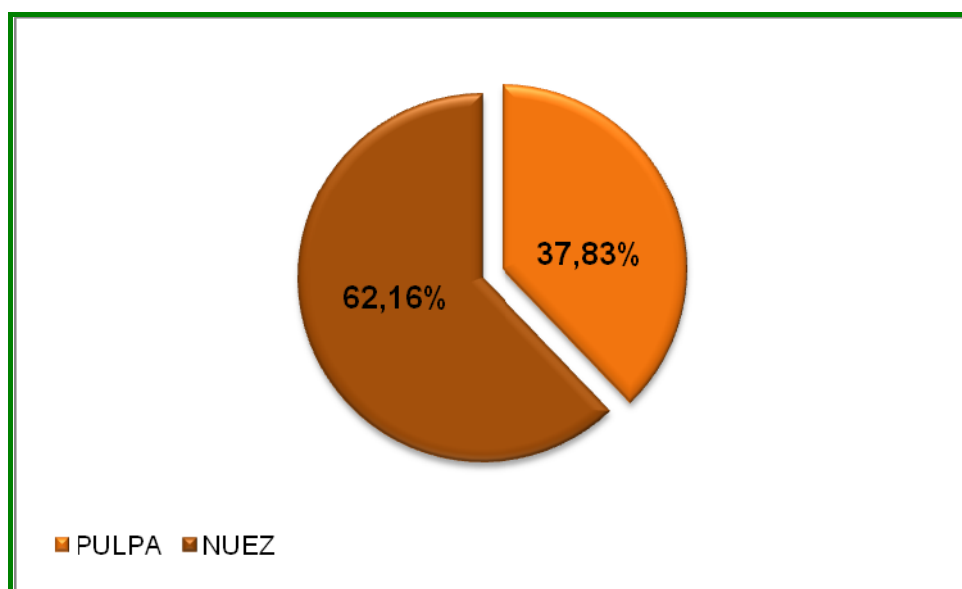
**Yoshida H., Takagi S., Mitsuhashi S.** (1999). Tocopherol distribution and oxidative stability in oils prepared from hypocotyls of soybeans roasted in microwave oven, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **76**, 915-920.

**Youn K.S., Chung H.S.** (2012). Optimization of the roasting temperature and time for preparation of coffee-like maize beverage using the response surface methodology, *LWT-Food Science and Technology*, **46**, 305-310.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

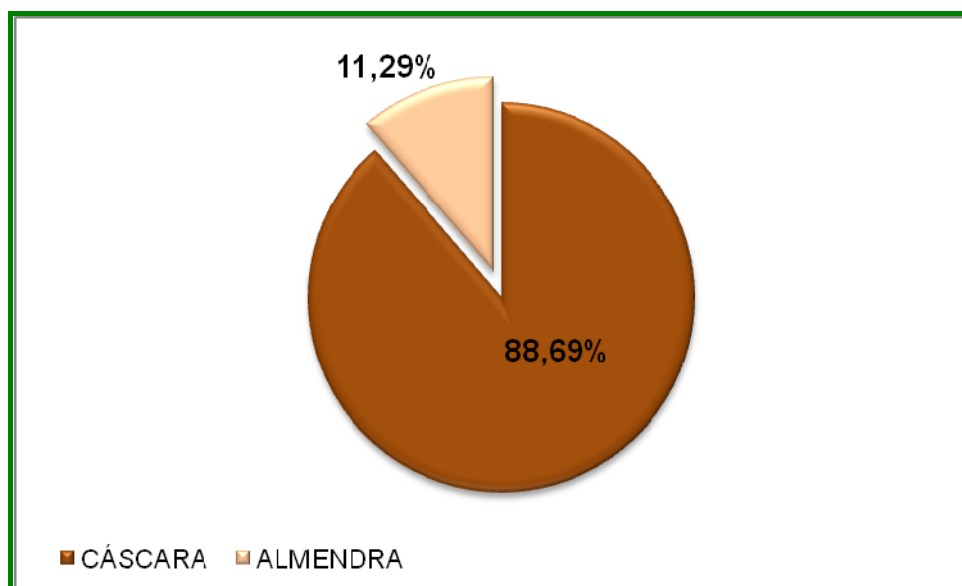
#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL FRUTO Y ALMENDRA

A cada uno de los tres lotes de fruto de argán recogidos, F11, F12 y F13, y con la humedad relativa de equilibrio, se le caracterizaron los constituyentes: pulpa, cáscara y almendra. Así, la pulpa representa una media de 37,83% del fruto, y la nuez 62,16%, en relación a materia seca (Fig. 4.1), resultados que son acordes con la bibliografía (Charrouf, 1984).



**Fig 4.1.** Porcentaje medio de pulpa y nuez del fruto de argán, en relación a materia seca

Por otra parte, la almendra representa una media de 11,29% de la nuez (% en base seca). Así, de 6 kg de nuez, se obtienen, aproximadamente, 677 g de almendra, lo que significa un porcentaje ligeramente superior al 10% en base seca (Fig. 4.2).

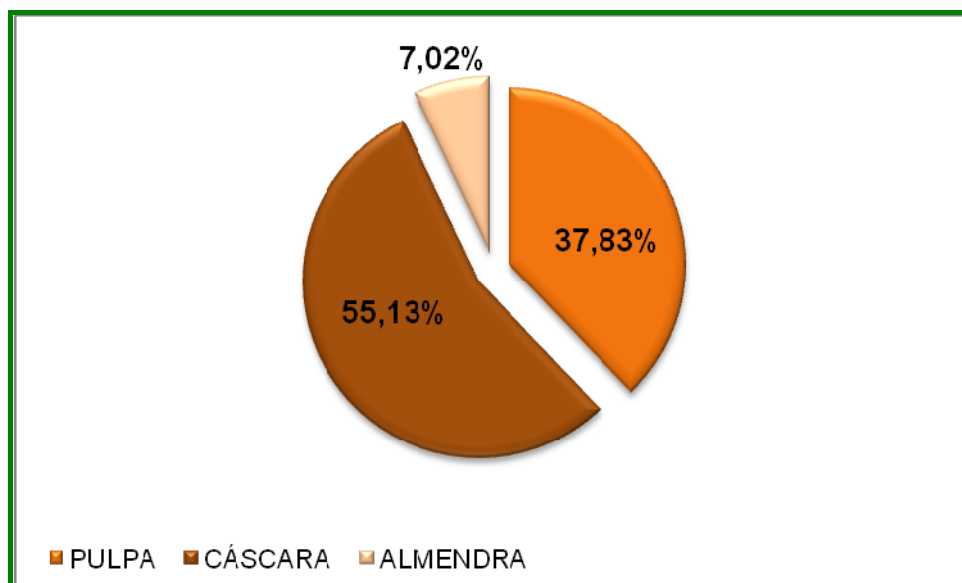


**Fig 4.2.** Porcentaje medio de almendra y cáscara en la nuez de argán, en relación a materia seca

La almendra es el constituyente más importante por su riqueza en aceite, y representa menos del 10 % del peso seco del fruto, con una media del 7,02% (Fig. 4.3). En este caso, de 10 kg de fruto se obtienen 702 g de almendra. Coincidiendo el porcentaje de almendra con lo señalado por Charrouf (2002).

Por su parte, la cáscara representa un porcentaje medio bastante alto del peso total del fruto, el 55,13%, en base seca.





**Fig 4.3.** Porcentaje medio de pulpa, cáscara y almendra del fruto de argán en relación a materia seca

Los resultados de cada año de recogida, así como las medias, se encuentran en la Tabla I de los anexos.

A efectos de comparación, se puede indicar que, en la aceituna de la variedad 'Picual', la relación pulpa/nuez (o pulpa/hueso) oscila entre 2 y 4 mientras que, en el fruto de argán, es de 0,60 (Tabla 4.1).

La relación cáscara/almendra (o hueso/almendra), en ambos frutos, es similar, mientras que la relación pulpa/almendra es menor en el caso del fruto de argán.

**Tabla 4.1.** Relaciones del fruto de argán y de la aceituna, expresadas en relación a materia seca

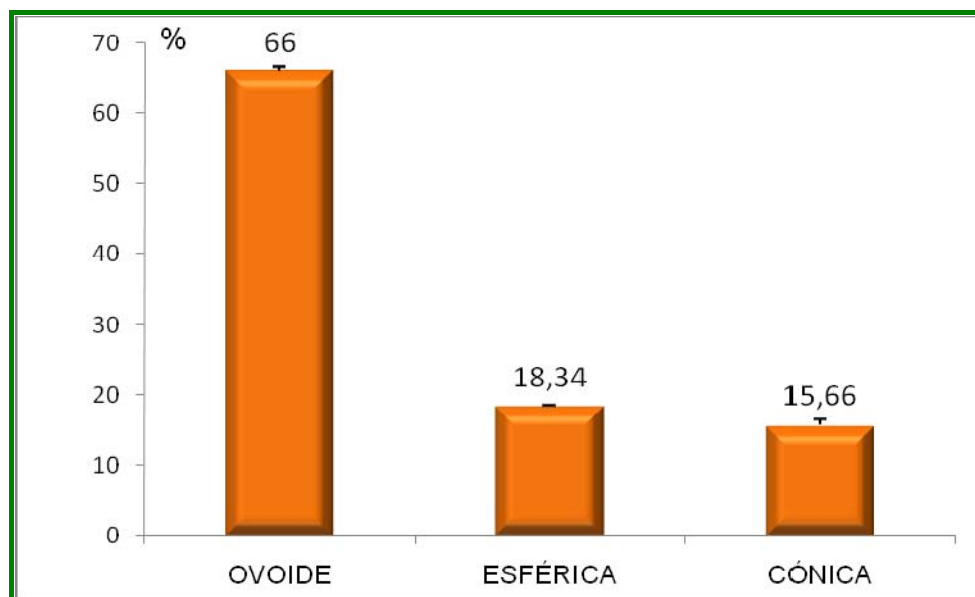
Año de recogida	pulpa/nuez	cáscara/almendra	pulpa/almendra
2011	0,62	7,62	5,33
2012	0,64	7,83	5,65
2013	0,56	8,11	5,19
Media	0,60 ± 0,04	7,85 ± 0,24	5,39 ± 0,23
Aceituna <sup>[1]</sup> (‘Picual’)	2,1 - 4,0	7,0 - 9,5	28,5 - 37,5

<sup>[1]</sup>Molina-Sánchez (2008)

En relación a la geometría del fruto, se han encontrado varias formas de la drupa de argán, ovoide, esférica y cónica. Esta observación coincide con lo indicado en la bibliografía (Chadefaud y Emberger, 1960).

Como se ha dispuesto de fruto maduro y secado al sol, en lugar de fruto fresco, las medidas de longitud y anchura se hicieron sobre la nuez, a partir de 1 kg de fruto. Se expresaron los resultados en porcentaje, en peso, para cada una de las diferentes formas.

En la muestra utilizada, la nuez de forma ovoide representa la mayoría, aproximadamente el 66%, y parece la más común en la zona de recogida (Fig. 4.4).



**Fig 4.4.** Porcentaje medio de las diferentes formas de nuez de argán

La longitud de la nuez oscila entre 21,19 y 31,04 mm, por 15,45 a 16,85 mm de ancho, con una relación L/A de 1,25-1,87; datos concordantes con la bibliografía (Chadefaud y Emberger, 1960). El peso medio de la nuez varía entre 3,12 y 3,45 g.

En el caso del argán, se conoce una sola variedad, *Argania sideroxylon* o *Argania spinosa* L., a pesar de las diferentes formas que puede tener el fruto y la nuez (Linné, 1737).

Los resultados de cada año de recogida, peso medio, longitud, anchura y longitud/anchura aparecen en la Tabla II de los anexos.

La humedad de la almendra fresca oscila entre 3,49 y 4,52%, con una media de 3,88%, datos coincidentes con la bibliografía (Harhar *et al.*, 2011).

En cuanto a las otras partes del fruto, la pulpa tiene una humedad media de 12,29%, y la cáscara del 8,12% (Tabla III, anexos).

La almendra es el constituyente más importante del fruto de argán, la materia grasa representa aproximadamente su mitad, con una media de 53,72% en base seca (Tabla 4.2).

**Tabla 4.2.** Rendimiento medio, en base seca ( $R_S$ ), y húmeda ( $R_H$ ), de las diferentes partes del fruto de argán

Media de los 3 años	Pulpa	Cáscara	Almendra
$R_S, \%$	$6,19 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,01$	$53,72 \pm 5,03$
$R_H, \%$	$5,42 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,01$	$51,64 \pm 5,07$

La extracción por disolvente de almendras frescas de argán, da un rendimiento en materia grasa de aproximadamente el 55% (Charrouf, 1984; Charrouf y Guillaume, 1999; Charrouf, 2002; Harhar *et al.*, 2011).

La cáscara es la parte del fruto con menos grasa, el 0,35%, mientras que la pulpa contiene el 6,19%, en base seca.

Los resultados de cada año estudiado se recogen en la Tabla IV de los anexos.

De las tres fracciones, pulpa, cáscara y almendra, la cáscara contiene mayor proporción en fibras, con un porcentaje alto en lignina, con una media de 43,27%.

Los datos bibliográficos indican un porcentaje de celulosa de 12,90% en pulpa, y 16% en almendra (Fellat-Zarrouk *et al.*, 1987); siendo los resultados obtenidos en esta investigación del mismo orden, con 11,60% y 18,75% de celulosa en pulpa y almendra, respectivamente.

Por otra parte, la almendra es el elemento más rico en proteína total (PT), con una media de 20,50% en base fresca, y 21,34% en base seca (Tabla 4.3).

**Tabla 4.3.** Porcentaje medio en cenizas, fibras y proteína total (PT), de las diferentes partes del fruto de argán, referido a base seca

	Pulpa	Cáscara	Almendra
Cenizas	4,42 ± 0,03	0,30 ± 0,03	1,92 ± 0,03
Lignina	19,54 ± 0,22	43,27 ± 0,35	7,81 ± 0,18
Hemicelulosa	3,32 ± 0,03	28,99 ± 0,29	0,67 ± 0,05
Celulosa	11,60 ± 0,10	16,34 ± 0,41	18,75 ± 0,78
PT/MF*	4,19 ± 0,31	0,73 ± 0,07	20,50 ± 0,54
PT/MS**	4,77 ± 0,34	0,72 ± 0,12	21,34 ± 0,50

\*Proteína total en base fresca

\*\*Proteína total en base seca

Es interesante comparar los resultados obtenidos sobre la pulpa, con los dados en la bibliografía. El porcentaje en cenizas corresponde con los de Dupin (1949) y Fellat-Zarrouk *et al.* (1987), y los contenidos en celulosa y materia grasa coinciden con los de Fellat-Zarrouk *et al.* (1987), mientras que el porcentaje en proteínas es algo menos (Tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Composición química de la pulpa del fruto de argán (% en base seca)

	Media	[1]	[2]	[3]
Cenizas	4,42 ± 0,03	4,1	0,2	4,6
Celulosa	11,60 ± 0,10	12,9	5,7	5,9
Proteínas	PT/MF*	4,19 ± 0,31	-	-
	PT/MS**	4,19 ± 0,34	6 - 8	-
Lípidos	R <sub>S</sub>	6,19 ± 0,04	6,0	5,0
	R <sub>H</sub>	5,42 ± 0,04	-	-

\*Proteína total en base fresca

\*\*Proteína total en base seca

[1]: Fellat-Zarrouk *et al.* (1987)

[2]: Sandret (1957)

[3]: Dupin (1949)

Los resultados de cenizas y materia orgánica, las fibras y el extracto, el nitrógeno y la proteína, de las diferentes partes del fruto de argán, se recogen en las Tablas V, VI y VII (anexos).

En cuanto al análisis elemental, se puede destacar que la almendra de argán no contiene azufre. El elemento mayoritario es el carbono, con una media de 60,07%, mientras que el minoritario es el nitrógeno, con una media de 3,34% (Tabla 4.5).

**Tabla 4.5.** Análisis elemental de la almendra de argán y contenido en proteína cruda ( $P_{Cruda}$ ) expresado en porcentaje en peso.

Año	N	C	H	S	O	$P_{Cruda}$
2011	3,31±0,01	59,08±0,08	11,07±0,03	0	26,54 ±0,12	20,69±0,01
2012	3,27±0,01	62,40±0,08	11,11±0,03	0	23,22±0,02	20,44±0,06
2013	3,45±0,01	58,75±0,07	10,97±0,04	0	26,83±0,05	21,56±0,01
Media	3,34±0,09	60,07±2,02	11,05±0,07	0	25,53±2,00	20,89±0,59

El porcentaje en proteína cruda ( $P_{Cruda}$ ) se calculó a partir del análisis elemental, multiplicando el porcentaje en nitrógeno (N) por 6,25. El valor medio es de 20,89%, lo que confirma los resultados obtenidos con el método Kjeldahl, en la Tabla 4.3.

En resumen, la almendra es rica en materia grasa (más de la mitad de su peso), y en proteína; mientras que la pulpa es rica en carbohidratos, siendo una fuente de energía utilizada como pienso de ganado (Tabla 4.6). La cáscara es rica en fibras, sobre todo lignina, siendo utilizada como combustible.

**Tabla 4.6.** Contenido medio en carbohidratos (%)

	Pulpa	Cáscara	Almendra
Media de los 3 años	37,51 ± 0,21	1,89 ± 0,56	8,11 ± 5,39

La Tabla 4.7 recoge la densidad de la almendra fresca, para cada año de recogida, así como la de la aceituna de la variedad 'Picual'. Pudiéndose observar que la densidad de la almendra es un poco menor que la de la aceituna.

**Tabla 4.7.** Densidad ( $\rho$ ) de la almendra fresca de argán y de la aceituna variedad 'Picual' ( $\text{g/cm}^3$ )

Año	2011	2012	2013
$\rho$	0,5618 ± 0,0000	0,5630 ± 0,0000	0,5632 ± 0,0000
$\rho_{\text{media}}$	0,5627 ± 0,0000		
Aceituna ( <i>Picual</i> ) <sup>[1]</sup>	0,5762		

<sup>[1]</sup>Molina-Sánchez (2008)

## 4.2 TORREFACCIÓN DE LA ALMENDRA

Se hicieron varios ensayos, en una tostadora eléctrica, sobre la almendra A13, para encontrar la temperatura y el tiempo mínimos de torrefacción. La almendra empieza a tostarse a partir de una temperatura de 150°C, con un tiempo de torrefacción mínimo de 10 minutos. Del mismo modo, la temperatura y tiempo máximos fueron determinados. Así, la almendra empieza a quemarse a una temperatura de 200°C, durante 50 minutos de torrefacción.

A partir de los datos obtenidos, el intervalo de temperatura elegido fue de 150 a 200°C, y un tiempo comprendido entre 10 y 50 min, con un punto central

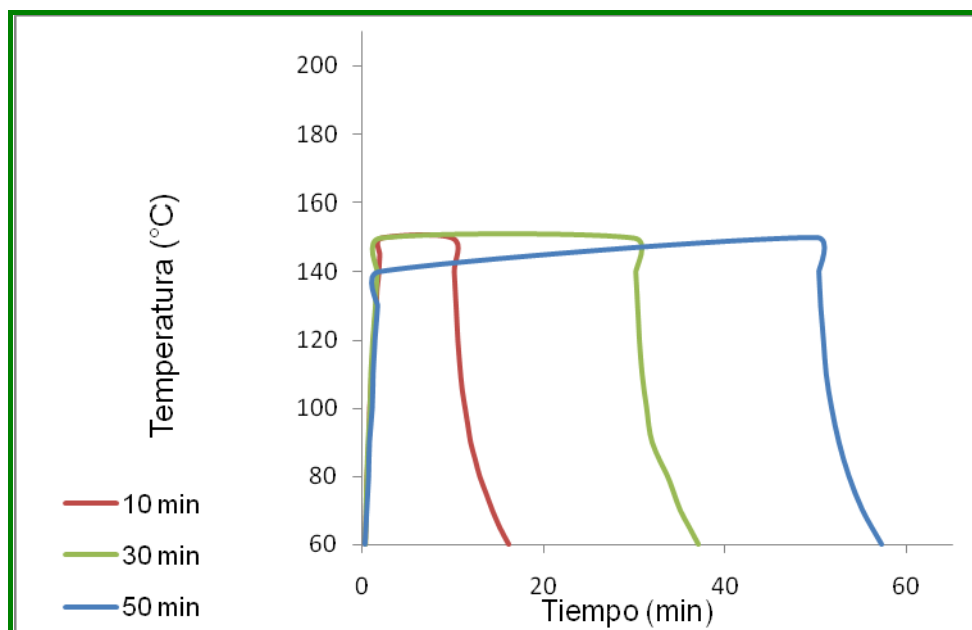
a 175°C, 30 min. En total, se aplican nueve intensidades de torrefacción diferentes, sobre la almendra A14 (Tabla 4.8).

**Tabla 4.8.** Temperaturas y tiempos elegidos para las intensidades de torrefacción (Almendra, A14)

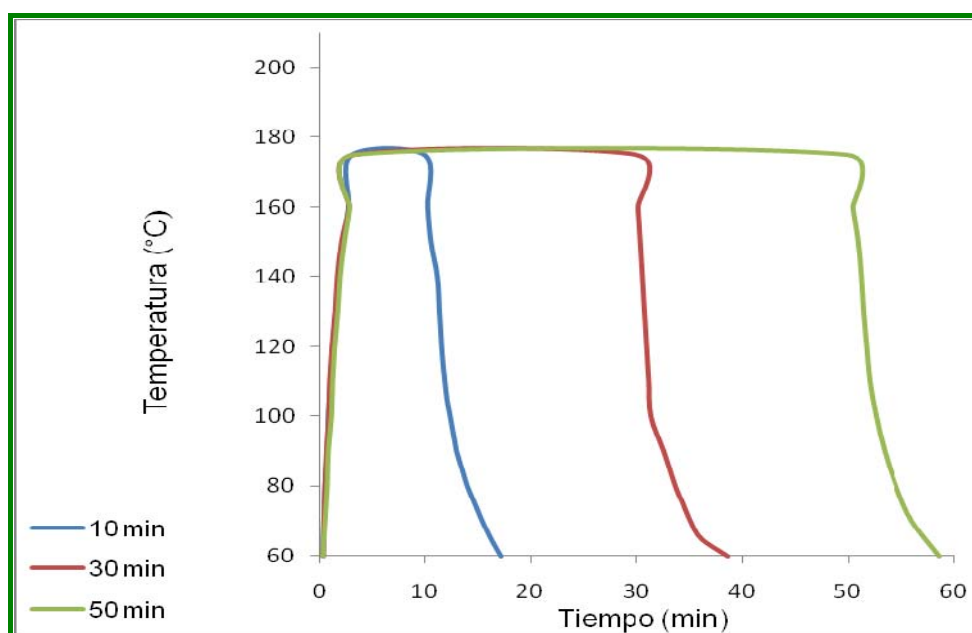
Temperatura, °C	Tiempo, min	Código de la muestra
150	10	150-10
150	30	150-30
150	50	150-50
175	10	175-10
175	30	175-30
175	50	175-50
200	10	200-10
200	30	200-30
200	50	200-50

Se representó, para cada una de las intensidades de torrefacción, la curva 'temperatura en función del tiempo', con una fase de calentamiento, desde 60°C hasta la temperatura elegida, una fase constante a la temperatura fijada, y una fase de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura de 60°C (Fig. 4.5, 4.6 y 4.7).

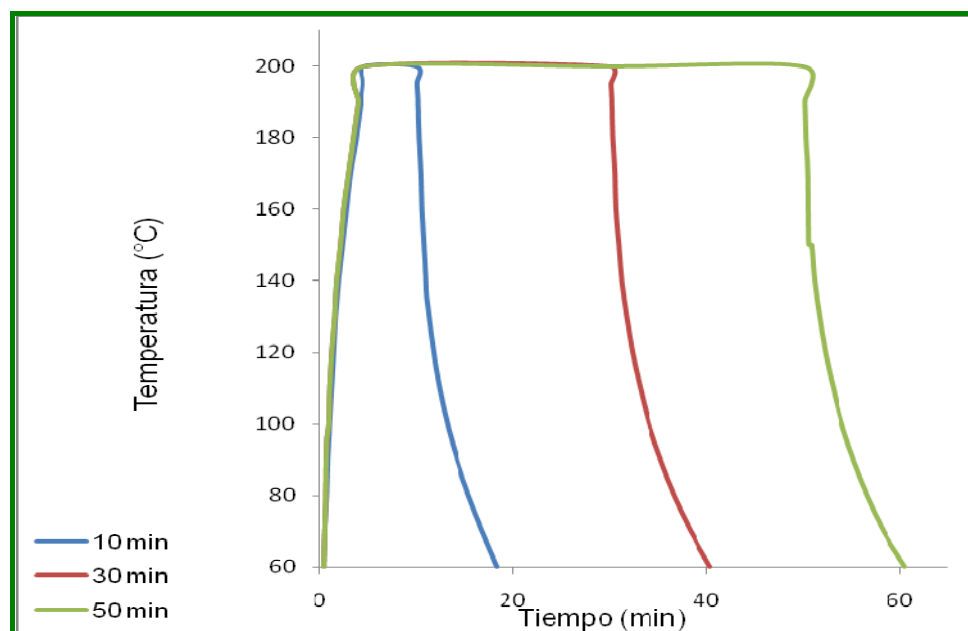




**Fig 4.5.** Torrefacción de la almendra, a 150°C, a diferentes tiempos



**Fig 4.6.** Torrefacción de la almendra, a 175°C, a diferentes tiempos



**Fig 4.7.** Torrefacción de la almendra, a 200°C, a diferentes tiempos

Se midió la duración de cada fase del proceso, para cada intensidad de torrefacción: fase de calentamiento desde 60°C hasta la temperatura elegida T, fase constante a la temperatura elegida T, y fase de enfriamiento, desde la temperatura elegida T hasta 60°C (Tabla 4.9).

**Tabla 4.9.** Duración (min) de cada fase del proceso de torrefacción de la almendra, a diferentes temperaturas y tiempos

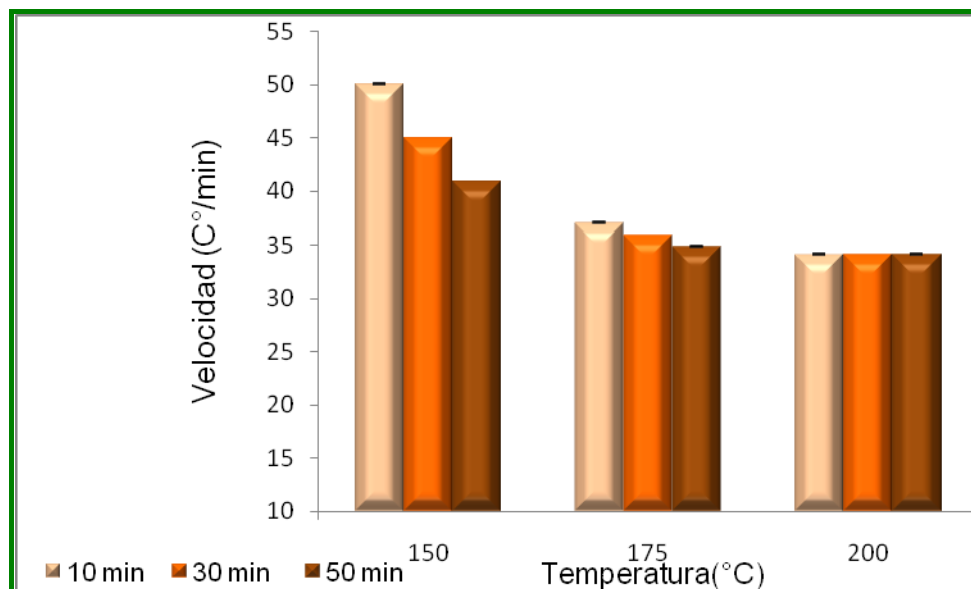
Temperatura, °C	Tiempo, min	Calentamiento	Constante	Enfriamiento
		60 a T°C	T°C	T a 60°C
150	10	1,8 ± 0,0	8,2 ± 0,0	6,6 ± 0,0
150	30	2,0 ± 0,0	28 ± 0,0	6,8 ± 0,0
150	50	2,2 ± 0,0	47,8 ± 0,0	7,2 ± 0,0
175	10	3,1 ± 0,0	6,9 ± 0,0	7,1 ± 0,0
175	30	3,2 ± 0,0	26,8 ± 0,0	8,6 ± 0,0
175	50	3,3 ± 0,0	46,7 ± 0,0	8,7 ± 0,0
200	10	4,1 ± 0,0	5,9 ± 0,0	8,3 ± 0,0
200	30	4,1 ± 0,0	25,9 ± 0,0	10,3 ± 0,0
200	50	4,1 ± 0,0	45,9 ± 0,0	10,5 ± 0,0

Teniendo en cuenta la subida de la temperatura, desde 60°C hasta la temperatura elegida, la torrefacción en sí, se considera como el conjunto: 'fase de calentamiento + fase constante'.

Así, la fase constante de torrefacción, a 150°C, dura unos 2 minutos menos que el tiempo fijado (10, 30 ó 50 min), con una fase de calentamiento de 2 minutos. A 175°C, la fase constante dura 3 minutos menos, y a 200°C, dicha fase dura 4 minutos menos que el tiempo fijado.

Por otra parte, cuanto más alta es la temperatura de torrefacción, más durará la fase de enfriamiento. Así, a 150°C, esta fase tarda unos 7 minutos, a 175°C entre 7 y 9 min, mientras que a 200°C, se necesitan de 8 a 10 minutos para alcanzar la temperatura de 60°C.

Se representó la velocidad de la fase de calentamiento, en función de la temperatura y del tiempo de torrefacción (Fig. 4.8).



**Fig 4.8.** Velocidad de la fase de calentamiento (°C/min), a diferentes temperaturas y tiempos de torrefacción de la almendra

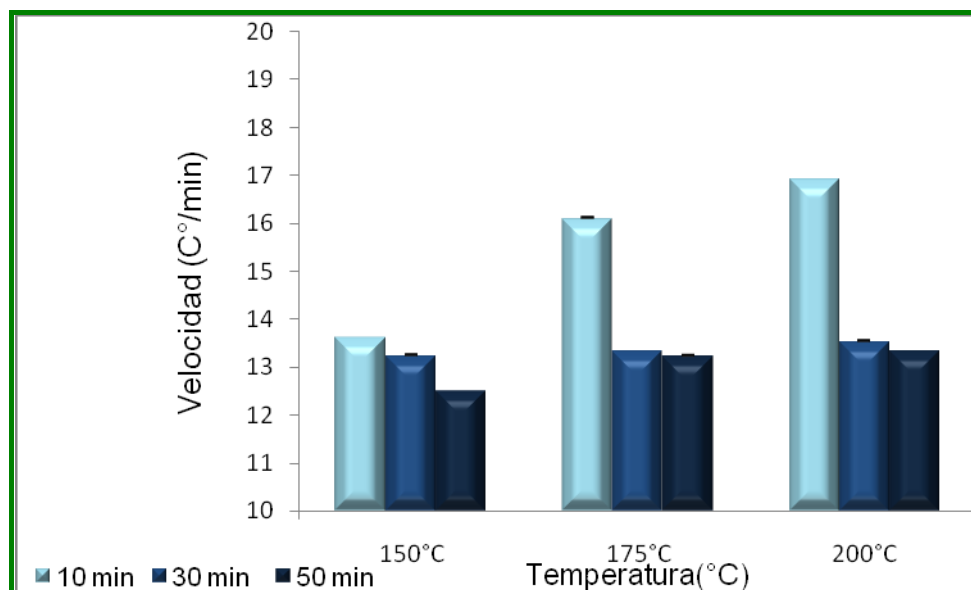
A una temperatura de 150°C, la velocidad de calentamiento es de 50°C/min, para un tiempo de torrefacción de 10 min, siendo de 45°C/min y 40,91°C/min, cuando la torrefacción dura 30 y 50 min, respectivamente.

En el caso de una torrefacción de 10 min, la velocidad del calentamiento es de 50°C/min a una temperatura fijada a 150°C, siendo de 34,85 y 34,14°C/min, cuando la una temperatura es de 175 y 200°C, respectivamente.

Se puede observar la misma tendencia para un tiempo de torrefacción de 30 min, con una velocidad de calentamiento de 45°C/min a 150°C, y de 35,95 y 34,14°C/min, cuando se opera a 175 y 200°C, respectivamente. Durante una torrefacción de 50 min, la velocidad del calentamiento pasa de 40,91°C/min a 34,85°C/min y a 34,14°C/min, cuando la temperatura varía de 150 a 175 y 200°C, respectivamente.

Por otra parte, cuanto más baja es la temperatura de torrefacción, mayor es la variación de la velocidad de calentamiento. Sin embargo, a 200°C, la velocidad de calentamiento no cambia con el tiempo de tratamiento, manteniéndose a 34°C/min.

Del mismo modo, se representó la velocidad de la fase de enfriamiento, en función de la temperatura y del tiempo de torrefacción (Fig. 4.9).



**Fig 4.9.** Velocidad de la fase de enfriamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), a diferentes temperaturas y tiempos de torrefacción de la almendra

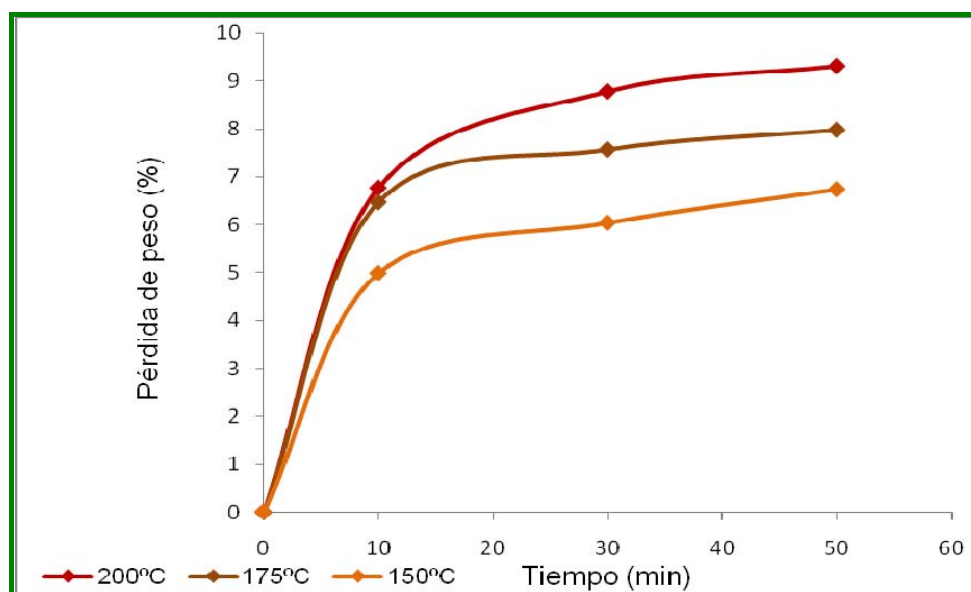
Para un tratamiento térmico de 10 min, más alta es la temperatura de torrefacción y mayor es la velocidad de enfriamiento. Esta última, varía de 13,63 a 16,09 y a 16,91 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para una temperatura de torrefacción de 150, 175 y 200 $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. En el caso de un tratamiento de 30 ó 50 min, la velocidad de enfriamiento no varía mucho, siendo aproximadamente de 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Es importante destacar que, después de una torrefacción a 175 $^{\circ}\text{C}$  durante 50 min, y a 200 $^{\circ}\text{C}$  durante 30 ó 50 min, la almendra sale muy tostada con un color negro y olor a quemado.

Los cambios físicos que sufre la almendra durante la torrefacción son:

- Variación de la humedad y material volátil
- Pérdida de peso debida a la evaporación del agua acumulada en la almendra, durante el despulpado y descascarillo
- Cambio de color

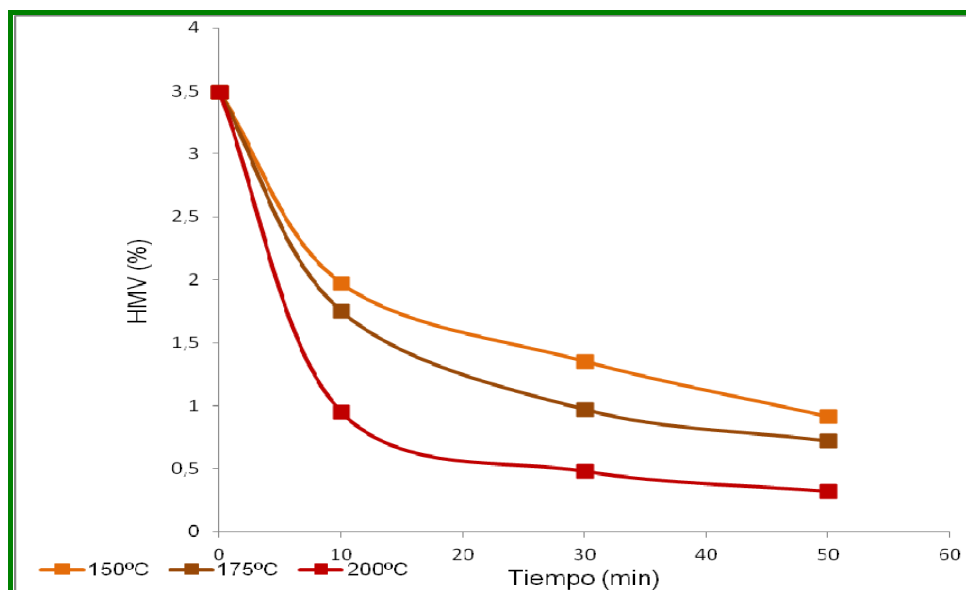
Cuando se tuestan almendras, durante 10, 30 ó 50 minutos, a diferentes temperaturas (150, 175, 200°C), cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de torrefacción, mayor es la pérdida de peso de la almendra (Fig. 4.10).



**Fig 4.10.** Relación entre tiempo de torrefacción y pérdida de peso de almendra tostada, a diferentes temperaturas

Después de 50 minutos de torrefacción, la pérdida de peso alcanza 6,74, 7,98 y 9,30 % del peso original, a 150, 175 y 200°C, respectivamente. Estas pérdidas, pueden reflejar las sustancias volátiles totales, pero se consideran principalmente humedad (Yoshida y Takagi, 1997; Chung *et al.*, 2011).

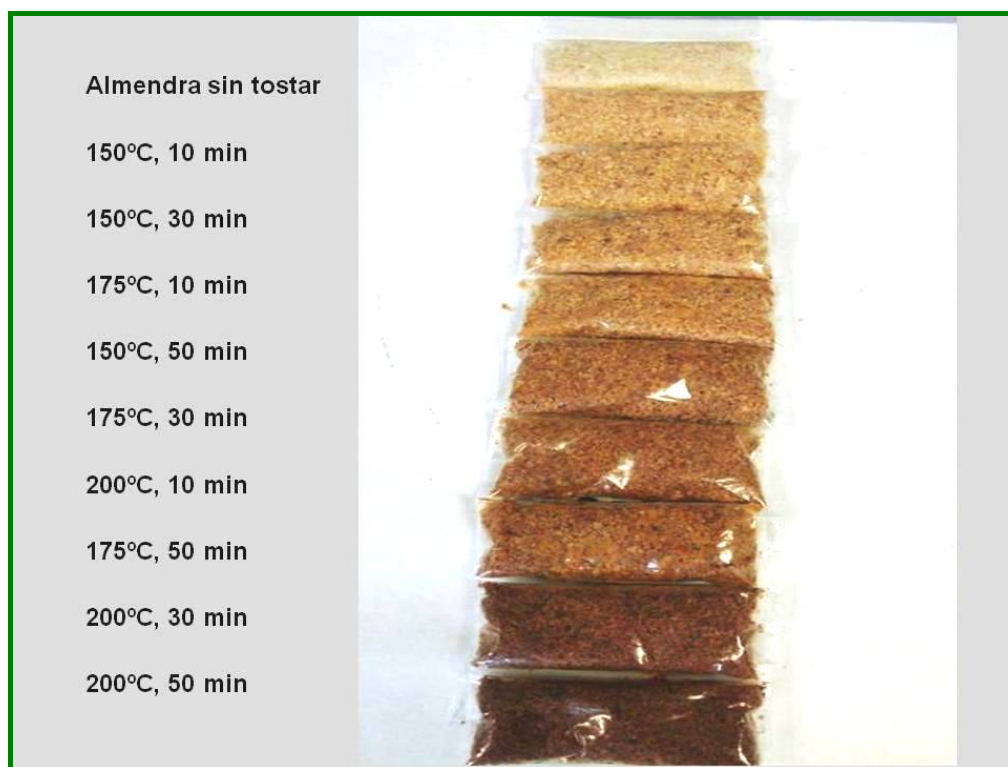
El peso de la almendra de argán se ve significativamente afectado por la temperatura y el tiempo de torrefacción, disminuyendo a lo largo del tratamiento térmico. La razón principal de la pérdida de peso es la evaporación de la humedad de la almendra, como se aprecia en la Figura 4.11.



**Fig 4.11.** Variación de la humedad y materia volátil de la almendra con el tiempo de torrefacción, a diferentes temperaturas

La humedad y materia volátil (HMV) de la almendra disminuye drásticamente durante la torrefacción, desde un valor inicial del 3,49%, hasta alcanzar un valor mínimo de 0,32%. Cuantos mayores son la temperatura y el tiempo de torrefacción, más se seca la almendra. Además, según Karleskind (1992), la humedad de la almendra puede influir sobre el rendimiento en materia grasa y sobre la calidad del aceite obtenido.

Inmediatamente después del tratamiento térmico, se trituró la almendra tostada de cada ensayo, en un molino de martillos. Se clasificaron visualmente las muestras de harina de argán, según su color, incluyendo la almendra fresca. Observando que el índice de coloración, de la almendra tostada, aumenta con el proceso de torrefacción (Fig. 4.12).



**Fig 4.12.** Clasificación visual de las muestras de harina de argán, según su color (Almendra, A14)

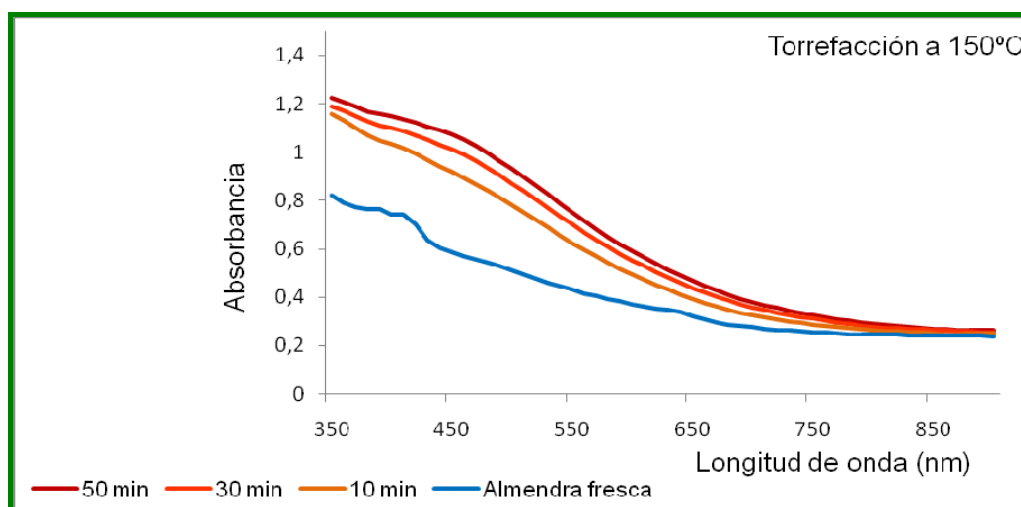
De hecho, el color es uno de los parámetros que se utiliza para el control del proceso de torrefacción. Los pigmentos marrones aumentan, a medida que el pardeamiento y las reacciones de caramelización progresan (Kahyaoglu y Kaya, 2006).

Debido a la reacción de Maillard, el color de la almendra cambia durante el tratamiento térmico, oscureciéndose con la intensidad del tueste (Ozdemir y Devres, 2000).

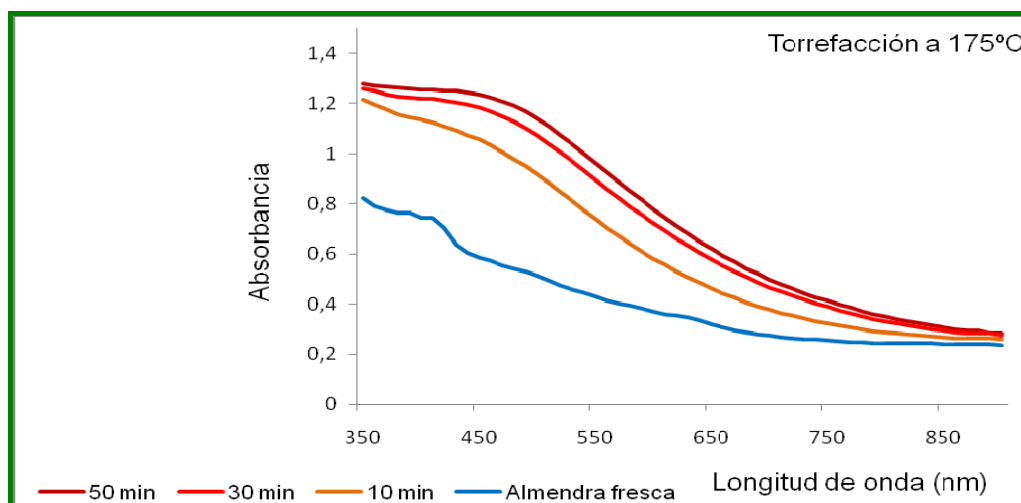
Los resultados muestran que, la almendra de argán, tostada a temperatura alta (200°C) durante un largo tiempo (30 ó 50 min), tiene mayor contenido en productos de reacción de Maillard (PRM), en comparación con la almendra tostada a temperatura más baja (Chung *et al.*, 2011).



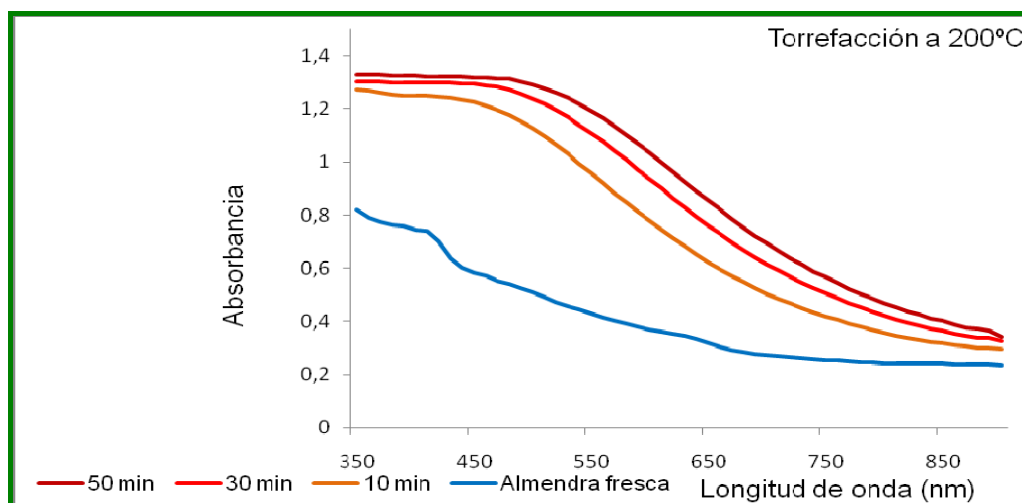
Se determinó el espectro en el visible, entre 350 y 900 nm, de cada harina de argán resultante, incluyendo la almendra fresca sin tostar, con el objetivo de cuantificar el desarrollo del color durante la torrefacción. Así, se representó la variación de la absorbancia en función de la longitud de onda (Fig. 4.13, 4.14 y 4.15).



**Fig 4.13.** Espectro de absorción de almendra fresca, y tostada a 150°C, durante diferentes tiempos de torrefacción (A14)



**Fig 4.14.** Espectro de absorción de almendra fresca, y tostada a 175°C, durante diferentes tiempos de torrefacción (A14)



**Fig 4.15.** Espectro de absorción de almendra fresca, y tostada a 200°C, durante diferentes tiempos de torrefacción (A14)

Varios estudios han demostrado que, con el aumento del tiempo y de la temperatura de torrefacción de la semilla, se desarrollan sustancias de pardeamiento, lo que origina un aumento significativo de la absorción del aceite obtenido, a 420 nm (Kim *et al.*, 2002; Chung *et al.*, 2011).

De hecho, también se puede utilizar la lectura de la absorción a 420 nm, como indicador del desarrollo del color, sobre la materia prima. A esta longitud de onda, la absorción pasa de 0,7077, para la almendra sin tostar, a 1,3245, para la más tostada a 200°C, durante 50 min (Tabla 4.10).

**Tabla 4.10.** Clasificación de las muestras de harina, según su absorbancia a 420 nm (Almendra, A14)

Intensidad de la torrefacción	Absorbancia $\pm$ SD
Almendra sin tostar	0,7077 $\pm$ 0,0001
150-10	0,9942 $\pm$ 0,0001
150-30	1,0705 $\pm$ 0,0000
175-10	1,1080 $\pm$ 0,0000
150-50	1,1213 $\pm$ 0,0001
175-30	1,2120 $\pm$ 0,0001
200-10	1,2442 $\pm$ 0,0000
175-50	1,2521 $\pm$ 0,0001
200-30	1,3011 $\pm$ 0,0001
200-50	1,3245 $\pm$ 0,0000

La clasificación obtenida en la tabla anterior, según el valor de la absorbancia a 420 nm, corresponde a la misma obtenida visualmente, Figura 4.12.

De este modo, se puede utilizar la lectura de la absorbancia a 420 nm, como índice de color, en el control de calidad, durante el proceso de torrefacción de la almendra de argán.

### 4.3 EXTRACCIÓN DEL ACEITE

Como no existen precedentes bibliográficos, sobre la utilización del equipo Abencor, para la obtención de aceite de argán, se realizaron diferentes ensayos de extracción, sobre la almendra A12, previamente tostada a temperatura de 150 ó 200°C, y durante un tiempo entre 10 y 50 minutos (Tabla 4.11).

**Tabla 4.11.** Intensidades de torrefacción elegidas para los ensayos de extracción del aceite de argán en el sistema Abencor (Almendra, A12)

Temperatura, °C	Tiempo, min	Código de la muestra
150	10	150-10
150	30	150-30
150	50	150-50
200	10	200-10
200	30	200-30
200	50	200-50

Se hicieron variar, uno por uno, los siguientes parámetros de extracción del aceite:

- Porcentaje (en peso) de agua ultrapura, templada a 40°C, añadida a la harina de argán
- Tiempo de batido
- Temperatura del batido

El objetivo fue, elegir los parámetros de extracción que dan los mejores rendimientos industriales (RI) en aceite, dejando como únicas variables del proceso, la temperatura y el tiempo de torrefacción.

En primer lugar, fijando las condiciones de batido a 50°C durante 30 minutos, se calculó el rendimiento industrial (RI) en aceite, para cada intensidad de torrefacción de la almendra, así como el índice de extractabilidad (IE), añadiendo diferentes porcentajes de agua ultrapura a la harina de argán (Tabla 4.12).

**Tabla 4.12.** Variación del rendimiento industrial y del índice de extractabilidad, con el porcentaje de agua ultrapura añadida a la harina de argán (A12)

IT*	Agua añadida, %	%RI $\pm$ SD	%IE $\pm$ SD**
150-10	30	15,01 $\pm$ 0,07	26,67 $\pm$ 0,13
	35	16,63 $\pm$ 0,18	29,55 $\pm$ 0,32
	40	11,35 $\pm$ 0,21	20,16 $\pm$ 0,37
	45	10,48 $\pm$ 0,17	18,62 $\pm$ 0,29
150-30	30	15,24 $\pm$ 0,41	27,07 $\pm$ 0,73
	<b>35</b>	<b>21,40 <math>\pm</math> 0,22</b>	38,02 $\pm$ 0,40
	40	10,50 $\pm$ 0,70	18,65 $\pm$ 1,25
	45	2,50 $\pm$ 0,70	4,44 $\pm$ 1,26
150-50	30	20,56 $\pm$ 0,13	36,53 $\pm$ 0,22
	<b>35</b>	<b>29,44 <math>\pm</math> 0,22</b>	52,30 $\pm$ 0,40
	40	12,72 $\pm$ 0,31	22,60 $\pm$ 0,55
	45	10,32 $\pm$ 0,32	18,33 $\pm$ 0,57
200-10	30	24,66 $\pm$ 0,22	43,81 $\pm$ 0,40
	35	24,85 $\pm$ 0,49	44,15 $\pm$ 0,87
	<b>40</b>	<b>26,17 <math>\pm</math> 0,18</b>	46,50 $\pm$ 0,32
	45	26,11 $\pm$ 0,27	46,39 $\pm$ 0,48
200-30	30	18,75 $\pm$ 0,38	33,31 $\pm$ 0,68
	35	20,77 $\pm$ 1,03	36,90 $\pm$ 1,83
	40	21,90 $\pm$ 0,14	38,91 $\pm$ 0,25
	<b>45</b>	<b>25,46 <math>\pm</math> 0,05</b>	45,24 $\pm$ 0,10
200-50	30	21,36 $\pm$ 0,20	37,95 $\pm$ 0,35
	35	21,50 $\pm$ 0,92	38,19 $\pm$ 1,63
	40	21,05 $\pm$ 0,35	37,40 $\pm$ 0,62
	<b>45</b>	<b>29,23 <math>\pm</math> 0,38</b>	51,93 $\pm$ 0,67

IT: intensidad de la torrefacción

\*\*RH = 56,28 $\pm$ 0,76%

Se puede destacar que, la humedad y materia volátil de la almendra, después de torrefactar, es un parámetro muy importante. De hecho, a temperatura alta, de 200°C, y durante un tiempo largo de torrefacción, se necesita más agua (45%), para aumentar el rendimiento industrial, que a la temperatura de 150°C, durante 10 ó 30 min (35%).

En segundo lugar, se calcularon los rendimientos industriales (RI) e índices de extractabilidad (IE), haciendo variar solamente el tiempo de batido. La temperatura de batido, en este caso, se fijó en 50°C.

Se han tenido en cuenta los mejores resultados en rendimiento industrial (superiores a 20%), obtenidos para cada intensidad del tueste en los ensayos anteriores (Tabla 4.12).

Al alargar el tiempo de batido de 30 a 45 minutos, se mejora el rendimiento industrial, mientras que, para un batido de 60 min, no se aprecia una gran mejoría (Tabla 4.13).

**Tabla 4.13.** Variación del rendimiento industrial y del índice de extractabilidad con el tiempo de batido (A12)

Condiciones*	Batido, min	%RI $\pm$ SD	%IE $\pm$ SD**
150-30 35% agua	30	21,40 $\pm$ 0,22	38,02 $\pm$ 0,40
	<b>45</b>	<b>25,54 <math>\pm</math> 0,13</b>	45,38 $\pm$ 0,22
	60	25,80 $\pm$ 0,28	45,84 $\pm$ 0,50
150-50 35% agua	30	29,44 $\pm$ 0,22	52,30 $\pm$ 0,40
	<b>45</b>	<b>32,50 <math>\pm</math> 0,28</b>	57,74 $\pm$ 0,50
	60	31,98 $\pm$ 0,10	56,82 $\pm$ 0,17
200-10 40% agua	30	26,17 $\pm$ 0,18	46,50 $\pm$ 0,32
	<b>45</b>	<b>31,69 <math>\pm</math> 0,27</b>	56,30 $\pm$ 0,47
	60	31,03 $\pm$ 0,04	55,13 $\pm$ 0,08
200-30 45% agua	30	25,46 $\pm$ 0,05	45,24 $\pm$ 0,10
	45	34,70 $\pm$ 0,35	61,65 $\pm$ 0,63
	60	33,80 $\pm$ 0,28	60,05 $\pm$ 0,50
200-50 45% agua	30	29,23 $\pm$ 0,38	51,43 $\pm$ 0,03
	<b>45</b>	<b>35,56 <math>\pm</math> 0,20</b>	63,18 $\pm$ 0,35
	60	34,85 $\pm$ 0,24	62,42 $\pm$ 0,28

\*Intensidad de la torrefacción y porcentaje de agua ultrapura añadida a la harina de argán

\*\*RH = 56,28 $\pm$ 0,76%

Finalmente, se calcularon rendimientos industriales e índices de extractabilidad, en función de la temperatura del batido, fijando un tiempo de batido de 45 min (Tabla 4.14). Se tuvieron en cuenta, los mejores resultados obtenidos, para cada intensidad del tueste en las Tablas 4.12 y 4.13.

**Tabla 4.14.** Variación del rendimiento industrial y del índice de extractabilidad con la temperatura de batido (A12)

Condiciones*	Batido, °C	%RI ± SD	%IE ± SD**
150-30	30	0	0
35% agua	40	11,47 ± 0,59	20,38 ± 1,05
	50	26,50 ± 0,64	47,09 ± 1,14
150-50	30	0	0
35% agua	40	16,92 ± 0,59	30,06 ± 1,05
	50	32,62 ± 0,17	57,96 ± 0,30
200-10	30	0	0
40% agua	40	21,60 ± 0,92	38,38 ± 1,63
	50	31,81 ± 0,34	56,52 ± 0,60
200-30	30	0	0
45% agua	40	18,95 ± 0,07	33,67 ± 0,12
	50	35,70 ± 0,39	63,43 ± 0,70
200-50	30	0	0
45% agua	40	35,56 ± 0,86	63,18 ± 1,53
	50	36,52 ± 0,62	64,89 ± 1,10

\*Intensidad de la torrefacción y porcentaje de agua ultrapura añadida a la harina de argán

\*\*RH = 56,28±0,76%

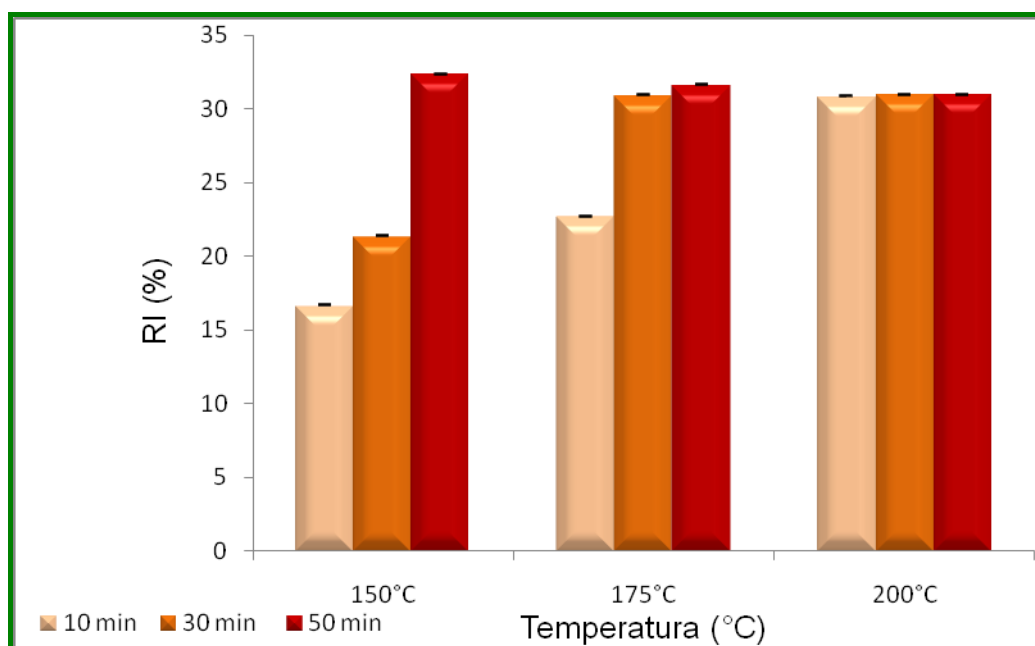
Cabe indicar que, bajo las condiciones de extracción de una temperatura de batido de 30°C, no se pudo extraer aceite (RI=0). A 45°C, el rendimiento resulta bajo, sin sobrepasar el 20%. Sin embargo, a una temperatura de batido de 50°C, el rendimiento industrial sobrepasa el 30%, con un índice de extractabilidad superior a 60%.

Se podía observar que, al fijar una temperatura del baño de batido a 50°C, la temperatura de la pasta alcanza 44°C, temperatura utilizada en el método tradicional de extracción del aceite de argán en Marruecos (Charrouf y Guillaume, 1999).

Según los resultados obtenidos, se eligieron y fijaron las siguientes condiciones de extracción en el sistema Abencor:

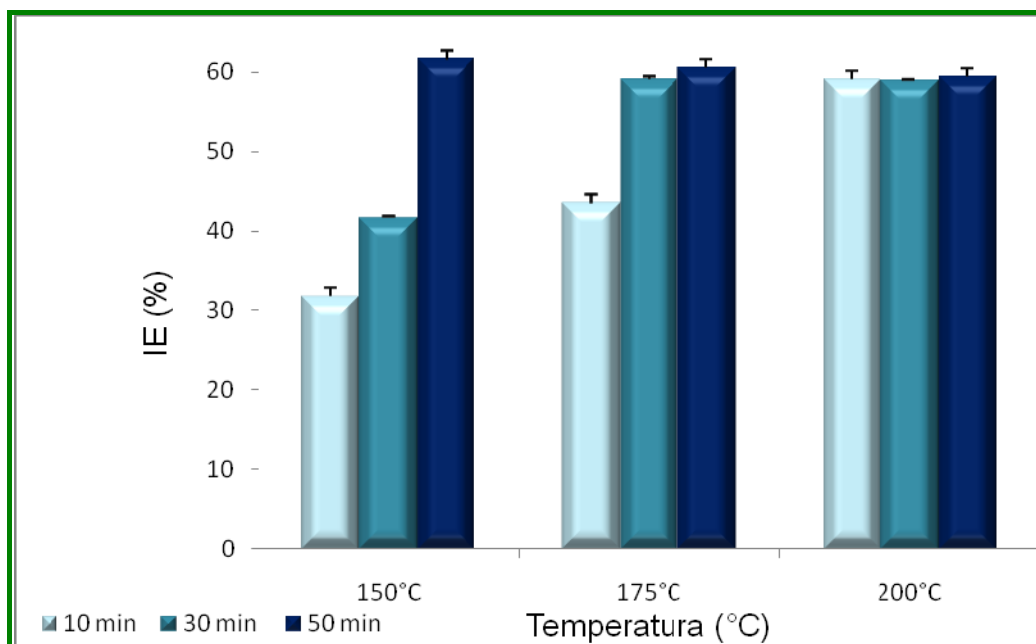
- Adición de 35% de agua ultrapura, a 40°C, a la harina de argán
- Batido a 50°C, durante 45 min

A continuación, sobre la almendra A13, se ha estudiado el efecto del proceso de torrefacción sobre el rendimiento industrial (RI) y el índice de extractabilidad (IE), en las condiciones de batido previamente fijadas (35% agua ultrapura a 40°C añadida a la harina, 45 min de batido a 50°C), Figuras 4.16 y 4.17).



**Fig 4.16.** Variación del rendimiento industrial (RI) en aceite, con la temperatura y el tiempo de torrefacción de la almendra (A13)





**Fig 4.17.** Variación del índice de extractabilidad (IE) en aceite, con la temperatura y el tiempo de torrefacción de la almendra (A13)

El rendimiento industrial aumenta con el tiempo y la temperatura de torrefacción, sobrepasando el 30%. El mejor resultado fue obtenido a una intensidad de torrefacción de la almendra de 150°C, 50 min (RI = 32,27%), lo que corresponde a un índice de extractabilidad de 61,54%.

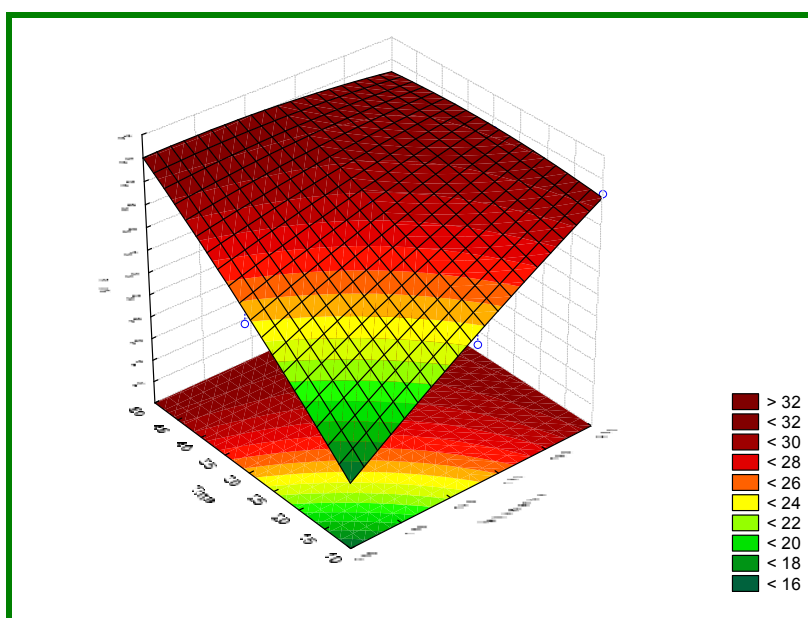
A temperatura más alta, de 175 ó 200°C, y durante un tiempo de 30 ó 50 min, el rendimiento no cambia mucho, con un valor de 31%, lo que corresponde a un índice de extractabilidad de 60%. De hecho, en las condiciones de extracción elegidas (35% de agua añadida a la harina), la pasta se queda más seca a estas temperaturas y tiempos.

El análisis de la varianza, permite destacar valores P inferiores a 0,05, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0,87 (Tabla 4.15). Por lo tanto, la temperatura (T), el tiempo (t), y la intensidad de torrefacción (Tt) de la almendra tienen efecto significativo sobre el rendimiento industrial en aceite.

**Tabla 4.15.** Análisis de varianza para el rendimiento industrial (RI)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
T: temperatura	83,8508	1	83,8508	15,92	0,0053
t: tiempo	102,259	1	102,259	19,41	0,0031
Tt: intensidad	60,2952	1	60,2952	11,45	0,0117
Error total	36,872	7	5,26743		
Total (corregido)	283,277	10			
R cuadrado		0,87			
R cuadrado (ajustado por Gl)		0,81			

Por otra parte, al optimizar las condiciones de torrefacción de la almendra, utilizando la metodología de superficie de respuesta, el valor óptimo del rendimiento industrial es de 32,38%, a una intensidad de torrefacción de la almendra de 150°C, 50 min (Fig. 4.32), lo que corresponde a un índice de extractabilidad de 62,08%. Dichos resultados se ajustan a los obtenidos en las Figuras 4.16 y 4.17 (RI= 32,27%, y IE= 61,54%).

**Fig. 4.18.** Superficie de respuesta para el rendimiento industrial

Los resultados obtenidos, del rendimiento industrial en aceite, corresponden a los de la extracción de aceite de argán por método tradicional, con un rendimiento aproximadamente de 30% (Charrouf y Guillaume, 1999). Sin embargo, en el caso del sistema Abencor, el porcentaje de agua añadida a la harina es menor (35%).

Durante el proceso de extracción, se tomó la temperatura de la pasta batida, y se describieron su color, textura y olor (Tabla 4.16).

**Tabla 4.16.** Características de la pasta de argán durante el batido en el sistema Abencor (A13)

IT*	T, °C	Color	Textura	Olor
150-10	44	beige claro	líquida	vainilla - gofre
150-30	44	beige	líquida	crema de cacahuete
150-50	45	beige oscuro	pastosa	cacahuete tostado
175-10	44	marrón claro	pastosa	almendra poco tostada
175-30	44	marrón	pastosa	almendra tostada
175-50	45	marrón oscuro	seca	almendra muy tostada
200-10	45	marrón	pastosa	cacahuete tostado
200-30	44	marrón oscuro	seca	almendra muy tostada
200-50	45	negro	seca y friable	almendra quemada
T, °C, media	44,44±0,53			

\*IT: intensidad de torrefacción

A una temperatura de batido de 50°C, la pasta de argán alcanza 44°C. Su color cambia gradualmente con la intensidad de la torrefacción, pasando del beige claro al negro, debido a los productos de la reacción de Maillard. Su

textura varía de líquida, pastosa, a seca, con la intensidad de torrefacción, según la humedad y materia volátil de la almendra tostada. Del mismo modo, el olor de cada pasta es diferente según la intensidad de torrefacción fijada.

A partir del rendimiento industrial (RI), y del rendimiento en materia grasa total de la almendra en base húmeda ( $R_H$ ), se determinó el contenido en materia grasa del orujo obtenido, en base húmeda ( $RH_{\text{orujo}}$ ), después de haber extraído el aceite de la pasta de almendra, con el sistema Abencor (Tabla 4.17).

**Tabla 4.17.** Rendimiento en base húmeda del orujo de argán ( $RH_{\text{orujo}}$ )

Intensidad de la torrefacción	%RI $\pm$ SD	% $RH_{\text{orujo}}$ $\pm$ SD
150-10	16,56 $\pm$ 0,09	35,88 $\pm$ 0,00
150-30	21,29 $\pm$ 0,08	31,15 $\pm$ 0,00
<b>150-50</b>	<b>32,27 <math>\pm</math> 0,10</b>	<b>20,17 <math>\pm</math> 0,00</b>
175-10	22,62 $\pm$ 0,08	29,82 $\pm$ 0,00
175-30	30,81 $\pm$ 0,08	21,63 $\pm$ 0,00
175-50	31,50 $\pm$ 0,07	20,94 $\pm$ 0,00
200-10	30,74 $\pm$ 0,07	21,70 $\pm$ 0,00
200-30	30,89 $\pm$ 0,09	21,55 $\pm$ 0,00
200-50	30,92 $\pm$ 0,03	21,52 $\pm$ 0,00

$$R_{H \text{ almendra}} = 52,44 \pm 0,76\%$$

Cabe señalar que, con el sistema Abencor, se queda aún aceite en el orujo de argán. Así, para un rendimiento industrial máximo de 32,27%, el orujo sigue conteniendo un 20% de aceite.

## 4.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES

### 4.4.1. Parámetros de calidad

Se determinaron los parámetros de calidad de los aceites obtenidos de almendra A14, tostada a diferentes intensidades de torrefacción:

- A: acidez, expresada en % m/m ácido oleico
- IA: índice de acidez, expresado en mg KOH/g de aceite
- IP: índice de peróxidos, expresado en mEqO<sub>2</sub>/kg de aceite
- K<sub>270</sub>, K<sub>232</sub> y ΔK: absorbancia al ultravioleta

Según la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003), todos los aceites de argán extraídos, se clasifican como vírgenes 'extra', con una acidez inferior o igual a 0,80 (Tabla 4.17).

**Tabla 4.18.** Parámetros de calidad de los aceites obtenidos a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra (A14)

Muestra.	A	IA	ÍP	K <sub>270</sub>	K <sub>232</sub>	ΔK
150-10	0,24±0,00	0,48±0,00	0,34±0,01	0,20±0,00	1,22±0,01	0,00±0,00
150-30	0,25±0,00	0,50±0,00	0,65±0,01	0,18±0,00	1,20±0,00	0,00±0,00
150-50	0,33±0,00	0,65±0,00	0,85±0,01	0,19±0,00	1,25±0,00	0,00±0,00
175-10	0,26±0,00	0,52±0,00	0,35±0,01	0,17±0,00	1,16±0,00	0,00±0,00
175-30	0,29±0,00	0,57±0,00	0,58±0,01	0,30±0,00	1,28±0,01	0,01±0,00
175-50	0,32±0,00	0,63±0,00	3,28±0,01	0,47±0,00	1,54±0,01	0,02±0,00
200-10	0,21±0,00	0,42±0,00	1,14±0,01	0,23±0,00	1,25±0,00	0,00±0,00
200-30	0,26±0,00	0,52±0,00	4,30±0,01	0,74±0,00	1,97±0,01	0,02±0,00
200-50	0,27±0,00	0,54±0,00	9,80±0,01	1,07±0,00	2,59±0,00	0,04±0,00
Limites*	≤0,8		≤15	≤0,35	≤2,50**	≤0,01

\* Límite fijado para el aceite de argán virgen extra (IMANOR, 2003, Norma Marroquí 08.5.090)

\*\* Límite fijado para el aceite de oliva virgen extra (Norma Comercial del COI, 2015)

El valor más bajo del índice de peróxidos es de 0,34 mEqO<sub>2</sub>/kg, para el aceite obtenido a partir de almendra de argán tostada a 150°C durante 10 min, mientras que el valor más alto, 9,80 mEqO<sub>2</sub>/kg, corresponde al aceite extraído

de almendra tostada a 200°C durante 50 min. Sin embargo, ningún valor supera el límite dado por la Norma Marroquí, con índice de peróxidos inferior o igual a 15 mEqO<sub>2</sub>/kg de aceite. De este modo, todos los aceites se clasifican como vírgenes 'extra'.

No obstante, el aumento significativo del índice de peróxidos con la temperatura de torrefacción, confirma un principio de desarrollo de componentes de primera oxidación, durante una torrefacción larga, induciendo una oxidación rápida del aceite (Cayuela *et al.*, 2008).

Los coeficientes de absorción en la ultravioleta, K<sub>232</sub> y K<sub>270</sub>, son muy útiles para indicar el deterioro oxidativo del aceite, a través de la detección de peróxidos, que absorben a 232 nm, y productos de segunda oxidación, que absorben a 270 nm.

Según la misma Norma, se pueden observar altos valores del coeficiente de absorción K<sub>270</sub>, para los aceites obtenidos de almendra tostada a alta temperatura y largo tiempo. Así, K<sub>270</sub> es igual a 0,47, 0,74, y 1,07, para los aceites obtenidos a partir de la almendra tostada a 175°C, durante 50 min, y a 200°C, durante 30 y 50 min, respectivamente.

El valor límite para el aceite de argán virgen 'extra' es inferior o igual a 0,35 (IMANOR, 2003). Por lo tanto, estos aceites se clasifican como aceites de argán vírgenes 'lampantes' según la dicha Norma.

Se compararon los valores del coeficiente de absorción K<sub>232</sub>, con el límite dado por la Norma Comercial del COI, aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva (2015), pues la Norma Marroquí no especifica este parámetro. Así, K<sub>232</sub> indica el nivel de los dienos conjugados y, por lo tanto, el estado de oxidación del aceite.

Para todas las muestras obtenidas, K<sub>232</sub> está en el rango de los valores según dicha Norma, excepto el aceite obtenido a partir de almendra tostada a

200°C durante 50 min, con valor de 2,59, que está en el límite autorizado para el aceite de oliva virgen 'extra' ( $K_{232} \leq 2,50$ ). Según este parámetro, se clasificaría como aceite de argán vírgen 'corriente'.

La temperatura y el tiempo de torrefacción, influyen sobre el estado de oxidación del aceite de argán, con desarrollo de componentes de segunda oxidación, como dicetonas, cetonas  $\alpha$ -insaturadas, hidroxidos y carbonilos (Gharby *et al.*, 2010; Marfil *et al.*, 2011).

Se puede deducir que, una temperatura de torrefacción alta y un largo tiempo, pueden inducir un aumento moderado, pero significativo, de los productos de primera y segunda oxidación en el aceite, resultando en mayores valores de absorción a 232 y 270 nm, y con ello, una baja calidad comercial de los aceites de argán (Harhar *et al.*, 2011).

Se encuentran olor y sabor a quemado, en los aceites obtenidos a partir de almendra tostada a 175°C, durante 50 min, y a 200°C, durante 30 ó 50 min. La variación del coeficiente de absorción ( $\Delta K$ ) es superior a 0,01 para estas tres muestras, clasificadas, según este parámetro, como aceites de argán vírgenes 'lampantes'.

La torrefacción de la almendra podría promover la formación de numerosos componentes de oxidación, y favorecer la formación de mal olor y sabor (Cayuela *et al.*, 2008; Gharby *et al.*, 2010; Matthäus *et al.*, 2010; Harhar *et al.*, 2011; Marfil *et al.*, 2011).

Los datos de la Norma Marroquí NM 08.5.090, así como los de la Norma Comercial del COI (2015), sobre los criterios de calidad del aceite, son resumidos en la Tabla VIII de los anexos.

Se puede comprobar que, todos los valores obtenidos del índice de refracción (IR), a 20°C, se encuentran dentro el rango dado por la Norma Marroquí NM 08.5.090 (2003). (Tabla 4.19).

**Tabla 4.19.** Índice de refracción (IR, a 20°C), de los aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A14)

Muestra	IR $\pm$ SD
150-10	1,4710 $\pm$ 0,000
150-30	1,4711 $\pm$ 0,000
150-50	1,4712 $\pm$ 0,000
175-10	1,4714 $\pm$ 0,000
175-30	1,4712 $\pm$ 0,000
175-50	1,4713 $\pm$ 0,000
200-10	1,4711 $\pm$ 0,000
200-30	1,4710 $\pm$ 0,000
200-50	1,4709 $\pm$ 0,000
NM 08.5.090 (IMANOR, 2003)	1,4630-1,4720

Según Charrouf y Guillaume (1999), el índice de refracción varía entre 1,4630 y 1,4680, para aceites de argán extraídos de forma artesanal, y los obtenidos por método semi-industrial, respectivamente.

Harhar *et al.* (2011) aportan valores del índice de refracción de aceites obtenidos de almendra de argán sin tostar, y tostada a 110°C, durante 15, 30 ó 45 min, oscilando entre 1,4709 y 1,4713. No notando diferencias significativas del índice de refracción con el tiempo de torrefacción.

#### 4.4.2. Ácidos grasos

Por otra parte, se determinó el perfil cromatográfico de los ácidos grasos de los aceites obtenidos de almendra A13, tostada a diferentes temperaturas y tiempos de torrefacción. Se expresaron los resultados en porcentajes de cada ácido graso, comparándolos con los límites dados por la Norma Marroquí (IMANOR, 2003) Los porcentajes obtenidos corresponden a los límites porcentuales dados por dicha Norma (Tabla 4.20, Tabla IX, anexos).



**Tabla 4.20.** Composición en ácidos grasos (AG, en % m/m de ésteres metílicos) de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A13)

AG	Intensidad de la torrefacción					
	150-10	150-30	150-50	200-10	200-30	200-50
Mirístico C14:0	0,08±0,00	0,09±0,00	0,08±0,00	0,09±0,00	0,09±0,01	0,09±0,00
Miristoleico C14:1	0,03±0,00	0,03±0,00	0,02±0,00	0,03±0,00	0,03±0,00	0,03±0,00
Palmitico C16:0	11,71±0,29	12,45±0,00	11,38±0,00	11,61±0,00	11,81±0,66	12,01±0,02
Palmitoleico C16:1	0,07±0,00	0,07±0,00	0,07±0,00	0,07±0,00	0,08±0,01	0,08±0,00
Esteárico C18:0	5,23±0,11	5,10±0,00	5,34±0,00	5,28±0,00	5,25±0,09	5,23±0,00
Oleico C18:1 w9	49,27±0,24	48,83±0,02	49,48±0,02	49,31±0,02	49,26±0,33	49,11±0,10
Linoeláidico C18:2 w4	0,05±0,00	0,05±0,00	0,05±0,00	0,06±0,00	0,06±0,00	0,05±0,00
Linoleico C18:2 w6	32,32±0,00	32,21±0,01	32,25±0,02	32,35±0,01	32,25±0,02	32,17±0,06
Aráquico C20:0	0,43±0,01	0,41±0,00	0,46±0,00	0,43±0,00	0,43±0,00	0,43±0,00
α-linolénico C18:3 w3	0,39±0,00	0,37±0,00	0,40±0,00	0,40±0,00	0,39±0,02	0,37±0,00
Gadoleico C20:1 w9	0,01±0,01	0,02±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,03±0,00
Éicosadienoico C20:2 w3	0,08±0,00	0,08±0,00	0,08±0,00	0,09±0,00	0,09±0,00	0,08±0,00
Behénico C22:0	0,12±0,00	0,11±0,00	0,13±0,00	0,12±0,00	0,13±0,01	0,12±0,00
Nd	0,17±0,00	0,17±0,02	0,13±0,00	0,12±0,00	0,12±0,00	0,06±0,00

Se puede destacar que, el ácido graso mayoritario, en el aceite de argán, es el ácido oleico (C18:1 w9), con un porcentaje medio de 49,21%, ácido graso beneficioso para el sistema cardiovascular (Charrouf y Guillaume, 1999; Khalloufi *et al.*, 2003; Hilali *et al.*, 2005). En el aceite de oliva virgen, este ácido graso oscila entre 55,0 y 83,0 % (Norma COI, 2015).

El ácido graso que le sigue en cantidad es el ácido linoleico (C18:2 w6), con una media de 32,26%, mientras que en el aceite de oliva virgen, se encuentra en un rango de 3,5-21,0 (Norma COI, 2015). Así, se puede deducir que, el aceite de argán es un aceite de tipo 'oleico-linoleico', convirtiéndolo en una excelente fuente de ácidos grasos poliinsaturados, omega-6, esenciales. En cuanto al ácido  $\alpha$ -linolénico (C18:3 w3), está presente en el aceite de argán, en cantidades minoritarias, oscilando entre 0,37 y 0,40%, con una media de 0,38%.

Los ácidos grasos saturados más característicos del aceite de argán son, el palmítico (C16:0) y el esteárico (C18:0), con valores medios de 11,83 y 5,24%, respectivamente, mientras que en el aceite de oliva virgen el palmítico oscila entre 7,5 y 20,0, y el esteárico entre 0,5 y 5,0 (Norma COI, 2015).

Se calcularon, la suma de los ácidos grasos saturados ( $\Sigma$ AGS), monoinsaturados ( $\Sigma$ AGMI), y poliinsaturados ( $\Sigma$ AGPI), así como la de los ácidos grasos esenciales ( $\Sigma$ AGE). Determinándose también, la relación  $\omega 6/\omega 3$  (Tabla 4.21).

**Tabla 4.21.** Suma de los ácidos grasos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados, y esenciales, relación  $\omega 6/\omega 3$ , de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A13)

IT*	$\Sigma$ AGS	$\Sigma$ AGMI	$\Sigma$ AGPI	$\Sigma$ AGE	$\omega 6/\omega 3$
150-10	17,58 $\pm$ 0,17	49,39 $\pm$ 0,22	32,85 $\pm$ 0,01	32,72 $\pm$ 0,01	67,09 $\pm$ 1,70
150-30	18,17 $\pm$ 0,00	48,96 $\pm$ 0,01	32,70 $\pm$ 0,00	32,57 $\pm$ 0,01	71,94 $\pm$ 0,78
150-50	17,40 $\pm$ 0,01	49,58 $\pm$ 0,01	32,88 $\pm$ 0,01	32,75 $\pm$ 0,02	67,66 $\pm$ 1,17
200-10	17,55 $\pm$ 0,01	49,42 $\pm$ 0,01	32,89 $\pm$ 0,00	32,75 $\pm$ 0,00	66,59 $\pm$ 1,00
200-30	17,71 $\pm$ 0,55	49,37 $\pm$ 0,32	32,79 $\pm$ 0,22	32,64 $\pm$ 0,22	67,35 $\pm$ 2,84
200-50	17,89 $\pm$ 0,02	49,25 $\pm$ 0,09	32,68 $\pm$ 0,05	32,54 $\pm$ 0,06	70,31 $\pm$ 1,11

\*IT: intensidad de la torrefacción

El aceite de argán está compuesto principalmente por ácidos grasos monoinsaturados (una media de 49,33%), de los cuales un 49,21% es ácido oleico (omega 9, no esencial). Los ácidos grasos poliinsaturados representan una media de 32,80%, de los cuales un 32,26% es ácido linoleico (omega 6, esencial).

Debido a su porcentaje relativamente alto en ácidos grasos esenciales (media de 32,66%), especialmente el ácido linoleico (omega 6), el aceite de argán tiene un valor dietético importante.

El aceite de argán es más rico en ácidos grasos de tipo omega 6 que en omega 3, con una relación media ( $\omega 6/\omega 3$ ) de 68,49. De hecho, su consumo promueve una fuente de ácidos grasos poliinsaturados omega-6 esenciales, mejorando así el perfil lipídico, ayudando a proteger contra las condiciones relacionadas con el daño oxidativo, tales como las enfermedades cardiovasculares, la diabetes y el cáncer (Charrouf y Guillaume, 1999).

El aceite de argán virgen, disminuye los peróxidos lipídicos y aumenta el estado antioxidante. De hecho, una fracción importante de ácidos grasos del aceite de argan virgen es omega-6. Normalmente el consumo de aceites ricos en este tipo de ácido graso, aumenta los lipoperóxidos plasmáticos (Drissi *et al.*, 2004; Derouiche *et al.*, 2005; Berrougui *et al.*, 2004).

Según el análisis de la varianza, puesto que ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los dos factores, temperatura y tiempo de torrefacción de la almendra, tiene un efecto estadísticamente significativo sobre los principales ácidos grasos de los aceites extraídos, con un 95,0% de nivel de confianza (Tabla 4.22).

**Tabla 4.22.** Valores P para los principales ácidos grasos de los aceites extraídos a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra (A13)

Variable del proceso	Valor-P			
	C16:0	C18:0	C18:1 w9	C18:2 w6
Temperatura	0,9297	0,7302	0,8985	0,9388
Tiempo	0,3394	0,5708	0,6620	0,1973

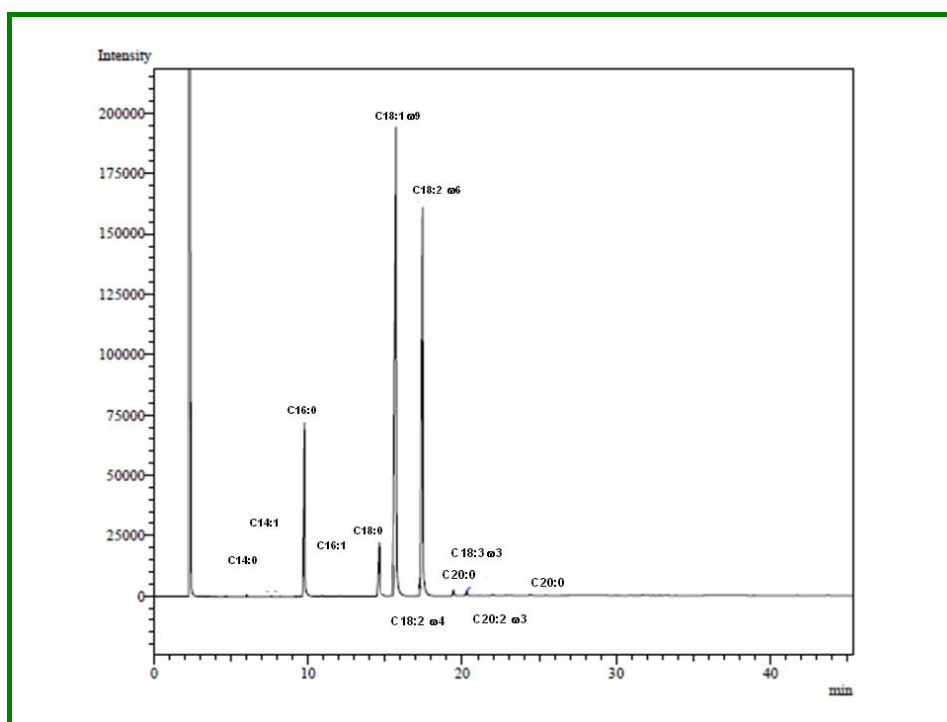
Del mismo modo, Hilali *et al.* (2005) no encontraron variación significativa en la composición en ácidos grasos de aceites de argán, de diferentes regiones de Marruecos, y obtenidos por diferentes procesos de extracción.

Según Cayuela *et al.* (2008), la composición en ácidos grasos del aceite de argán está en el rango de la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003), y el método de extracción o el origen geográfico, no tienen efecto sobre estos compuestos.

Harhar *et al.* (2011) confirmaron la buena estabilidad de los triglicéridos en los aceites obtenidos de almendra tostada a 110°C, a diferentes tiempos de torrefacción (15, 30 y 45 min).

Resultados similares fueron obtenidos para el aceite de sésamo (Yoshida y Takagi, 1997), germen de arroz (Kim *et al.*, 2002), cártamo (Lee *et al.*, 2004) y pistacho (Durmaz y Gökmen, 2011).

La figura 4.19 recoge el cromatograma correspondiente a una muestra de aceite de argán, obtenido de almendra tostada a 150°C durante 30 min.



**Fig 4.19.** Cromatograma de los ácidos grasos del aceite de argán, obtenido de almendra tostada a 200°C, durante 10 min (A13)

#### 4.4.3. Esteroles

Se encuentran cuatro esteroides relevantes en los aceites de argán extraídos. Los dos mayoritarios son escotanol y espinasterol, esteroides muy raros en aceites vegetales, que no se detectan en el aceite de oliva virgen (Tabla 4.23). Los minoritarios son  $\Delta$ -7-avenasterol (estigmasta-7,24-28-dien-3 $\beta$ -ol), y estigmasta-8,22-dien-3 $\beta$ -ol; datos conformes con la bibliografía (Farines *et al.*, 1984; Charrouf y Guillaume, 1999; Gharby, 2012).

**Tabla 4.23.** Composición en esteroides (% de esteroides totales) de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción y límites según la Norma Marroquí (A13)

	Intensidad de la torrefacción					
	150-30	150-50	175-10	200-10	200-30	200-50
Escotanol	49,25±3,65	52,51±0,06	51,72±0,01	53,99±0,17	54,53±0,36	52,51±0,08
Espinasterol	40,05±0,32	40,61±0,37	40,24±0,09	38,56±0,05	38,91±0,07	40,60±0,31
$\Delta$ -7 <sup>*</sup>	4,98±0,00	4,95±0,39	4,79±0,02	5,31±0,10	4,48±0,42	4,27±0,29
Estigma <sup>**</sup>	2,79±0,80	1,91±0,05	3,23±0,09	2,13±0,01	2,06±0,13	2,59±0,53

<sup>\*</sup>  $\Delta$ -7-avenasterol

<sup>\*\*</sup> Estigmata-8-22-dien-3 $\beta$ -ol

La composición en esteroides del aceite de argán se caracteriza por la ausencia del  $\beta$ -sitosterol, y la presencia de dos esteroides característicos, espinasterol y escotanol, y un contenido en campesterol que no supera el 0,4% (Hilali *et al.*, 2005; Matthäus *et al.*, 2010).

El porcentaje en escotanol oscila entre 49,25 y 54,53%, con una media de 52,42%, mientras que el espinasterol varía entre 38,56 y 40,61%, con una media de 39,83%. Los porcentajes obtenidos están en el rango dado por la Norma Marroquí (Tabla X, anexos).

Gharby *et al.* (2010), aportan contenidos en escotanol de 46% en aceites obtenidos por método semi-industrial, y 44% en aceites extraídos de forma artesanal, con un porcentaje en espinasterol de 40 y 42%, respectivamente.

Khalloufi *et al.* (2003), dan contenido de 48% en escotanol, y 40% en espinasterol. Hilali *et al.* (2005), encontraron poca variación en el contenido de esteroides para aceites de argán, de diferentes regiones de Marruecos, obtenidos con diferentes métodos de extracción.

El contenido en los dos principales esteroides del aceite de argán, escotanol y espinasterol, expresado en mg/100 g, se recoge en la tabla siguiente (Tabla 4.24).

**Tabla 4.24.** Composición en los dos principales esteroides (mg/100 g) de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción y valores P obtenidos por el análisis de la varianza (A13)

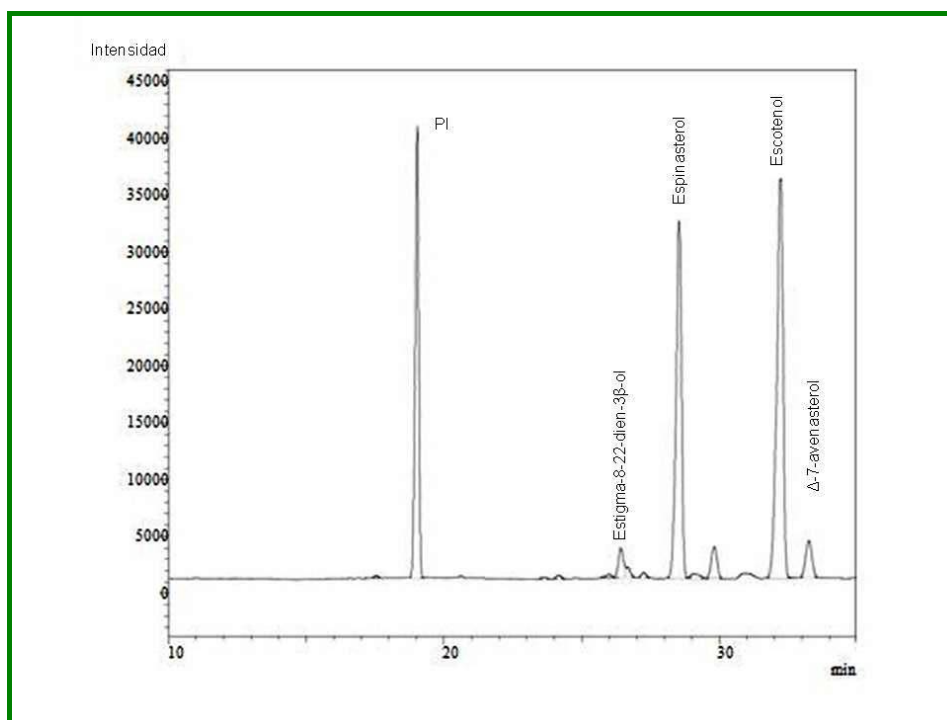
	Intensidad de la torrefacción					
	150-30	150-50	175-10	200-10	200-30	200-50
Escotanol	57,16±11,7	64,18±17,00	45,99±4,	57,62±3,93	62,69±0,50	48,32±12,66
Valor-P	0,7403					
Valor-P	0,9349					
Espinasterol	43,89±8,67	49,63±9,18	35,78±2,	41,15±0,89	44,74±3,35	37,36±13,19
Valor-P	0,6913					
Valor-P	0,9922					

Khalloufi et al. (2003) encontraron contenidos en escotanol y espinasterol de 142 y 115 mg/100g, respectivamente. La diferencia con los resultados de esta Memoria puede ser debida al procedimiento utilizado para la determinación de dichos contenidos. Así, estos autores analizaron directamente la fracción insaponificable por cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS), mientras que los resultados de la Tabla 4.24, se obtuvieron por separación de la fracción de esteroides, mediante cromatografía en placa de gel.

Con valores de P superiores a 0,05, no se encuentra efecto significativo del proceso de torrefacción de la almendra sobre el contenido en escotanol y espinasterol (Tabla 4.24).

No se encontraron tampoco variaciones significativas del contenido en esteroides de aceites vegetales, tales como sésamo (Yoshida y Takagi, 1997), germen de arroz (Kim *et al.*, 2002), cártamo (Lee *et al.*, 2004), o pistacho (Durmaz y Gökmen, 2011), obtenidos de semillas tostadas a diferentes intensidades de torrefacción.

Un ejemplo de cromatograma de los esteroides se muestra en la Figura 4.20.



**Fig 4.20.** Cromatograma mostrando los principales esteroides del aceite de argán, obtenido de almendra tostada a 175°C, durante 10 min (PI: patrón interno)

#### 4.4.4. Compuestos fenólicos

Por comparación, en el estudio del efecto del proceso de torrefacción sobre los componentes antioxidantes y la estabilidad oxidativa del aceite, se incluyeron aceites obtenidos de almendra sin tostar, considerados como aceites de argán cosméticos.

El contenido más bajo en compuestos fenólicos totales, se obtuvo para el aceite extraído de almendra sin tostar, con un valor de 28,53 mg/kg. En los aceites obtenidos de almendra tostada, este contenido oscila entre 59,52 y 231,66 mg/kg (Tabla 4.25).



**Tabla 4.25.** Contenido en compuestos fenólicos totales (mg ácido cafeico/kg aceite) de los aceites de argán obtenidos de almendra sin tostar y tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A14)

Intensidad de la torrefacción	Compuestos fenólicos totales, mg/kg
Almendra sin tostar	28,53 ± 0,80
150-10	59,52 ± 0,46
150-30	75,40 ± 0,61
150-50	78,01 ± 0,53
175-10	63,64 ± 0,50
175-30	114,75 ± 0,05
175-50	160,50 ± 0,60
200-10	97,29 ± 0,75
200-30	179,27 ± 0,54
200-50	231,66 ± 0,30

Los resultados muestran un contenido en compuestos fenólicos totales, más altos que lo recogidos en la bibliografía. Así, según Khalloufi *et al.* (2003), el contenido medio en compuestos fenólicos totales del aceite de argán es de 5 mg/kg. Cayuela *et al.* (2008) aportan valores inferiores a 10 mg/kg, y Marfil *et al.* (2011) indican valores entre 6,07 y 152,04 mg/kg.

Esta diferencia puede explicarse por la materia prima utilizada, y por el método de torrefacción aplicado, ya que los valores existentes en la bibliografía, corresponden a los de aceites adquiridos directamente de cooperativas, donde se extrajeron con el sistema semi-industrial o artesanal, utilizando un tratamiento térmico de la almendra, por calentamiento directo, con butano o propano.

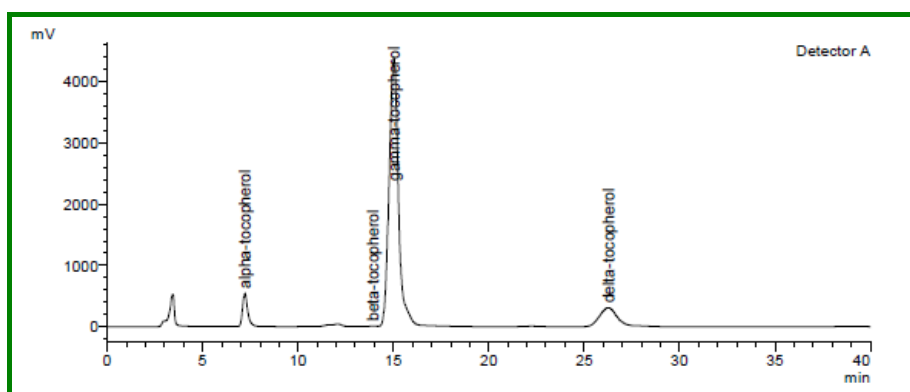
Los resultados, indican un efecto significativo del proceso de torrefacción de la almendra, sobre el contenido en compuestos fenólicos totales de los aceites obtenidos. De hecho, los compuestos fenólicos totales aumentan con la temperatura y el tiempo de torrefacción. Por lo tanto, el pre-tratamiento térmico, de la almendra de argán, contribuye a la transferencia de los compuestos fenólicos en el aceite (Matthäus *et al.*, 2010; Durmaz y Gökmen, 2011).

Sin embargo, según la bibliografía, sólo una pequeña cantidad de ellos se transfiere en el aceite, la mayoría permaneciendo en el orujo, hecho debido a la hidrosolubilidad de los polifenoles (Matthaüs, 2008; Vujasinovic *et al.*, 2012).

El aumento del contenido en compuestos fenólicos totales, también puede estar relacionado, con el desarrollo de productos de la reacción de Maillard (PRM) durante la torrefacción, compuestos que, a veces, tienen una estructura de tipo fenólico, y se determinan además de otros compuestos fenólicos de origen natural (Durmaz y Alpaslan, 2007).

#### 4.4.5. Tocoferoles

Los tocoferoles eluyen en el orden  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocoferol (Fig. 4.21).



**Fig 4.21.** Cromatograma HPLC de aceite de argán, obtenido de almendra tostada a una intensidad de torrefacción de 150°C, 30 min (A14)

Según la Norma Marroquí (IMANOR, 2003), el contenido en tocoferoles totales del aceite de argán, se encuentra entre 600 y 900 mg/kg. En esta investigación, el contenido en tocoferoles totales varía entre 491,22 y 601,62 mg/kg, valores más bajos que los dados por la dicha Norma (Tabla 4.26).

**Tabla 4.26.** Composición en tocoferoles (mg/kg aceite) de los aceites de argán obtenidos de almendra sin tostar, y tostada a diferentes intensidades de torrefacción (IT), (A14)

IT	Tocoferoles				Totales
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
Sin tostar	38,95±0,07	1,22±0,03	508,95±0,14	32,28±0,10	581,40
150-10	42,07±0,13	1,59±0,05	515,94±0,10	42,02±0,05	601,62
150-30	37,28±0,10	1,29±0,05	506,15±0,15	39,40±0,00	584,12
150-50	30,28±0,04	1,21±0,00	495,03±0,04	35,94±0,10	562,46
175-10	39,51±0,15	1,40±0,03	508,93±0,11	30,57±0,17	580,41
175-30	35,45±0,07	1,11±0,01	490,73±0,38	35,53±0,03	562,91
175-50	31,12±0,20	0,98±0,04	459,69±0,45	32,31±0,05	524,10
200-10	36,30±0,07	1,19±0,00	493,22±0,25	36,14±0,13	566,85
200-30	32,91±0,20	1,06±0,01	464,43±0,54	32,80±0,07	531,20
200-50	29,38±0,05	0,94±0,01	430,93±0,17	29,90±0,17	491,22
IMANOR, 2003					600-900

Los valores que aporta la bibliografía, varían según los autores. Así, Khalloufi *et al.* (2003), aportan un contenido, en tocoferoles totales de los aceites de argán, de 636 mg/kg. Según a Hilali *et al.* (2005), este contenido oscila entre 597,2 y 775,5 mg/kg, mientras que Harhar *et al.* (2011), encontraron valores entre 707,4 y 720,90 mg/kg, y Gharby *et al.* (2010) entre 660 a 766 mg/kg. Cayuela *et al.* (2008) aportan valores entre 389 y 503 mg/kg, y Marfil *et al.* (2011) presentan valores entre 427 a 654 mg/kg.

El contenido en  $\gamma$ -tocoferol varía entre 430,93 y 515,94 mg/kg, el  $\alpha$ -tocoferol oscila entre 29,38 y 42,07 mg/kg y, en cuanto al  $\delta$ -tocoferol, su contenido oscila entre 29,90 y 42,02 mg/kg, mientras que  $\beta$ -tocoferol está presente en cantidad muy baja y no supera 1,59 mg/kg.

Los contenidos obtenidos para cada tocoferol, son equivalentes a los encontrados por Cayuela *et al.* (2008) y Harhar *et al.* (2011).

Los resultados de la tabla anterior, muestran una disminución de los tocoferoles con el aumento de la temperatura y del tiempo de torrefacción de la almendra. Así, por ejemplo, el contenido en  $\gamma$ -tocoferol de los aceites obtenidos de almendra tostada durante 10 min, a 150, 175 y 200°C, es, respectivamente, de 515,94, 508,93 y 493,22 mg/kg. Del mismo modo, el contenido en  $\alpha$ -,  $\beta$ -, y  $\delta$ -tocoferol, disminuye con el aumento de la intensidad de la torrefacción de la almendra.

Esta disminución puede ser interpretada como un efecto de la degradación térmica de los tocoferoles, inducida por la torrefacción de la almendra, lo que está de acuerdo con la sensibilidad térmica de estos compuestos, descrita en sistemas modelo por Barrera-Arellano *et al.* (1999).

Harhar *et al.* (2011) observaron que, un tiempo de torrefacción prolongado, a 110°C, no influye sobre el contenido en tocoferoles de los aceites de argán. A 110°C, y durante un tiempo máximo de torrefacción de 45 minutos,  $\gamma$ -tocoferol no sufre ningún cambio.

Durmaz y Gökmen (2011) han observado que la torrefacción de semillas de pistacho produce una disminución del nivel de tocoferoles en aceites, mientras tanto, Vujasinovic *et al.* (2012), indican que este tratamiento da como resultado, un aumento significativo de los tocoferoles totales, en aceite de calabaza.

Los porcentajes de cada tocoferol, se encuentran dentro un intervalo dado por la Norma Marroquí (Tabla 4.27).

**Tabla 4.27.** Porcentaje en tocoferoles de los aceites de argán obtenidos de almendra sin tostar y tostada, a diferentes intensidades de torrefacción, IT (A14)

IT	Tocoferol, %			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Sin tostar	6,69	0,21	87,54	5,55
150-10	6,99	0,26	85,76	6,98
150-30	6,38	0,22	86,65	6,74
150-50	5,38	0,21	88,01	6,39
175-10	6,81	0,24	87,68	5,26
175-30	6,30	0,20	87,18	6,31
175-50	5,94	0,18	87,71	6,16
200-10	6,40	0,21	87,01	6,37
200-30	6,19	0,20	87,43	6,17
200-50	5,98	0,19	87,72	6,08
IMANOR, 2003	2,4-6,5	0,1-0,3	81,0-92,0	6,2-12,8

De la Tabla 4.27 se deduce que, el  $\gamma$ -tocoferol es predominante con un porcentaje medio de 87,27%, lo que coincide con lo indicado por distintos autores (Khalloufi *et al.*, 2003; Cayuela *et al.*, 2008; Gharby *et al.*, 2010; Harhar *et al.*, 2011, Marfil *et al.*, 2011). Sin embargo, los resultados obtenidos difieren de los aportados por Charrouf y Guillaume (1999), que encontraron  $\gamma$ -tocoferol en torno al 13%, pero coinciden con los indicados por los mismos autores, en un artículo posterior (Hilali *et al.*, 2005).

$\alpha$  y  $\delta$ -tocoferol tienen un porcentaje medio de aproximadamente 6%, mientras que  $\beta$ -tocoferol no sobrepasa 0,26% en todas las muestras.

La temperatura (T), el tiempo (t) y la intensidad de la torrefacción (Tt) de la almendra tienen efecto significativo ( $P \leq 0,05$ ), sobre los dos tocoferoles,  $\alpha$ -, y  $\gamma$ -tocoferol, con propiedades antioxidantes (Tabla XI, anexos).

#### 4.4.6. Fósforo, carotenoides totales y desarrollo del color

Según varios autores, el contenido en fósforo de los aceites vegetales aumenta de forma significativa, con la temperatura, cuando se tuestan las semillas oleaginosas (Veldsink *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2002; Judde *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004).

En esta investigación, en el aceite de argán cosmético, obtenido de almendra sin tostar, el contenido en fósforo es de 30,05 mg/kg (Tabla 4.28).

**Tabla 4.28.** Contenido en fósforo y carotenoides totales (mg/kg) de los aceites obtenidos de almendra sin tostar y tostada, a diferentes intensidades de torrefacción (A14)

Intensidad de torrefacción	Fósforo	Carotenoides totales
Sin tostar	30,05 ± 0,50	1.17 ± 0,00
150-10	111,56 ± 0,80	1,20 ± 0,00
150-30	154,58 ± 0,60	1,30 ± 0,02
150-50	169,12 ± 0,10	1,55 ± 0,02
175-10	142,66 ± 0,10	1,28 ± 0,01
175-30	174,02 ± 0,20	2,55 ± 0,05
175-50	182,39 ± 0,55	6,01 ± 0,08
200-10	172,72 ± 0,00	1,42 ± 0,05
200-30	186,20 ± 0,43	5,91 ± 0,06
200-50	188,59 ± 1,05	9,92 ± 0,02

El aceite obtenido, a partir de almendra tostada a la temperatura y tiempo más bajos (150°C, 10 min), tiene un contenido medio en fósforo de 111,56 mg/kg, lo que significa un aumento del 244,94%, en comparación con el aceite cosmético. El contenido en fósforo del aceite de argán extraído de almendra tostada en las condiciones térmicas más altas (200°C, 50 min), es de 188,59 mg/kg, lo que indica un aumento del contenido en fósforo con la intensidad de la torrefacción.

Gharby *et al.* (2010) indican valores entre 3,6 y 80,2 mg/kg, según el método de extracción y la zona geográfica del aceite de argán.

Harhar *et al.* (2011) observaron que los contenidos en fósforo de aceites de argán, elaborados a partir de almendra tostada a 110°C, durante 15, 30 ó 45 minutos, son de 118, 166 y 172 mg/kg, respectivamente, mientras que el del aceite preparado a partir de almendra sin tostar, no sobrepasa 24 mg/kg.

El aumento del contenido en fósforo esta debido a que, las células de la almendra se rompen durante la torrefacción, mejorando así la extractibilidad de los fosfolípidos (Zhao *et al.*, 2012).

Los fosfolípidos son elementos de estructura integral de todo tipo de membranas, y son esenciales para los organismos vivos. Su presencia aumenta el valor bioactivo del aceite, obtenido de semillas tostadas (Postle, 2009).

Del mismo modo, Clark y Snyder (1991) surgieron que el aumento del fósforo en aceite de soja, extraído de harina tostada a mayores temperaturas de tratamiento térmico, podría ser debido a la mejor solubilidad de los fosfolípidos.

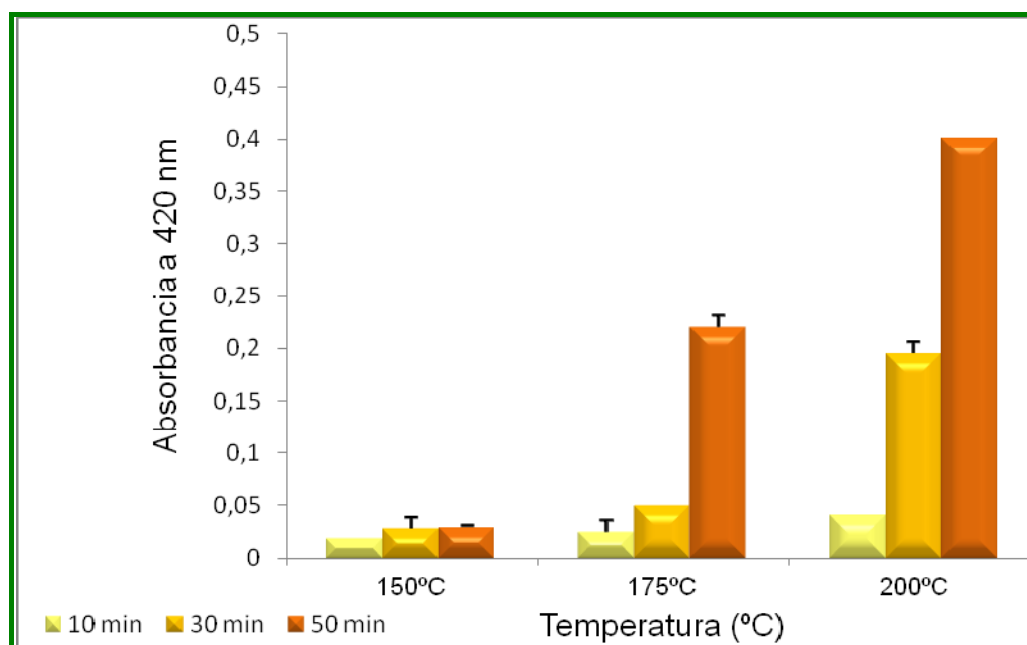
Por su parte, el contenido en carotenoides totales es de 9,92 mg/kg, en el aceite obtenido de almendra tostada en las condiciones más altas (200°C, 50 min) y, de 1,17 mg/kg, en el aceite de almendra sin tostar (Tabla 4.28). Cabe señalar que no se encontraron datos de comparación en la bibliografía, en relación con estos compuestos, en el aceite de argán.

La prolongación del tiempo y el aumento de la temperatura del tratamiento térmico de la almendra, producen un incremento del contenido en carotenoides totales. Sin embargo, este contenido, en todas las muestras extraídas, queda muy bajo y no sobrepasa 9,92 mg/kg.

Vujasinovic *et al.*, (2012), observaron una degradación de los carotenoides, durante el tratamiento térmico de la semilla de calabaza.

Gharby *et al.* (2010), han determinado el contenido en  $\beta$ -caroteno del aceite de argán, utilizando el método de tintómetro 'Lovibond', con valores entre 11 y 20 mg/kg.

A una longitud de onda de 420 nm, la absorbancia del aceite alimentario de argán aumenta, a altas temperaturas y tiempos de torrefacción (175°C, durante 50 min y 200°C durante 30 o 50 minutos), y el color del aceite cambia gradualmente del dorado, para el aceite obtenido de almendra sin tostar, con una absorbancia de 0,015 (dato no mostrado en la figura), al marrón oscuro, para el aceite obtenido de almendra tostada a 200°C durante 50 min, con una absorbancia media de 0,400 (Fig. 4.22).



**Fig 4.22.** Desarrollo del color (absorbancia a 420 nm) del aceite de argán extraído de almendra tostada a diferentes tiempos y temperaturas de torrefacción (A14)



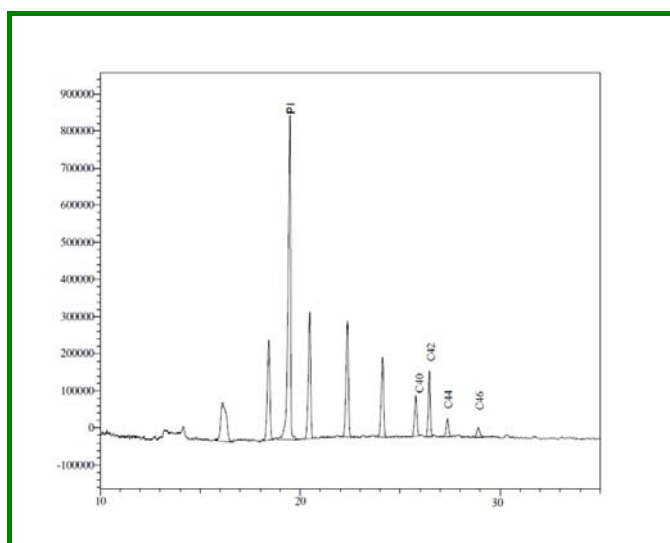
Cuando aumentan temperatura y tiempo de torrefacción de la almendra, la intensidad del pardeamiento sube. De hecho, los parámetros de la torrefacción tienen un efecto sobre la absorbancia a 420 nm, y sobre el desarrollo del color.

Harhar *et al.* (2011) mostraron resultados similares, a una temperatura de torrefacción de la almendra de 110°C, y a diferentes tiempos, entre 15 y 45 min.

El cambio del color del aceite, obtenido de semillas tostadas, se produce por reacciones no-enzimáticas, de tipo Maillard (Durmaz y Gökmen, 2011; Zhao *et al.*, 2012).

#### 4.4.7. Ceras

Las ceras cuantificadas en los aceite obtenidos, a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra (A13), corresponden a los picos con número de carbón par, entre los esterés C<sub>40</sub> y C<sub>46</sub> (Fig. 4.23).



**Fig 4.23.** Cromatograma de las ceras de aceite de argán obtenido de almendra tostada a 200°C durante 50 min (A13). PI= Patrón interno

El contenido en ceras de los aceites obtenidos oscila entre 18,70 y 74,43 mg/kg, con un valor medio de 34,43 mg/kg (Tabla 4.29).

**Tabla 4.29.** Contenido total en ceras (mg/kg) de aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, y valores P obtenidos del análisis de la varianza (A13)

Intensidad de la torrefacción		Ceras $\pm$ SD
	150-10	18,71 $\pm$ 0,01
	150-30	31,62 $\pm$ 0,01
	150-50	30,54 $\pm$ 0,00
	200-10	23,66 $\pm$ 0,01
	200-30	27,64 $\pm$ 0,05
	200-50	74,44 $\pm$ 0,00
Valor-P	Temperatura de torrefacción	0,4159
	Tiempo de torrefacción	0,3819

A pesar de un aumento del contenido en ceras, a la intensidad de torrefacción más alta (200°C, 50 min), y según los valores P dados en el análisis de la varianza, se puede observar que el proceso de torrefacción de la almendra de argán no influye estadísticamente de forma significativa sobre el contenido en ceras de los aceites obtenidos ( $P > 0,05$ ).

En la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003) no se hace mención al contenido en ceras en los distintos tipos de aceite de argán virgen. Además, no se han encontrado datos bibliográficos publicados, al respecto de estos compuestos, en el aceite de argán.

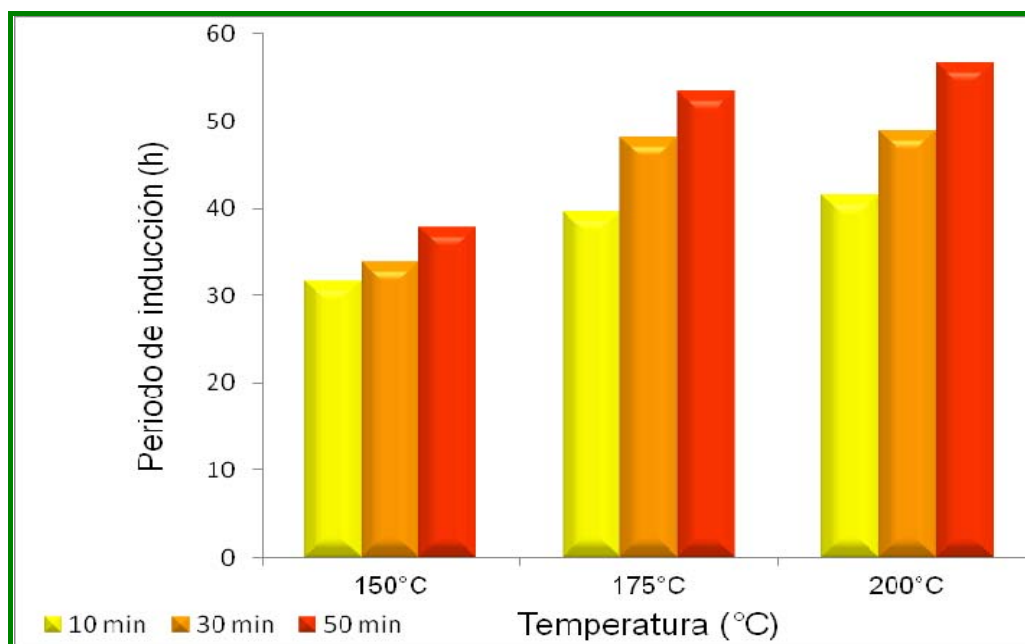
Marfil (2008), en su trabajo de Tesis Doctoral, sobre aceites de argán adquiridos de diferentes regiones de Marruecos, y extraídos con método tradicional o semi-industrial, aporta niveles de ceras entre 7,0 y 95 mg/kg, con un valor medio de 26,4 mg/kg, y un coeficiente de variación del 103,51%, lo que indica la amplia variabilidad en los resultados.

#### 4.4.8. Estabilidad oxidativa

Se debe indicar que la estabilidad oxidativa del aceite, obtenido de almendra sin tostar (dato no mostrado en la figura), es muy baja (del orden de 14,58 horas), en comparación con los aceites obtenidos a partir de almendra tostada. En este sentido, Harhar *et al.* (2011), indicaron un periodo de inducción de 18 horas, para el aceite cosmético, obtenido de almendra sin tostar. Según Cayuela *et al.* (2008), los valores del periodo de inducción varían entre 15,6 y 32,1 horas, para los aceites obtenidos de almendra sin tostar.

El periodo de inducción oscila entre 31,68 y 56,66 horas, para el aceite obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 10 min, y para el aceite extraído de almendra tostada a 200°C, durante 50 min, respectivamente (Fig 4.24). El periodo de inducción, en condiciones de torrefacción de 150°C durante 10 min, es de 31,68 horas. A la misma temperatura de 150°C, pero durante 50 min, pasa a 37,80 horas, lo que significa una subida de 19,32%.

A un mismo tiempo de torrefacción de 50 min, subiendo la temperatura a 200°C, el período de inducción es de 56,66 horas, lo que supone un incremento del 49,89%.



**Fig 4.24.** Período de inducción de aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes temperaturas y tiempos de torrefacción (A14)

Los resultados obtenidos muestran un aumento del período de inducción, con la temperatura y el tiempo de torrefacción de la almendra, mejorando la estabilidad del aceite de argán.

Según Gharby *et al.* (2010), el periodo de inducción, del aceite de argán alimentario, varía entre 14 y 31 horas, con el método de extracción y la zona geográfica considerados. Conforme con Cayuela *et al.* (2008), los valores del periodo de inducción oscilan entre 26 y 38 horas, para los aceites de argán obtenidos de almendra tostada.

Harhar *et al.* (2011) indican un periodo de inducción de 29 y 38 horas, para aceites obtenidos de almendra tostada a 110°C, durante 15 y 30 min, respectivamente, y 31 horas, para una torrefacción de 45 min.

Por su parte, Durmaz *et al.* (2010) consideran que el aumento de la estabilidad oxidativa del aceite extraído de nueces y semillas tostadas, es una combinación de varios factores, inducidos por el proceso de torrefacción, que

mejora la extracción de los antioxidantes naturales, tales como tocoferoles y compuestos fenólicos.

El efecto neto de la torrefacción sobre la capacidad antioxidante total de las nueces y semillas, depende sin embargo de un equilibrio entre, la degradación térmica de los antioxidantes de origen natural (tocoferoles y compuestos fenólicos totales), y la formación de nuevos antioxidantes durante la reacción de Maillard (Durmaz y Alpaslan, 2007; Marfil *et al.*, 2011).

Se estima que, los productos de la reacción de Maillard, que ayudan a la actividad antioxidante, producen el color marrón del aceite (Husain *et al.*, 1986; Lee *et al.*, 2004).

Así, los aceites que tienen absorbancia alta a 420 nm, contienen más productos de reacción de Maillard (Fig. 4.23), y de este modo, son más estables (Fig. 4.24).

Sin embargo, al mismo tiempo, estos aceites, obtenidos a intensidades de torrefacción de la almendra de 175-30, 200-30 y 200-50, presentan un principio de oxidación, con valores altos del índice de peróxidos, del  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  y  $\Delta K$  (Tablas 4.18).

De hecho, la estabilidad oxidativa del aceite de argán depende de varios parámetros, como son el índice de peróxidos y los coeficientes de absorción al ultravioleta, el contenido en compuestos fenólicos totales y tocoferoles, así como por la presencia de productos de reacción de Maillard (PRM), y la intensidad de torrefacción de la materia prima. Aspectos que ponen de manifiesto la necesidad de optimizar temperatura y tiempo de torrefacción de la almendra.

Según el análisis de la varianza, la temperatura (T), el tiempo (t), la temperatura-cuadrada (TT), y la intensidad de torrefacción (Tt), influyen

significativamente sobre la estabilidad oxidativa del aceite, con coeficiente de determinación  $R^2$  de 0,98 (Tabla 4.30).

**Tabla 4.30.** Análisis de varianza para la estabilidad oxidativa

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
T: temperatura	317,263	1	317,263	91,15	0,0000
t: tiempo	203,002	1	203,002	57,13	0,0000
TT	89,294	1	89,294	34,64	0,0001
Tt	20,4303		20,4303		0,0052
Error total	6,712	6	1,11867		
Total (corregida)	636,691	10			
$R^2$			0,99		
$R^2$ (ajustada por g.l.)			0,98		

#### 4.4.9. Propiedades físicas, y de transporte

Se determinan la densidad y viscosidad de los aceites obtenidos según distintos intensidades de torrefacción aplicados.

Para la determinación de las densidades, se calculó, el volumen ( $V_p$ ) del picnómetro, a 20°C, conociendo la densidad del agua ultrapura a esta temperatura,  $\rho_{\text{agua}} = 0,99829 \text{ g/cm}^3$ . En este caso,  $V_p = 11,210 \pm 0,040 \text{ cm}^3$ .

Los resultados de la densidad ( $\rho$ ), a 20°C, de cada aceite, se recogen en la Tabla 4.31, así como la del aceite de oliva virgen.

**Tabla 4.31.** Densidad, a 20°C, de los aceites de argán, obtenidos a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra A13, y del aceite de oliva virgen

Intensidad de la torrefacción	$\rho \pm SD, \text{g/cm}^3$
150-30	$0,9177 \pm 0,0000$
150-50	$0,9169 \pm 0,0000$
200-30	$0,9167 \pm 0,0000$
200-50	$0,9151 \pm 0,0001$
Norma Marroquí ( IMANOR, 2003)	0,906-0,919
Aceite de oliva virgen (Norma Comercial, COI,2015)	0,910-0,916

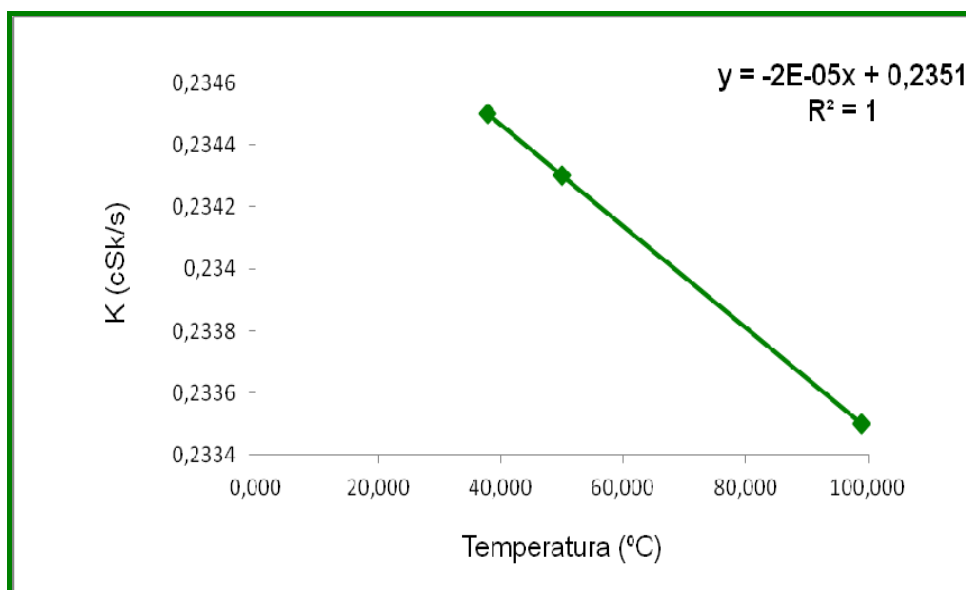
Los valores obtenidos, para los diferentes aceites de argán, corresponden al rango dado por la Norma Marroquí (IMANOR, 2003). Además, la densidad del aceite de argán corresponde aproximadamente a la del aceite de oliva virgen.

En cuanto a la determinación de las viscosidades, en primer lugar, se ha determinado la constante, K, del viscosímetro utilizado, a partir de los datos del fabricante mostrados en la Tabla 4.32.

**Tabla 4.32.** Valores de calibración, viscosímetro nº 26349

T, °C	K, cSk/s
37,78	0,2345
50,00	0,2343
98,89	0,2335

Se realizó la recta de calibrado, con su correspondiente ecuación, a partir de la cual, se obtuvieron los valores de K, por interpolación lineal, a las temperaturas de trabajo elegidas (Fig 4.25, Tabla 4.33).



**Fig. 4.25.** Recta de calibración, viscosímetro Afora nº 26349, serie 300, con su correspondiente ecuación

**Tabla 4.33.** Valores de la constante K (cSk/s), del viscosímetro nº 26349 a las temperaturas elegidas

T, °C	K, cSk/s
20	0,2347
30	0,2345
40	0,2343
50	0,2341

En segundo lugar, se determinaron la viscosidad cinemática ( $\mu$ ) y dinámica ( $\nu$ ), a 40°C, de los aceites de argán, obtenidos a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra A13 (Tabla 4.34):



**Tabla 4.34.** Viscosidad dinámica y cinemática, a 40°C, de los aceites de argán obtenidos a diferentes intensidades de torrefacción de la almendra (A13)

Intensidad de torrefacción	Viscosidad dinámica, $\mu^*$	Viscosidad cinemática, $\nu^{**}$
150-30	33,902±0,094	37,133±0,103
150-50	34,090±0,073	37,363±0,080
200-30	34,349±0,037	37,667±0,041
200-50	34,391±0,024	37,888±0,026
Aceite de oliva virgen	-	36,30 <sup>[1]</sup>

\*  $\mu$ , centipoise ( $\pm$  SD)\*\*  $\nu$ , cSt ( $\pm$  SD)<sup>[1]</sup> Bailey's industrial oil and fat products, 1979

Se puede destacar, que el aceite de argán tiene una viscosidad cinemática ( $\nu$ ) superior a la del aceite de oliva virgen. Además, se observa un aumento de la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y cinemática ( $\nu$ ), a 40°C, de los aceites, con la intensidad de la torrefacción de la almendra.

Finalmente, se midió la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) de los mismos aceites, a diferentes temperaturas, en el objetivo de observar el efecto de las mismas, sobre la dicha viscosidad (Tabla 4.35):

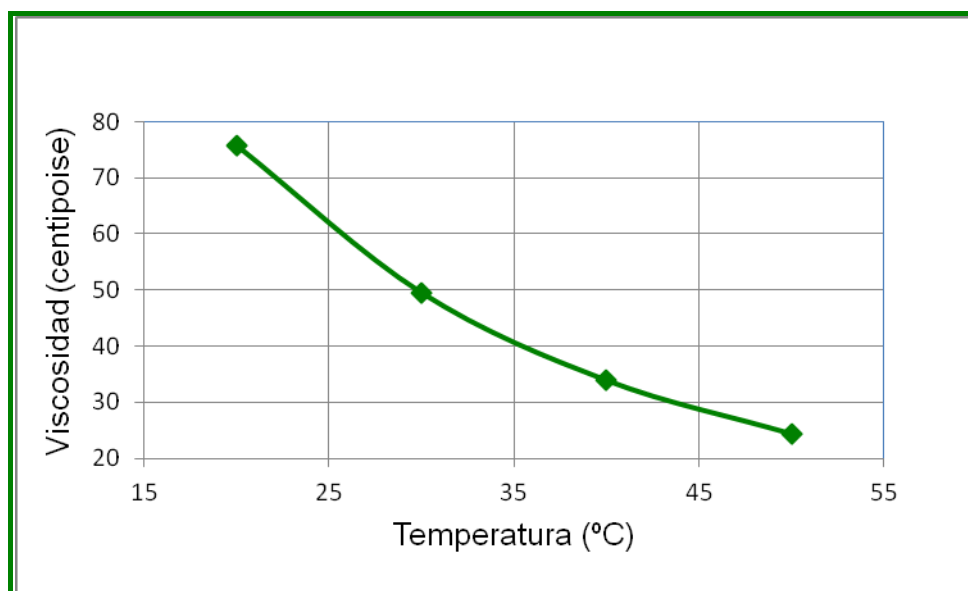
**Tabla 4.35.** Viscosidad dinámica ( $\mu$ , centipoise) a diferentes temperaturas, de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A13)

IT*	Temperatura, °C			
	20	30	40	50
150-30	75,697±0,000	49,468±0,072	33,902±0,094	24,383±0,019
150-50	76,473±0,003	51,030±0,058	34,090±0,073	24,557±0,098
200-30	77,805±0,038	51,143±0,019	34,349±0,037	24,729±0,016
200-50	78,744±0,030	51,165±0,015	34,391±0,024	24,796±0,045

\*IT: intensidad de la torrefacción

Estos resultados, ponen de manifiesto la disminución de la viscosidad dinámica del aceite de argán, con un incremento de temperatura.

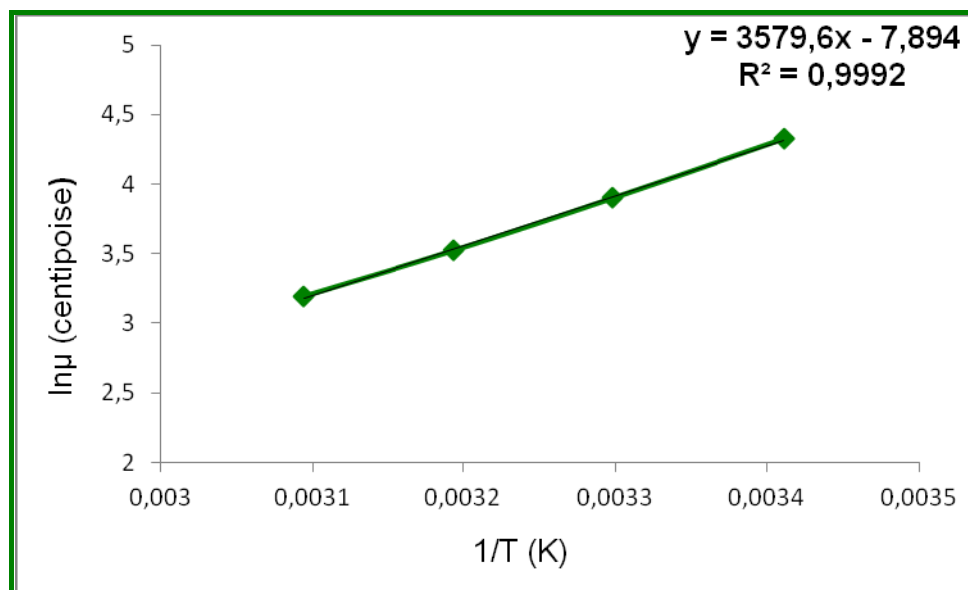
La Figura 4.26 representa la dependencia entre la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y la temperatura.



**Fig. 4.26.** Dependencia entre la viscosidad dinámica y la temperatura. Aceite obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 30 min (A13)

La curva de viscosidad y temperatura del aceite de argán, es característica de un proceso térmico, donde la viscosidad disminuye a medida en que se incrementa la temperatura, mejorando el proceso de fluidización del mismo.

La Figura 4.27 representa el logaritmo neperiano de la viscosidad dinámica ( $\ln\mu$ ), frente a la temperatura ( $1/T$ ), para el aceite obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 30 min, en la que se incluye su ecuación correspondiente.



**Fig 4.27.** Logaritmo neperiano de la viscosidad dinámica frente a la temperatura, con su correspondiente ecuación: aceite obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 30 min (A13)

De la ecuación anterior, se puede deducir el valor de los coeficientes A y B de la ecuación de Guzmán-Andrade:

$$\ln \mu = 3579,6 \frac{1}{T} - 7,894 \quad [4.1]$$

$$\mu = 3,73 \cdot 10^{-4} e^{\frac{3579,6}{T}} \quad [4.2]$$

#### 4.4.10. Análisis sensorial

Los resultados del análisis sensorial de los aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, así como de los aceites comerciales, se recogen en las Tablas 4.36 a 4.38.

Los aceites comerciales evaluados en el análisis sensorial (SI<sub>7</sub>, SI<sub>10</sub>) se analizan por sus características físico-químicas, y se comentan en el apartado

4.5 de esta Memoria. SI<sub>7</sub> y SI<sub>10</sub> son aceites de argán extraídos por método semi-industrial, con denominación ‘producto de agricultura biológica’, y ‘producto ecológico’, respectivamente.

**Tabla 4.36.** Perfil sensorial de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A14), y de los aceites comerciales

IT*	Mediana			Categoría**
	Defectos	Dulce	Frutado	
150-30	0	5,25	5,75	‘extra’
175-10	0	6,00	5,45	‘extra’
150-50	0	6,00	6,75	‘extra’
175-30	quemado = 1,10	5,45	4,65	‘vírgen’
200-10	0	5,00	6,25	‘extra’
SI <sub>7</sub>	quemado = 2,20 avinado = 0,75	4,75	5,00	‘vírgen’
SI <sub>10</sub>	quemado = 2,85	5,50	3,55	‘vírgen’

\*IT: intensidad de la torrefacción

\*\*Según la Norma del COI (2015)

De la table anterior, se puede destacar que los aceites obtenidos de almendra tostada, a diferentes intensidades de torrefacción, no tienen defectos, salvo el aceite extraído de almendra tostada a 175°C, durante 30 min, con una mediana del defecto ‘quemado’ de 1,10. De los atributos positivos, el dulce oscila entre 5,00 y 6,00, con una media de 5,54. Los aceites obtenidos de almendra tostada a 150°C, durante 50 minutos, y 175°C, durante 10 minutos, son los más dulces, con una mediana de 6,00. El frutado varía entre 4,65 y 6,75, con una media de 5,77.

Se puede observar que, el aceite que tiene un frutado más bajo (mediana de 4,65) es el que presenta un defecto a ‘quemado’, y fue clasificado como

vírgen 'extra' por sus parámetros físico-químicos (Tabla 4.18), pero se clasificaría como aceite de argán 'vírgen', teniendo una mediana del defecto entre 0 y 3,5 (COI, 2015).

Comparativamente a los aceites obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, los aceites comerciales SI<sub>7</sub> y SI<sub>10</sub>, presentan defecto a 'quemado' con una mediana de 2,20 y 2,85, respectivamente, clasificándose entonces, como aceites de argán 'vírgenes'. Su mediana es de 4,75 y 5,50 para el 'dulce', y 5,00 y 3,55 para el 'frutado', respectivamente. El aceite comercial SI<sub>7</sub> es el menos dulce, con un defecto 'avinado' de 0,75, y SI<sub>10</sub>, resulta el menos frutado, de todos los aceites probados.

**Tabla 4.37.** Aspectos visuales de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A14), y de los aceites comerciales

IT*	Color	Aspecto
150-30	amarillo sidra	fluido, transparente
175-10	amarillo ligero	fluido, transparente
150-50	amarillo anaranja	fluido, transparente
175-30	amarillo de cerveza	huellas en copa, translucido
200-10	amarillo sidra	fluido, transparente
SI <sub>7</sub>	amarillo cerveza	huellas en copa, translucido
SI <sub>10</sub>	amarillo cerveza	huellas en copa, translucido

\*IT: intensidad de la torrefacción

De la tabla anterior, se puede deducir que los aceites que dejan huellas en copa son el aceite obtenido de almendra tostada a 175°C, durante 30 minutos, presentando un defecto a 'quemado', y los aceites comerciales SI<sub>7</sub> y SI<sub>10</sub>, también con defecto a 'quemado'. Además, estos últimos aceites tienen un aspecto translucido, con un color 'amarillo de cerveza', mientras que los aceites sin defecto son transparentes.

**Tabla 4.38.** Notas olfativas de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción (A14), y de los aceites comerciales

IT*	Nota olfativa
150-30	almendra poco tostada, cacahuete tostada
175-10	tostado muy débil de almendra y cacahuete
150-50	almendra ligeramente tostada, frutos secos, avellana, repostería
175-30	almendra tostada
200-10	almendra poco tostada, avellana
SI <sub>7</sub>	almendra quemada, cacahuete tostada
SI <sub>10</sub>	almendra muy tostada, cacahuete

\*IT: intensidad de la torrefacción

El aceite obtenido de almendra tostada a 175°C, durante 30 minutos tiene una nota olfativa a ‘almendra tostada’, mientras que los otros aceites presentan un tostado más ligero. Los dos aceites comerciales (SI<sub>7</sub>, SI<sub>10</sub>) presentan una nota olfativa a ‘almendra quemada’ ó ‘almendra muy tostada’, notas que coinciden con la presencia del defecto ‘quemado’ en estas muestras.

El aceite que presenta más notas olfativas detectadas por la mayoría de los catadores, es el obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 50 minutos, con un dulce y un frutado altos, y una mediana de 6,00 y 6,75, respectivamente.

#### 4.4.11. Índice global de calidad (IGC)

Se calculó el índice global de calidad (ÍGC) para cada aceite cuyo perfil sensorial fue determinado, utilizando la ecuación [3.40], del apartado 3.6, y los resultados de los parámetros de calidad, recogándose los resultados de IGC en la Tabla 4.39.

**Tabla 4.39.** Parámetros de calidad e índice global de calidad (IGC) de los aceites de argán obtenidos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, y de los aceites comerciales

IT*	IA**	K <sub>270</sub>	IP***	PO****	IGC
150-50	0,67	0,21	1,84	6,375	7,90
175-10	0,50	0,21	0,77	5,725	7,47
200-10	0,44	0,26	1,18	5,625	7,42
150-30	0,46	0,21	0,66	5,500	7,31
175-30	0,59	0,28	0,60	3,733	5,59
SI <sub>7</sub>	0,46	0,27	5,05	3,175	5,07
SI <sub>10</sub>	0,46	0,33	2,81	3,966	5,84

\*IT: intensidad de la torrefacción

\*\*Índice de acidez, mg KOH/kg

\*\*\*Índice de peróxidos, mEqO<sub>2</sub>/kg

\*\*\*\* Media de los defectos, del dulce y del frutado

El índice global de calidad proporciona una apreciación de la calidad del aceite de argán virgen comestible, según una escala continua de valores desde 10 (calidad óptima) hasta 1 puntos (calidad pésima).

Así de la tabla anterior, el aceite con más calidad global es lo obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 50 minutos, correspondiente al aceite con más notas olfativas y el más apreciado por el panel de catadores. El aceite obtenido de almendra tostada a 175°C, durante 30 minutos, con un índice global de calidad de 5,59, tiene la calidad la más baja dentro los aceites de argán obtenidos en esta investigación. De los aceites comerciales, SI<sub>7</sub> tiene la menor calidad, con un índice global de 5,07.

#### 4.5 ACEITES COMERCIALES

Se caracterizaron los parámetros de calidad de los aceites comerciales extraídos por método artesanal (AR) o semi-industrial (SI), adquiridos en Marruecos, así como su contenido en compuestos fenólicos totales, en tocoferoles, fósforo y carotenoides totales. Se determinaron también su estabilidad por el método Rancimat (periodo de inducción, h), y la absorbancia a 420 nm para apreciar el desarrollo del color. El objetivo fue, estudiar el efecto

del proceso de elaboración del aceite de argán sobre sus características físico-químicas.

#### 4.5.1. Parámetros de calidad

Según la Norma Marroquí NM 08.5.090 (IMANOR, 2003), todos los aceites comerciales estudiados se clasifican como aceites de argán vírgenes 'extra', salvo las muestras de aceites obtenidos por método artesanal, AR<sub>2</sub> y AR<sub>5</sub>, cuyos parámetros de calidad, acidez, índice de peróxidos y coeficientes de extinción,  $K_{270}$ ,  $K_{232}$ , y  $\Delta K$ , sobrepasan los límites dados por la dicha Norma. Con índices de peróxidos (IP) de 33,21 y 23,85 mEqO<sub>2</sub>/kg, se consideran como aceites de argán vírgenes 'lampantes', impropios para el consumo humano (Tabla 4.40).

Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de la evaluación sensorial (Tabla 4.36), los aceites SI<sub>7</sub> y SI<sub>10</sub>, obtenidos por método semi-industrial, se clasifican como aceites de argán 'vírgenes' en vez de 'extra', por los defectos encontrados.



**Tabla 4.40.** Parámetros de calidad de los aceites comerciales obtenidos por método artesanal (AR) o semi-industrial (SI): Acidez: % m/m ácido oleico, IA: índice de acidez: mg KOH/g aceite, IP: índice de peróxidos: mEqO<sub>2</sub>/kg aceite

Muestra	Acidez	IA	ÍP	K <sub>270</sub>	K <sub>232</sub>	ΔK
AR <sub>1</sub>	0,47±0,00	0,93±0,00	13,59±0,07	0,18±0,01	1,51±0,01	0,01±0,02
AR <sub>2</sub>	1,07±0,00	2,13±0,00	33,21±0,06	0,39±0,01	2,66±0,01	0,02±0,01
AR <sub>3</sub>	0,41±0,00	0,81±0,00	12,91±0,02	0,17±0,01	1,51±0,01	0,00±0,01
AR <sub>4</sub>	0,65±0,00	1,29±0,00	3,46±0,07	0,12±0,01	1,34±0,01	0,01±0,02
AR <sub>5</sub>	0,96±0,00	1,91±0,00	23,85±0,01	0,37±0,01	2,65±0,01	0,02±0,00
AR <sub>6</sub>	0,62±0,00	1,23±0,00	13,45±0,02	0,25±0,01	1,75±0,01	0,01±0,00
SI <sub>7</sub>	0,23±0,00	0,46±0,00	5,05±0,03	0,27±0,01	1,46±0,01	0,01±0,02
SI <sub>8</sub>	0,37±0,00	0,73±0,00	1,65±0,08	0,21±0,01	1,25±0,01	0,00±0,01
SI <sub>9</sub>	0,60±0,00	1,19±0,00	13,79±0,01	0,21±0,01	1,51±0,01	0,00±0,01
SI <sub>10</sub>	0,23±0,00	0,46±0,00	2,81±0,04	0,33±0,01	1,36±0,01	0,01±0,01
SI <sub>11</sub>	0,35±0,01	0,69±0,01	10,02±0,02	0,20±0,00	1,33±0,02	0,00±0,01
SI <sub>12</sub>	0,55±0,02	1,09±0,02	8,95±0,05	0,21±0,00	1,26±0,01	0,00±0,00
Limites**	≤0,8		≤15	≤0,35	≤2,50*	≤0,01

\* Límite fijado por el aceite de oliva virgen extra (Norma Comercial del COI, 2015)

\*\* Límite fijado por el aceite de argán virgen extra (NM 08.5.090, 2003)

La acidez oscila entre 0,41 y 1,07%, para los aceites obtenidos de forma artesanal, con una media de 0,69%, y entre 0,23 y 0,60%, para los extraídos por método semi-industrial, con una media de 0,39%.

El índice de peróxidos (IP) varía entre 3,46 y 33,21 mEqO<sub>2</sub>/kg, en el caso de los aceites obtenidos por método artesanal (media de 16,74 mEqO<sub>2</sub>/kg), y entre 1,65 y 13,79 mEqO<sub>2</sub>/kg, por los extraídos de forma semi-industrial (media de 7,04 mEqO<sub>2</sub>/kg).

El coeficiente de extinción, K<sub>270</sub> se encuentra entre 0,12 y 0,39, y entre 0,20 y 0,33, para los aceites obtenidos de forma artesanal y por método semi-industrial, respectivamente, con una media de 0,24.

El coeficiente K<sub>232</sub> varía de 1,34 a 2,66, y de 1,25 a 1,75, para los aceites extraídos artesanalmente y de forma semi-industrial, con una media de 1,90 y 1,36, respectivamente.

Finalmente, la variación  $\Delta K$  tiene un máximo de 0,02 y 0,01, en el caso de los aceites obtenidos de forma artesanal, y los extraídos por método semi-industrial, respectivamente.

El proceso de extracción (tradicional o semi-industrial), tiene un efecto sobre los parámetros de calidad. En general, estos parámetros siguen siendo más altos en el aceite obtenido por método artesanal, datos que son acordes con la bibliografía (Hilali *et al.*, 2005; Cayuela *et al.*, 2008).

#### 4.5.2. Compuestos fenólicos

Los aceites, obtenidos de forma tradicional, tienen un contenido en compuestos fenólicos totales entre 23,01 y 39,64 mg/kg, con un media de 29,27 mg/kg; mientras que, en los extraídos con método semi-industrial, el contenido oscila entre 69,94 y 144,25 mg/kg, con una media de 105,05 mg/kg (Tabla 4.41).

**Tabla 4.41.** Contenido en compuestos fenólicos totales (CFT, mg ácido cafeico/kg aceite) de los aceites de argán comerciales extraídos de forma tradicional (AR) o semi-industrial (SI)

Muestra	CFT, mg/kg
AR <sub>1</sub>	30,30±0,77
AR <sub>2</sub>	23,01±0,77
AR <sub>3</sub>	28,96±0,65
AR <sub>4</sub>	39,64±0,78
AR <sub>5</sub>	28,09±0,95
AR <sub>6</sub>	25,65±0,13
SI <sub>7</sub>	69,94±0,34
SI <sub>8</sub>	97,41±0,44
SI <sub>9</sub>	74,68±0,08
SI <sub>10</sub>	144,25±0,55
SI <sub>11</sub>	118,96±0,65
SI <sub>12</sub>	125,05±0,85
Valor-P	0,0001

Según el análisis de varianza, puesto que el valor-P es igual a 0,0001, existe un efecto estadísticamente significativo, del proceso de extracción del aceite, sobre el contenido en compuestos fenólicos totales, con un nivel de confianza del 95,0%.

Estos datos confirman el efecto del proceso de extracción sobre el contenido en componentes menores hidrosolubles como son los compuestos fenólicos (Matthäus *et al.*, 2010).

#### 4.5.3. Tocoferoles

Los tocoferoles totales (TT) oscilan entre 439,82 y 617,15 mg/kg, con una media de 549,16 mg/kg, para los aceites obtenidos de forma tradicional. Este contenido varía entre 560,10 y 587,10 mg/kg, con una media de 572,50 mg/kg, para los extraídos por método semi-industrial, valores ligeramente bajos conforme con la Norma Marroquí (IMANOR, 2003), que aporta valores entre 600 y 900 mg/kg (Tabla 4.42).

**Tabla 4.42.** Porcentaje en tocoferoles y tocoferoles totales (TT, en mg/kg), de los aceites de argán comerciales extraídos por método tradicional (AR) o semi-industrial (SI), y valore-P obtenido por el análisis de la varianza

Muestra	Tocoferol, %				TT, mg/kg
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
AR <sub>1</sub>	6,19	0,30	87,04	6,47	517,68
AR <sub>2</sub>	6,75	0,23	85,44	6,57	439,82
AR <sub>3</sub>	7,08	0,38	86,50	6,03	543,50
AR <sub>4</sub>	5,92	0,26	88,76	5,06	603,10
AR <sub>5</sub>	4,86	0,19	89,78	5,17	573,75
AR <sub>6</sub>	5,77	0,20	87,63	6,40	617,15
SI <sub>7</sub>	7,09	0,28	85,72	6,90	560,85
SI <sub>8</sub>	5,81	0,21	88,35	5,62	576,20
SI <sub>9</sub>	5,93	0,21	87,82	6,03	587,10
SI <sub>10</sub>	5,46	0,29	87,49	6,75	560,10
SI <sub>11</sub>	6,68	0,30	85,87	7,15	566,09
SI <sub>12</sub>	5,54	0,21	87,62	6,62	584,65
NM*	2,4-6,5	0,1-0,3	81,0-92,0	6,2-12,8	600-900
Valor-P					0,4072

\*NM 08.5.090 (IMANOR, 2003)

Con un valor P de 0,4072 ( $P > 0,05$ ), no existe efecto significativo del proceso de extracción del aceite, sobre el contenido total en tocoferoles, datos acordes con la bibliografía (Matthäus *et al.*, 2010; Marfil *et al.*, 2011).

El porcentaje de cada uno de los tocoferoles, coincide con lo dado por la Norma Marroquí (IMANOR, 2003). El  $\gamma$ -tocoferol es el tocoferol mayoritario, con un porcentaje medio de 87,52%, para los aceites obtenidos de forma artesanal y, 87,14% para los extraídos por método semi-industrial, datos que son conformes con la Norma Marroquí. El contenido medio en  $\gamma$ -tocoferol, es de 482,02 y 498,98 mg/kg, para los aceites obtenidos de forma tradicional y semi-industrial, respectivamente (Tabla 4.43).

**Tabla 4.43.** Composición en tocoferoles (mg/kg) de los aceites de argán comerciales extraídos de forma tradicional (AR) o semi-industrial (SI), y valores P obtenidos por el análisis de la varianza

Muestra	Tocoferol, mg/kg			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
AR <sub>1</sub>	32,03±0,27	1,55±0,15	450,60±0,25	33,50±0,45
AR <sub>2</sub>	29,70±0,75	1,02±0,10	380,20±0,50	28,90±0,25
AR <sub>3</sub>	38,50±0,12	2,05±0,20	470,15±0,26	32,80±0,20
AR <sub>4</sub>	35,70±0,26	1,60±0,12	535,30±0,30	30,50±0,35
AR <sub>5</sub>	27,90±0,45	1,10±0,18	515,10±0,25	29,65±0,15
AR <sub>6</sub>	35,60±0,30	1,25±0,20	540,80±0,20	39,50±0,20
SI <sub>7</sub>	39,80±0,25	1,60±0,16	480,75±0,30	38,70±0,25
SI <sub>8</sub>	33,50±0,20	1,20±0,15	509,10±0,30	32,40±0,20
SI <sub>9</sub>	34,85±0,28	1,25±0,30	515,60±0,25	35,40±0,30
SI <sub>10</sub>	30,60±0,40	1,65±0,25	490,05±0,50	37,80±0,15
SI <sub>11</sub>	37,80±0,65	1,70±0,14	486,09±0,25	40,50±0,25
SI <sub>12</sub>	32,40±0,56	1,25±0,15	512,30±0,30	38,70±0,20
Valor-P	0,4809	0,9433	0,5264	0,3363

Para los aceites obtenidos por método tradicional, los contenidos medios, en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$ -tocoferol, son de 33,24; 1,43 y 32,47 mg/kg, respectivamente, mientras que, en los extraídos por método semi-industrial, los valores son de 34,82; 1,44 y 37,25 mg/kg, respectivamente.

Cabe señalar que no se nota diferencia significativa del contenido en cada uno de los tocoferoles, en los aceites extraídos de forma tradicional y por método semi-industrial.

Cayuela *et al.* (2008) observaron un contenido en  $\alpha$ -tocoferol más alto en los aceites extraídos por método semi-industrial que en los obtenidos de forma artesanal. Esta diferencia puede ser interpretada como un efecto de la degradación térmica de estos compuestos a mayores temperaturas (Charrouf y Guillaume, 1999).

#### 4.5.4. Fósforo, carotenoides totales y desarrollo del color

En los aceites comerciales, obtenidos de forma artesanal, el contenido en fósforo oscila entre 75,60 y 110,50 mg/kg, con una media de 93,20 mg/kg. Para los aceites extraídos por método semi-industrial, este contenido varía entre 110,55 y 118,25 mg/kg, con una media de 115,60 mg/kg. Apreciándose que los aceites obtenidos por método artesanal, tienen menor contenido en fósforo que los extraídos de forma semi-industrial (Tabla 4.44).

**Tabla 4.44.** Contenido en fósforo y carotenoides totales (mg/kg) de los aceites comerciales extraídos por método tradicional (AR) o semi-industrial (SI), y valores P obtenidos por el análisis de la varianza

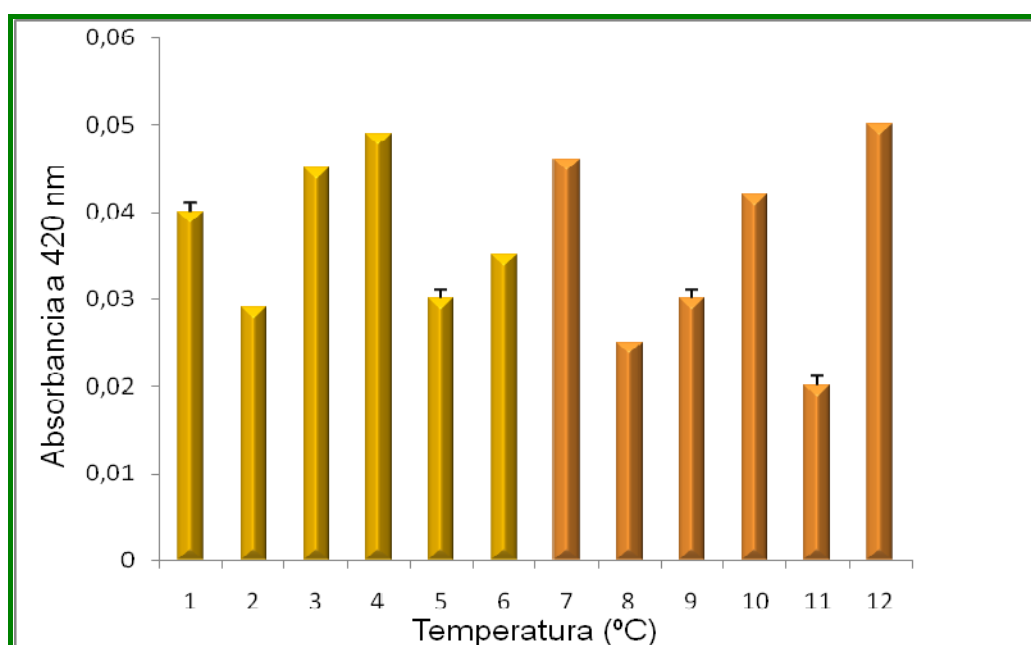
Muestra	Fósforo	Carotenoides totales
AR <sub>1</sub>	85,20±0,80	2,50±0,05
AR <sub>2</sub>	80,50±0,60	1,60±0,00
AR <sub>3</sub>	98,50±0,09	2,30±0,01
AR <sub>4</sub>	110,50±0,10	3,00±0,02
AR <sub>5</sub>	75,60±0,45	1,35±0,02
AR <sub>6</sub>	108,90±0,32	3,05±0,01
SI <sub>7</sub>	116,70±0,35	2,30±0,02
SI <sub>8</sub>	115,45±0,08	1,40±0,01
SI <sub>9</sub>	117,30±0,25	1,50±0,03
SI <sub>10</sub>	112,70±0,75	1,50±0,05
SI <sub>11</sub>	110,55±0,80	2,50±0,05
SI <sub>12</sub>	118,25±1,02	3,45±0,06
Valor-P	0,0053	0,6700

Además, puesto que el valor P para el contenido en fósforo es menor que 0,05, existe un efecto estadísticamente significativo del proceso de extracción del aceite, sobre dicho contenido en fósforo, datos conformes con la bibliografía (Gharby *et al.*, 2010)

El contenido en carotenoides totales oscila entre 1,35 y 3,05 mg/kg, para los aceites extraídos de forma tradicional, con una media de 2,30 mg/kg y, entre 1,40 y 3,45 mg/kg, para los obtenidos por método semi-industrial, con una media de 2,11 mg/kg.

Puesto que el valor-P es mayor que 0,05, no hay efecto significativo del método de extracción de los aceites, sobre el contenido en carotenoides totales de los mismos.

Por otra parte, a una longitud de onda 420 nm, la absorbancia oscila entre 0,029 y 0,049, con una media de 0,038, para los aceites obtenidos de forma artesanal, y entre 0,02 y 0,05 para los extraídos por método semi-industrial, con una media de 0,035 (Fig.4.28).



**Fig 4.28.** Desarrollo del color de los aceites comerciales obtenidos de forma artesanal (1a 6) o semi-industrial (7 a 12)

#### 4.5.5. Estabilidad oxidativa

En el caso de los aceites comerciales, extraídos de forma tradicional, la estabilidad oxidativa, expresada por el periodo de inducción, oscila entre 20,05 y 46,86 horas, con una media de 29,77 horas. Para los aceites extraídos por método semi-industrial, este periodo varía 30,97 y 53,51 horas, con una media

de 44,94 horas. Se puede destacar que los valores más bajos corresponden a las muestras AR<sub>2</sub> y AR<sub>5</sub>, clasificadas como aceites 'lampantes' (Tabla 4.45).

Puesto que el valor-P es menor que 0,05 (P=0,0138), existe un efecto estadísticamente significativo del proceso de elaboración de los aceites de argán, sobre su estabilidad oxidativa.

**Tabla 4.45.** Estabilidad oxidativa, expresada como período de inducción, de los aceites de argán comerciales extraídos por método tradicional (AR) o semi-industrial (SI), y valor-P obtenido por el análisis de la varianza

Muestra	Periodo de inducción, h
AR <sub>1</sub>	27,25±0,61
AR <sub>2</sub>	23,37±0,70
AR <sub>3</sub>	46,86±0,42
AR <sub>4</sub>	29,68±0,15
AR <sub>5</sub>	20,05±0,60
AR <sub>6</sub>	31,45±0,75
SI <sub>7</sub>	53,51±0,36
SI <sub>8</sub>	48,65±0,26
SI <sub>9</sub>	40,08±0,32
SI <sub>10</sub>	30,97±0,54
SI <sub>11</sub>	50,65±0,75
SI <sub>12</sub>	45,80±0,85
Valor-P	0,0138

Deduciéndose que los aceites obtenidos por el método semi-industrial, tienen mejor estabilidad oxidativa que los extraídos por técnica artesanal, con un periodo de inducción más largo; resultados acordes con los obtenidos por Charrouf y Guillaume (1999), Cayuela *et al.* (2008) y Marfil *et al.* (2011).

El método semi-industrial, permite preservar la composición química del aceite, puesto que no se añade agua en el sistema de extrusión termo-mecánica. En los aceites artesanales, el uso de agua durante la extracción, reduce el efecto de los antioxidantes. Por lo tanto, el proceso de extracción influye sobre el contenido en componentes menores hidrosolubles, como los compuestos fenólicos (Matthäus *et al.*, 2010).



En definitiva, el método semi-industrial permite obtener un aceite más estable, de alta calidad comercial y sensorial (Gharby *et al.*, 2010).

Sin embargo, según los resultados obtenidos en el análisis sensorial (Tabla 4.38), los aceites comerciales, extraídos por método semi-industrial (SI<sub>7</sub> y SI<sub>10</sub>), clasificados como aceites de argán vírgenes 'extra' por sus parámetros físico-químicos (acidez, índice de peróxidos y coeficientes de extinción K<sub>270</sub>, K<sub>232</sub> y ΔK), tienen defectos de 'quemado' con mediana de 2,20 y 2,85, respectivamente, lo que le clasificarían como aceites de argán 'vírgenes'.

#### 4.6 BIBLIOGRAFÍA

**Barrera-Arellano D., Ruiz-Méndez V., Márquez-Ruiz G., Dobarganes C.** (1999). Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **79**, 1923-1928.

**Berrougui H., Alvarez de Sotomayor M., Pérez-Guerrero C., Ettaib A.** (2004) Argan (*Argania spinosa*) oil lowers pressure and improves endothelial dysfunction in spontaneously hypertensive rats, *British Journal of Nutrition*, **92**, 921-929.

**Cayuela J.A., Rada M., Pérez-Camino M.C., Benaissa M., Elamrani A., Guinda A.** (2008). 'Characterization of artisanally and semiautomatically extracted argan oils from Morocco, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **110**, 1159-1166.

**Chadefaud M., Emberger L.** (1960). *Traité de botanique systématique*. Masson Eds, Vol. 2, Partie 2, Paris, France.

**Charrouf M. (1984).** Contribution à l'étude chimique de l'huile d'*Argania spinosa* (L.) (Sapotaceae). Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, Perpignan, France.

**Charrouf Z. (2002).** Valorisation de l'arganier: Résultats et perspectives, *Actes du 5<sup>ème</sup> colloque 'Produits naturels d'origine végétale'*, 261-270, Chicoutimi, Canada.

**Charrouf Z., Guillaume D. (1999).** Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of *Argania spinosa* L. Skeels: a review, *Journal of Ethnopharmacology*, **67**, 7-14.

**Chung H.S., Chung S.K., Youn K.S. (2011).** Effects of roasting temperature and time on bulk density, soluble solids, browning index and phenolic compounds of corn kernels, *Journal of Food Processing and Preservation*, **35**, 832-839.

**Clark P.K., Snyder H.E. (1991).** Effect of moisture and temperature on the phosphorus content of crude soybean oil extracted from fine flour, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **68**, 814-817.

**COI, Consejo Oleícola Internacional (2015).** Norma comercial aplicable a los aceites de oliva y los caite de orujo de oliva, COI/T.15/NV n° 3/Rev. 10.

**Derouiche A.F., Cherki M., Drissi A., Benouhoud M., Chater R., El Messal M., Kettani A., Saile R., Chraibi A., Adlouni A. (2005).** Hormones thyroïdiennes et bilan lipidique de deux populations du sud marocain consommatrice de l'huile d'argan et du sel non iodé, *Biologie & Santé*, **5**, 185-192.

**Drissi A., Bennani H., Giton F., Charrouf Z., Fiet J., Adlouni A.** (2006). Tocopherols and saponins derived from *Argania spinosa* Exert, an antiproliferative effect on human prostate cancer, *Cancer Investigation*, **24**, 588-592.

**Dupin L.** (1949). L'arganier survivant de la flore tertiaire, providence du sud marocain, *Elevage et Cultures*, **3**, 28-34.

**Durmaz G., Alpaslan M.** (2007). Antioxidant properties of roasted apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel, *Food Chemistry*, **100**, 1177-1181.

**Durmaz G., Gökmen V.** (2011). Changes in oxidative stability, antioxidant capacity and phytochemical composition of *Pistacia terebinthus* oil with roasting, *Food Chemistry*, **128**, 410-414.

**Durmaz G., Karabulut I., Topçu A., Asiltürk M., Kutlu T.** (2010). Roasting-related changes in oxidative stability and antioxidant capacity of apricot kernel oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **87**, 401-409.

**Fellat-Zarrouk K., Smoughen S., Maurin R.** (1987). Etude de la pulpe du fruit de l'arganier (*Argania spinosa*) du Maroc. Matière grasse et latex, *Actes de l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II*, **7**, 17-22.

**Formo M. W.** (1979). "Physical properties of fats and fatty acids". En: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Swern D. (Editor), Wiley (4<sup>a</sup> Ed.), Vol. 1, pp. 177-232, Nueva York.

**Gharby S.** (2012). Contribution à la valorisation de l'huile d'Argane. Influence de l'origine du fruit (terroir, forme) et de la méthode d'extraction sur la composition chimique, les caractéristiques organoleptiques et la stabilité de l'huile d'argane. Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Rabat, Maroc.

**Gharby S., Harhar H., Guillaume D., Haddad A., Matthäus B., Charrouf Z.** (2010). Oxidative stability of edible argan oil: A two year study, *Food Science and Technology*, **30**, 1-8.

**Harhar H., Gharby S., Kartah B., El Monfalouti H., Guillaume D., Charrouf Z.** (2011). Influence of argan kernel roasting-time on virgin argan oil composition and oxidative stability, *Plant Foods Human Nutrition*, **66**, 163-168.

**Hilali M., Charrouf Z., Soulhi A., Hachimi L., Guillaume D.** (2005). Influence of origin and extraction method on argan oil physic-chemical characteristics and composition, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **53**, 2081-2087.

**Husain S.R, Terao J., Matsushita S.** (1986).Effect of browning reaction products of phospholipids on autoxidation of methyl linoleate, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **63**, 1457-1560.

**IMANOR, Institut Marocain de Normalisation** (2003). Norme marocaine NM 08.5.090. Huiles d'Argane. Spécifications, Rabat, Maroc.

**Judde A., Villeneuve P., Rossignol-Castera A., Le Guillou, A.** (2003). Antioxidant effect of soy lecithins on vegetable oil stability and their synergism with tocopherols, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **80**, 1209-1215.

**Kahyaoglu T., Kaya S.** (2006). Modeling of moisture, color and texture changes in sesame seeds during the conventional roasting, *Journal of Food Engineering*, **75**, 167-177.

**Kim I.H., Kim C.J., You J.M., Lee K.W., Kim C.T., Chung S.H., Tae B.S.** (2002). Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **79**, 413-418.

**Khalloufi F., Younos C., Soulimani T., Oster Z., Charrouf B., Spiegelhalder B.** (2003). Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols, and phenolic compounds should confer valuable cancer chemopreventive effects, *European Journal of Cancer Prevention*, **12**, 67-75.

**Lee Y.C., Oh S.W., Chang J., Kim I.H.** (2004). Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures, *Food Chemistry*, **84**, 1-6.

**Linné C.** (1737). Hortus Cliffortianus, *Les Cahiers de la Recherche Agronomique*, **14**, **16** (Institut National de la Recherche Agronomique, Rabat, Maroc).

**Marfil R.** (2008). Parámetros de calidad y componentes con interés nutricional del aceite de argán (*Argania spinosa*). Tesis Doctoral. Universidad de Granada, Facultad de Farmacia, Granada, España.

**Marfil R., Giménez R., Martínez O., Bouzas P.R., Rufián-Henares J.A., Mesias M., Cabrera-Vique C.** (2011). Determination of polyphenols, tocopherols and antioxidant capacity in virgin argan oil (*Argania spinosa*, Skeels), *European Journal of Lipid Science and Technology*, **113**, 886-893.

**Matthäus B.** (2008). Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **110**, 645-650.

**Matthäus B., Guillaume D., Gharby S., Haddad A., Harhar H., Charrouf Z.** (2010). Effect of processing on the quality of edible argan oil, *Food Chemistry*, **120**, 426-432.

**Molina-Sánchez T.** (2008). Estudio comparativo de microtalcos naturales aplicados como coadyuvantes tecnológicos en la elaboración de los aceites de oliva vírgenes. Memoria de iniciación a la investigación. Universidad de Jaén, Jaén, España.

**Ozdemir M., Devres O.** (2000). Kinetics of color changes of hazelnuts during roasting, *Journal of Food Engineering*, **44**, 31-38.

**Postle A.D.** (2009). Phospholipid lipidomics in health and disease, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **111**, 2-13.

**Veldsink JW., Muuse BG., Meijer MMT., Cuperus FP., Vand de Sande RLKM., Van Putte KPAM.** (1999). Heat pretreatment of oilseeds: effect on oil quality, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **101**, 244-248.

**Vujasinovic V., Djilas S., Dimic E., Basic Z., Radocaj O.** (2012). The effect of roasting on the chemical composition and oxidative stability of pumpkin oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **114**, 568-574.

**Yoshida H., Takagi S.** (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **75**, 19-26.

**Zhao T.T., Hong S.I., Lee J., Lee J.S., Kim I.H.** (2012). Impact of roasting on the chemical composition and oxidative stability of perilla oil, *Journal of Food Science*, **77**, 1273-1278.





## **5. CONCLUSIONES**

---

A partir de los resultados obtenidos y de la discusión realizada, se han deducido las siguientes conclusiones:

1. Del fruto de argán, procedente de la región de Essaouira, la pulpa representa 38%, la cáscara 55% y la almendra 7%, en relación a materia seca. Este último constituyente es el más importante por su riqueza en materia grasa, 53,72% en base seca, lo que representa más de la mitad de su peso.
2. Durante la torrefacción, utilizando una calefacción por convección, la almendra pierde peso por evaporación de su humedad y materia volátil. Además, su color cambia a lo largo del proceso térmico, debido a la presencia de productos de reacción de Maillard, sustancias de pardeamiento que se pueden cuantificar, utilizando la lectura de la absorbancia a 420 nm como índice de color en el control de la torrefacción.
3. Con el sistema Abencor, añadiendo 35% de agua ultrapura a 40°C, a la harina de almendra tostada, y realizando un batido a 50°C durante 45 min, se obtuvo un rendimiento industrial máximo en aceite de 32,27%, con un índice de extractabilidad de 61,54%. Estos resultados se determinaron en almendras tostadas con una intensidad de tratamiento de 150°C y 50 min. En estas condiciones, el orujo resultante sigue conteniendo el 20% de aceite. Los mismos resultados fueron obtenidos, utilizando la metodología de superficie de respuesta, con un rendimiento industrial en aceite de 32,38%, y un índice de extractabilidad de 62,08%, a una intensidad de torrefacción óptima de 150°C, 50 minutos.

4. La intensidad del proceso de torrefacción influye sobre los parámetros de calidad de los aceites obtenidos. La acidez sigue baja para todas las muestras, así como el índice de peróxidos, cuyo valor no supera el límite dado por la Norma Marroquí, a pesar de un ligero aumento del mismo. Los valores de  $K_{232}$  y  $K_{270}$  se incrementan con la intensidad de la torrefacción, induciendo un aumento moderado, pero significativo, de los productos de primera y segunda oxidación, en el aceite, y, con ello, una baja calidad comercial de los aceites de argán.
  
5. Debido a su porcentaje relativamente alto en ácidos grasos esenciales (una media de 32,66%), especialmente en ácido linoleico, el aceite de argán tiene un valor dietético importante. Por otra parte, se ha podido confirmar que el proceso de torrefacción de la almendra a diferentes intensidades de tratamiento no tiene efecto significativo sobre el contenido en ácidos grasos. En cuanto a los esteroides, los dos mayoritariamente encontrados en el aceite de argán han sido escotanol (52,42%) y espinasterol (39,83%). Se puede destacar que, no se encontró efecto significativo del proceso de torrefacción de la almendra, sobre el contenido en esteroides de los aceites extraídos. Del mismo modo, el proceso de torrefacción de la almendra no influye sobre el contenido en ceras de los aceites.
  
6. Cuando se tuestan almendras de argán, a diferentes temperaturas y tiempos, con calentamiento por convección, se producen cambios significativos en la composición físico-química y sensorial de los aceites obtenidos:
  - 6.1. El contenido en fósforo se incrementa, con las condiciones de torrefacción. Este aumento es debido a que, las células de la almendra se rompen durante la torrefacción, mejorando así la extractabilidad de la fracción de fosfolípidos.

- 6.2. El aumento del tiempo y de la temperatura del tratamiento térmico de la almendra, produce un incremento del contenido en carotenoides totales. No obstante, este contenido se queda muy bajo, en todas las muestras, y no sobrepasa 9,92 mg/kg de aceite.
- 6.3. El pre-tratamiento térmico de la almendra de argán, ha contribuido a una mayor transferencia de compuestos fenólicos desde la fase sólida al aceite. Sin embargo, los contenidos en cada uno de los tocoferoles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , y  $\delta$  disminuyen marcadamente, con el aumento de la temperatura y el tiempo de torrefacción, debido a su degradación térmica. El  $\gamma$ -tocoferol fue mayoritario en todas las muestras, con 87,27% respecto a la fracción total de tocoferoles.
- 6.4. La torrefacción tiene un efecto beneficioso sobre la estabilidad oxidativa del aceite de argán. Sin embargo, esta estabilidad depende de muchos parámetros, tales como, índice de peróxidos y coeficientes de absorción al ultravioleta, contenido en compuestos fenólicos totales y tocoferoles.
- 6.5. Con la temperatura y el tiempo de torrefacción, se observó un incremento del color del aceite (con tonalidad desde amarillo a marrón) provocado por las reacciones no-enzimáticas de Maillard. Este desarrollo de color se ha tratado de cuantificar mediante colorimetría determinando la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm.
- 6.6. A partir del perfil sensorial de los aceites extraídos de almendra tostada a diferentes intensidades de torrefacción, se ha observado que el aceite obtenido de almendra tostada a 150°C, durante 50 min tiene la mejor clasificación (Índice Global de Calidad = 7,90) con un mediana del dulce y del frutado de 6,00 y 6,75, respectivamente.

6.7. La densidad de los aceites obtenidos ha presentado valores dentro del rango dado por la Norma Marroquí, y equivalentes a los de los aceites de oliva vírgenes. La viscosidad dinámica y cinemática aumentaron con la intensidad de la torrefacción de la almendra, siendo la cinemática, superior a la de los aceites de oliva vírgenes. Se ha podido confirmar que la viscosidad dinámica de los aceites de argán disminuye con el incremento de la temperatura, mejorando así la fluidez del aceite.

7. En el estudio del efecto del método de extracción del aceite de argán, se puede destacar que, el proceso influye sobre las características de los aceites comerciales:

7.1. Los parámetros de calidad (acidez libre, índice de peróxidos y coeficientes de extinción al ultravioleta) siguen siendo más altos en aceites obtenidos por el método artesanal.

7.2. En cuanto a los compuestos fenólicos totales, se ha confirmado el efecto del proceso de extracción, sobre el contenido en componentes menores hidrosolubles. No se ha detectado diferencia significativa entre los tocoferoles de los aceites extraídos de forma tradicional y, aquellos obtenidos por el método semi-industrial. De hecho, no hay influencia del método de extracción sobre el contenido en tocoferoles.

7.3. Los aceites obtenidos por método artesanal tienen menor contenido en fósforo que los extraídos de forma semi-industrial. Sin embargo, no hay diferencia significativa del contenido en carotenoides totales de los aceites comerciales, con el método de extracción.

7.4. Los aceites obtenidos por el método semi-industrial, tienen mayor estabilidad oxidativa que los extraídos por técnica artesanal, con una

media de 44,9 h, frente a 26,2 h. En definitiva, el método semi-industrial permite obtener un aceite más estable, de alta calidad comercial. Sin embargo, aceites de argán comerciales clasificados como 'vírgenes extra', tienen un defecto a 'quemado', y de hecho, se clasificarían sólo como 'vírgenes'.

8. En consideración a los objetivos planteados al inicio de esta Tesis Doctoral, y en las condiciones experimentales ensayadas, se ha determinado que una intensidad de torrefacción de la almendra de 150°C y 50 min ha permitido alcanzar un rendimiento industrial en aceite de 32,3%, con un índice de extractabilidad del 61,5%, valores que coinciden con aquellos deducidos mediante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta. El aceite de argán, obtenido en estas condiciones se clasificó como aceite de argán 'virgen extra' por sus parámetros de calidad y características organolépticas, con un contenido en compuestos fenólicos totales de 78,0 mg/kg, en  $\alpha$  y  $\gamma$ -tocoferol de 30,3 y 495,0 mg/kg, respectivamente, y una estabilidad oxidativa de 37,8 h.



## **6. NOMENCLATURA**

---



---

A	Grado de acidez. Ecuación [3.23]
C	Carbón. Apartado 3.3.1. Análisis elemental
°C	Grado Celsius
cm <sup>3</sup>	Centímetro cubico
D	Dextrógira. Figura 2.21.
ΔK	Variación del coeficiente de extinción específica (K) a 270 nm
F	Factor de conversión de nitrógeno a proteína. Tabla 3.1.
F (Razón-)	Distribución de probabilidad continua
g	Gramo
H	Hidrógeno. Apartado 3.3.1. Análisis elemental
IA	Índice de acidez. Ecuación [3.24]
IE	Índice de Extractabilidad. Ecuación [3.21]
IP	Índice de peróxidos. Ecuación [3.25]
K	Grado Kelvin. Ecuación [3.38]
K <sub>232</sub>	Coeficiente de extinción específica a longitud de onda 232 nm
K <sub>270</sub>	Coeficiente de extinción específica a longitud de onda 270 nm
L	Levógira. Figura 2.21.
M <sub>0</sub>	Masa de la muestra. Ecuaciones [3.1], [3.5], [3.7], [3.8], [3.9]
M <sub>1</sub>	Masa de la fracción insoluble. Ecuaciones [3.7], [3.8], [3.9]
M <sub>f</sub>	Masa de la muestra seca. Ecuación [3.1], [3.5]
ma	Masa de aceite extraído. Ecuación [3.3]
±	Más o menos
m <sub>h</sub>	Masa de la muestra húmeda. Ecuación [3.4]
min	Minuto(s)
mm	Milímetro(s)
m <sub>p</sub>	Masa de pasta. Ecuación [3.20]
m <sub>s</sub>	Masa de la muestra seca. Ecuación [3.3]
N	Nitrógeno. Apartado 3.3.1. Análisis elemental
N	Normalidad de la disolución. Ecuación [3.13]
nm	nanómetro
O	Oxígeno. Apartado 3.3.1. Análisis elemental
OH-	Grupo hidroxilo. Figura 2.21.
P	Masa de la muestra. Ecuación [3.13]
P <sub>0</sub>	Peso inicial. Ecuación [3.19]
P <sub>f</sub>	Peso después de torrefacción. Ecuación [3.19]
%	Porcentaje
ppm	Parte por millón
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinación, %
R <sub>H</sub>	Contenido graso en base húmeda. Ecuación [3.4]
RI	Rendimiento Industrial. Ecuación [3.20]
rpm	Revoluciones por minuto
Rs	Contenido graso en base seca. Ecuación [3.3]
S	Azufre. Apartado 3.3.1. Análisis elemental
T	Temperatura, °C
TT, T <sup>2</sup>	Temperatura cuadrada, °C

---

t	Tiempo
tt, t <sup>2</sup>	Tiempo, minutos
Tt	Intensidad de la torrefacción, temperatura-tiempo
UF/kg	Unidad forrajera por kilogramo
UV/Vis	Ultravioleta/Visible
Va	Volumen de aceite obtenido. Ecuaciones [3.20], [3.21]
Valor-P	Probabilidad en el análisis de varianza
V <sub>1</sub>	Volumen de reactivo gastado. Ecuación [3.13]
V <sub>2</sub>	Volumen de reactivo gastado en el blanco. Ecuación [3.13]
Y	Respuesta en el diseño factorial, ecuación [4.1]

---

### Letras griegas

---

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
Δ	Delta
δ	delta
λ	Longitud de onda, nm
μ	Micro
ρ	Densidad, g/cm <sup>3</sup>
Σ	Suma
υ	Viscosidad cinemática, centiStoke

---

### Abreviaturas

---

α-T	α-tocoferol, mg/kg
AR <sub>1</sub> a AR <sub>6</sub>	Aceites comerciales, extraídos de forma artesanal
A12, 13, 14	Lote de almendra, año 2012, 2013, 2014
AGE	Ácidos grasos esenciales
AGMI	Ácidos grasos monoinsaturados
AGPI	Ácidos grasos poliinsaturados
AGS	Ácidos grasos saturados
ANOVA	Análisis de varianza
CE	Comunidad Europea
CEE	Comunidad Económica Europea
CFT	Compuestos fenólicos totales, mg/kg
COI	Consejo Oleícola Internacional
Con.	Continuación
CV	Caballos de Vapor
DEE	Diseño estadístico de experimentos
Ec.	Ecuación
Eq	Equivalente

---

et al.	Y otros
F11, 12, 13	Lote de frutos de argán, año 2011, 2012, 2013
FAD	Fibra ácida detergente
FND	Fibra neutra detergente
Fig.	Figura
γ-T	γ-tocoferol, mg/kg
GC-MS	Gas cromatografía-Espectrometría de masa
GI	Grado de libertad
H, HMV	Humedad y materia volátil
HPLC	Cromatografía de alta resolución
IT	Intensidad de torrefacción
Kg	Kilogramo
Km <sup>2</sup>	Kilometro cuadrado
L/A	Longitud / Anchura
L.	Linné
LDL	Lipoproteína de baja densidad
MO	Materia orgánica
Nd	No detectado
NM	Norma marroquí
PA	Para análisis
PI	Patrón interno, Figura 4.21
PI	Periodo de inducción, horas
PRM	Productos de la reacción de Maillard
SI <sub>7</sub> a SI <sub>12</sub>	Aceites de comerciales extraídos de forma semi-industrial
ST	Sólidos totales
TT	Tocoferoles totales, mg/kg
UNESCO	Organización de las naciones unidas para la educación, la

---



## **7. ANEXOS**

---

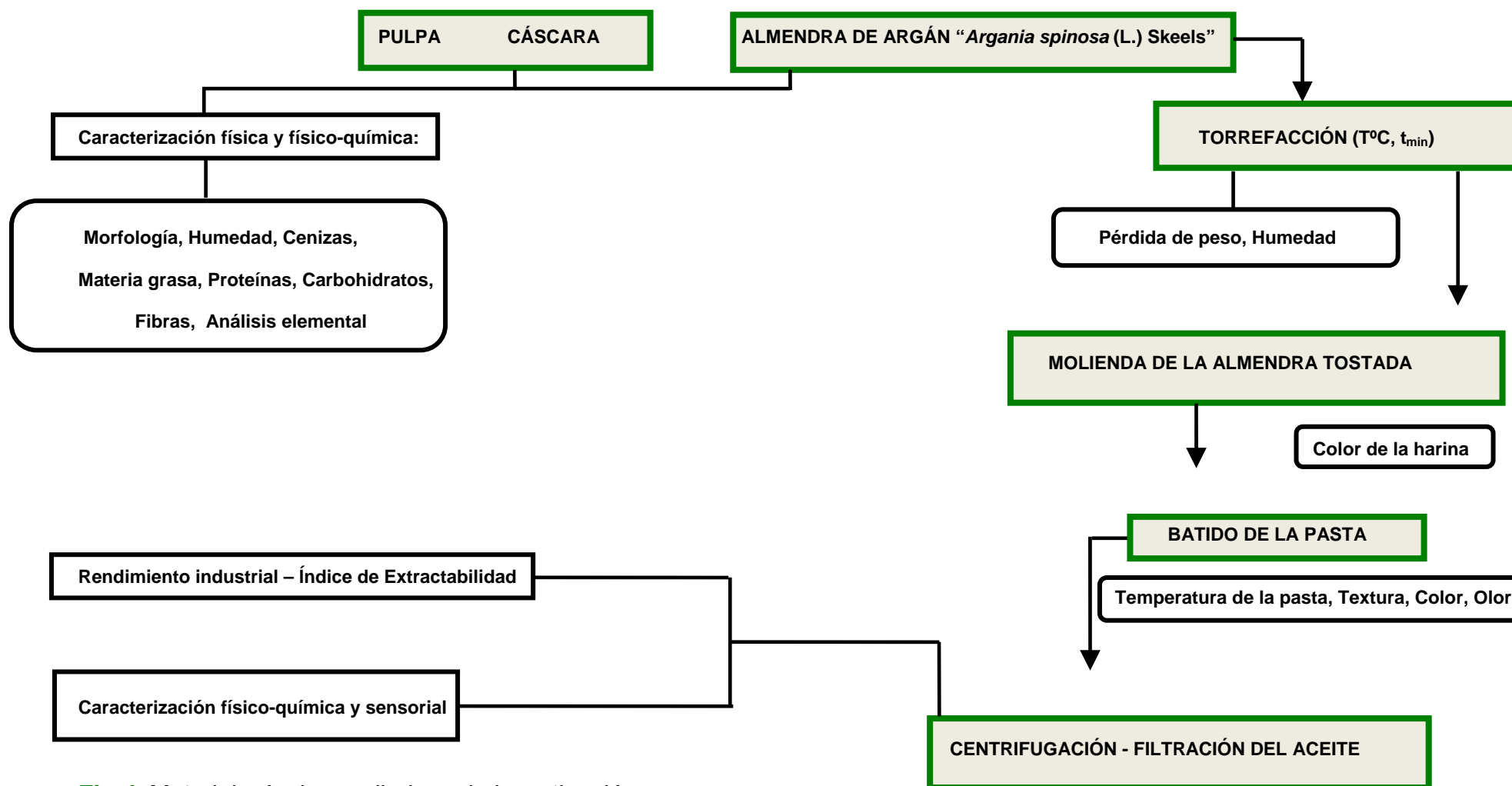


Fig. I. Metodología desarrollada en la investigación

**Tabla I.** Porcentaje (%) de cada parte del fruto de argán

Año	Pulpa	Nuez	Cáscara	Almendra
2011	38,20	61,80	88,39	11,60
	38,20		54,62	7,17
2012	39,02	60,98	88,68	11,32
	39,02		54,07	6,90
2013	36,29	63,71	89,02	10,97
	36,29		56,71	6,99
Media	37,83±1,40	62,16±1,40	88,69±0,31	11,29±0,31
	39,06±1,44		55,13±1,39	7,02±0,14

**Tabla II.** Peso (g) y dimensiones (mm) de las diferentes formas de la nuez de argán

Año	Parámetro	Oval	Esférica	Cónica
2011	Peso	3,45	3,16	3,39
	Longitud	27,70	21,20	31,10
	Anchura	15,40	16,80	16,50
	L/A	1,80	1,26	1,88
2012	Peso	3,46	3,11	3,37
	Longitud	27,83	21,19	31,02
	Anchura	15,47	16,86	16,57
	L/A	1,80	1,25	1,87
2013	Peso	3,45	3,10	3,40
	Longitud	27,80	21,20	31,00
	Anchura	15,50	16,90	16,60
	L/A	1,79	1,25	1,87
Media	Peso	3,45±0,00	3,12±0,03	3,38±0,01
	Longitud	27,77±0,07	21,19±0,00	31,04±0,05
	Anchura	15,45±0,05	16,85±0,05	16,55±0,05
	L/A	1,79±0,00	1,25±0,00	1,87±0,00

**Tabla III.** Porcentaje (%) de humedad y materia volátil de la harina de argán

Año		Pulpa	Cáscara	Almendra
2011	%HMV	12,87±0,02	8,48±0,03	4,52±0,02
	%ST	87,13±0,02	91,52±0,03	95,48±0,02
2012	%HMV	12,56±0,03	8,54±0,05	3,64±0,05
	%ST	87,44±0,03	91,46±0,05	96,36±0,05
2013	%HMV	11,45±0,02	7,36±0,03	3,49±0,01
	%ST	88,55±0,02	92,64±0,03	96,51±0,01
Media	%HMV	12,29±0,74	8,12±0,66	3,88±0,55
	%ST	87,70±0,74	91,87±0,66	96,11±0,55

**Tabla IV.** Rendimientos en base seca (R<sub>S</sub>) y húmeda (R<sub>H</sub>) de las diferentes partes del fruto de argán

Año		Pulpa	Cáscara	Almendra
2011	%R <sub>S</sub>	6,24±0,08	0,34±0,03	48,41±0,10
	%R <sub>H</sub>	5,43±0,08	0,31±0,03	46,22±0,10
2012	%R <sub>S</sub>	6,15±0,07	0,36±0,01	58,41±0,76
	%R <sub>H</sub>	5,38±0,07	0,33±0,01	56,28±0,76
2013	%R <sub>S</sub>	6,18±0,08	0,35±0,05	54,34±0,76
	%R <sub>H</sub>	5,47±0,08	0,32±0,05	52,44±0,76
Media	%R <sub>S</sub>	6,19±0,04	0,35±0,01	53,72±5,03
	%R <sub>H</sub>	5,42±0,04	0,35±0,01	51,64±5,07



**Tabla V.** Porcentaje (%) en cenizas y materia orgánica de las diferentes partes del fruto de argán

Año		Pulpa	Cáscara	Almendra
2011	%Cenizas	4,41±0,07	0,33±0,02	1,91±0,27
	%MO	82,72±0,07	91,19±0,02	95,27±0,27
2012	%Cenizas	4,39±0,08	0,31±0,02	1,91±0,07
	%MO	83,05±0,08	91,15±0,02	94,44±0,07
2013	%Cenizas	4,46±0,07	0,26±0,02	1,96±0,25
	%MO	84,09±0,07	92,38±0,02	95,03±0,25
Media	%Cenizas	4,42±0,03	0,30±0,03	1,92±0,03
	%MO	83,28±0,71	91,57±0,70	94,91±0,43

**Tabla VI.** Porcentaje (%) en fibras y extracto de las diferentes parte del fruto de argán

Año	Fibra	Pulpa	Cáscara	Almendra
2011	%Lignina	19,48±0,40	43,21±1,50	7,78±0,45
	%Hemicelulosa	3,30±0,75	28,66±1,06	0,73±0,85
	%Celulosa	11,61±0,60	16,11±0,96	18,60±0,70
	%Extracto	64,20	11,69	70,98
2012	%Lignina	19,37±0,08	42,96±0,05	7,65±0,04
	%Hemicelulosa	3,36±0,05	29,12±0,03	0,63±0,02
	%Celulosa	11,50±0,06	16,82±0,02	19,61±0,03
	%Extracto	61,38	10,79	70,20
2013	%Lignina	19,79±0,45	43,65±1,60	8,01±0,40
	%Hemicelulosa	3,30±0,72	29,20±1,05	0,67±0,80
	%Celulosa	11,71±0,65	16,10±1,05	18,06±0,85
	%Extracto	60,74	10,79	71,30
Media	%Lignina	19,54±0,22	43,27±0,35	7,81±0,18
	%Hemicelulosa	3,32±0,03	28,99±0,29	0,67±0,05
	%Celulosa	11,60±0,10	16,34±0,41	18,75±0,78
	%Extracto	62,10±1,84	11,09±0,52	70,82±0,56

**Tabla VII.** Porcentaje (%) en nitrógeno y proteína total de las partes del fruto de argán

Año		Pulpa	Cáscara	Almendra
2011	%NT/MF	0,61±0,05	0,12±0,02	3,22±0,03
	%NT/MS	0,70±0,05	0,13±0,02	3,37±0,03
	%PT/MF	3,84±0,03	0,78±0,05	20,11±0,04
	%PT/MS	4,41±0,03	0,86±0,05	21,07±0,04
2012	%NT/MF	0,71±0,05	0,12±0,02	3,38±0,03
	%NT/MS	0,81±0,05	0,10±0,02	3,51±0,03
	%PT/MF	4,45±0,03	0,74±0,02	21,12±0,04
	%PT/MS	5,09±0,03	0,61±0,02	21,92±0,04
2013	%NT/MF	0,68±0,05	0,10±0,05	3,24±0,03
	%NT/MS	0,77±0,05	0,11±0,05	3,36±0,03
	%PT/MF	4,28±0,030	0,65±0,02	20,29±0,04
	%PT/MS	4,83±0,03	0,70±0,02	21,03±0,04
Media	%NT/MF	0,67±0,05	0,11±0,01	3,28±0,09
	%NT/MS	0,76±0,05	0,11±0,02	3,41±0,08
	%PT/MF	4,19±0,31	0,73±0,07	20,50±0,54
	%PT/MS	4,77±0,34	0,72±0,12	21,34±0,50

**Tabla VIII.** Norma Marroquí NM 08.5.090 (2003) – Criterios de calidad

	Aceite de argán virgen extra	Aceite de argán virgen fino	Aceite de argán virgen corriente	Aceite de argán virgen lampante
Acidez libre % ácido oleico	≤0,8	≤1,5	≤2,5	>2,5
Índice de peróxidos meqO <sub>2</sub> /kg	≤15	≤20	≤20	Sin limite
K <sub>270</sub>	≤0,35	≤0,35	≤0,45	Sin limite
K <sub>232</sub> *	≤2,50	≤2,60		
ΔK	≤0,01	≤0,01	≤0,01	Sin limite
Criterios organolépticos	Color: Característica del producto designado Olor y Sabor: sin olor y sabor ajenos, ni rancidez			

\*Norma Comercial aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva (COI/T.15/NC n°3/Rev. 10, Noviembre de 2015)

**Tabla IX.** Norma Marroquí, NM 08.5.090 (IMANOR, 2003) - Composición en ácidos grasos por cromatografía de gases

Ácido graso	%m/m esteres metílicos
Mirístico, C14:0	≤0,2
Pentadecanoíco, C15:0	≤0,1
Palmítico, C16:0	11,5-15,0
Palmitoleíco, C16:1	≤0,2
Heptadecanoíco, C17:0	Trazas
Esteárico, C18:0	4,3-7,2
Oleíco, C18:1	43,0-49,1
Linoleíco, C18:2	29,3-36,0
Linolenico, C18:3	≤0,3
Araquídico, C20:0	≤0,5
Gadoleíco, C20:1	≤0,5
Behenico, C22:0	≤0,2

**Tabla X.** Norma Marroquí, NM 08.5.090 (2003) - Composición en esteroides por cromatografía de gases

Esterol	% de esteroides totales
Escotanol	44,0-49,0
Espinasterol	34,0-44,0
$\Delta$ -7-avenasterol	4,0-7,0
Estigmasta- 8-22-dien-3 $\beta$ ol	3,2-5,7
Campesterol	$\leq$ 0,4
Colesterol	$\leq$ 0,4
Esteroides totales	$\leq$ 200 mg/100 g

**Tabla XI.** Análisis de varianza para  $\alpha$ -tocoferol y  $\gamma$ -tocoferol

$\alpha$ -tocoferol					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
T: Temperatura	20,3136	1	20,3136	57,73	0,0001
t: Tiempo	122,402	1	122,402	347,86	0,0000
Tt: Intensidad	5,92923	1	5,92923	16,85	0,0045
Error total	2,46307	7	0,3518676		
Total (corregida)	151,108	10			
R <sup>2</sup>			0,98		
R <sup>2</sup> (ajustada por g.l.)			0,97		
$\gamma$ -tocoferol					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
T: Temperatura	2753,76	1	2753,76	168,86	0,0000
t: Tiempo	2923,39	1	2917,21	179,26	0,0000
Tt: Intensidad	428,076	1	428,076	26,25	0,0014
Error total	114,58	7	16,3083		
Total (corregida)	6219,38	10			
R <sup>2</sup>			0,98		
R <sup>2</sup>			0,97		





**AUTOR: DALILA DEMNATI**

**TÍTULO: EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE DE ARGÁN SOBRE SUS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y SENSORIALES.**

**DEPARTAMENTO de: INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO de: INGENIERÍA Y ARQUITECTURA**

**DIRECTOR/A/ES/AS TESIS:** SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS  
RAFAEL PACHECO REYES  
LEOPOLDO MARTÍNEZ NIETO

#### **RESUMEN EN CASTELLANO**

El objetivo fundamental de este trabajo es, mejorar el procedimiento de elaboración del aceite de argán comestible, con vista a la obtención de productos de mayor calidad, en relación a sus propiedades fisicoquímicas y sensoriales. Paralelamente, los rendimientos industriales de extracción deben de ser máximos, en conexión con la alta calidad del aceite producido.

El trabajo de investigación se articula en tres principales ejes:

- 1- Determinación físico-química de los constituyentes del fruto de argán
- 2- Estudio del efecto del proceso de torrefacción de la almendra de argán, sobre las características físico-químicas y sensoriales de los aceites obtenidos
- 3- Influencia del método de elaboración del aceite, sobre sus características físico-químicas

A partir de los resultados experimentales obtenidos, fundamentalmente, se pretende:

- Establecer, las variables de torrefacción más adecuadas, que permitan obtener un aceite de argán de calidad
- Diseñar hoja de perfil, para la valoración sensorial de los aceites de argán vírgenes

#### **RESUMEN EN INGLÉS**

The main objective of this work is to improve the process for the production of edible argan oil in order to obtain higher quality products in relation to its physicochemical and sensory properties. At the same time, the extraction yields must be higher, in connection with the high quality of the oil.

This research work is articulated in three main axes:

- 1- Physico-chemical determination of argan fruit constituents
- 2- Study of the effect of the argan kernel roasting, on the physical-chemical and sensory characteristics of the extracted oils
- 3- Influence of the oil extraction method, on its physical-chemical characteristics

From the experimental results obtained, fundamentally, it is intended:

- Establish, the most suitable roasting temperature and time, to obtain a quality argan oil
- Design profile sheet, for the sensory evaluation of virgin argan oils

**CÓDIGOS DE CLASIFICACIÓN UNESCO**

330303, 330928, 330801

**PALABRAS CLAVE EN CASTELLANO** (máx. 5 descriptores o palabras clave, separadas por coma)

Aceite de argán, composición química, estabilidad, torrefacción,

**PALABRAS CLAVE EN INGLÉS** (máx. 5 descriptores o palabras clave, separadas por coma)

Argan oil, chemical composition, stability, roasting

**OBSERVACIONES**