



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Empleo de Antioxidantes en la Industria Alimentaria en México.

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

Morena Isabel Varela Sánchez



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1978
~~U.T. 197~~ 425
FECHA _____
PROC. _____



Jurado asignado originalmente según el tema :

PRESIDENTE: ING. ENRIQUE GARCIA GALLANC

VOCAL : ING. ROLANDO MONTEMAYOR ESTRADA

SECRETARIO: ING. GUILLERMO JOSE VALENZUELA

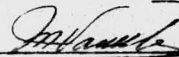
1er. SUPLENTE: ING. JOSE LUIS PADILLA DE ALBA

2do. SUPLENTE: ING. ALFONSO FRANYUTTI ALTAMIRANO

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Nombre completo y firma de la sustentante: VARELA SANCHEZ -

MORENA ISABEL



Nombre completo y firma del asesor del tema: ING. GUILLER-

MO JOSE VALENZUELA



47

Carlos café!

A MIS PADRES:

JUAN A. VARELA E

ISABEL SANCHEZ DE VARELA

CCN INFINITO AMOR Y AGRADECIMIENTO A SUS SABIOS CONSE-
JOS Y DURAS EXPERIENCIAS.

A MIS SEGUNDOS PADRES :

JORGE Y VILMITA

CON TODO CARINIO Y GRATITUD.

A MIS HERMANOS CON MUCHISIMO CARINO :

FRANKLIN ERNESTO

ALBA ROSARIO

CARLOS ROBERTO.

A MIS SOBRINOS :

ALBA IVETTE

MARIELIS ELIZABETH

JUAN ERNESTO.

CON CARINO MUY ESPECIAL Y ADMIRACION AL:

DR. WALTER ALFREDO BARDALES C.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS.

A MI ASESOR:

ING. GUILLERMO JOSE V.

CON AGRADECIMIENTO.

I N D I C E

	Página
I.- INTRODUCCION	1
II.- PROPIEDADES.....	4
TOCOFEROLES	5
GOMA DE GUAYACOL	8
ACIDO GALICO Y GALATOS	9
ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO	13
HIDROXIANISOL BUTILADO	16
HIDROXITOLUENO BUTILADO	19
ACIDO CITRICO	21
ACIDO ASCORBICO	22
ACIDO FOSFORICO	25
III.- FUNCIONAMIENTO	26
MECANISMO DE AUTOXIDACION	27
PREVENCION DE LA OXIDACION	30
MECANISMO DE LA ANTIOXIDACION	31
MEDIDAS DE LA OXIDACION	32
SINERGIISMO	35
IV.- METODOS GENERALES DE OBTENCION....	43
TOCOFEROLES	43
GOMA DE GUAYACOL	45
ACIDO GALICO	48

	Página
ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO	49
HIDROXIANISCL BUTILADO	51
HIDROXITOLUENC BUTILADO	51
ACIDO CITRICO	52
ACIDO FOSFORICO	56
ACIDO ASCORBICO	58
 V.- USOS	 63
TOCCFEROLES	63
GOMA DE GUAYACCL	63
ACIDO GALICO Y GALATOS	64
ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO	64
HIDROXIANISCL BUTILADO	64
HIDROXITOLUENC BUTILADO	64
ACIDO CITRICO	64
ACIDO ASCORBICO	65
ACIDO FOSFORICO	65
 VI.- ANALISIS	 66
TOCCFEROLES	66
GUAYACCL	69
GALATO DE PRCPILC	70
ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO	71
HIDROXIANISCL BUTILADO	71
HIDROXITOLUENC BUTILADO	72
ACIDO CITRICO	72
ACIDO ASCORBICO	76

	Página
ACIDO FOSFORICO	78
VII.- MERCADO EN MEXICO	80
IMPORTACION	81
PROYECCION DE CONSUMO	83
PRODUCCION NACIONAL	103
VIII.- CONCLUSIONES	113
IX.- BIBLIOGRAFIA	116

I N T R O D U C T I O N

INTRODUCCION

La economía general de México ha mantenido en los últimos años un ritmo de crecimiento que ha permitido ser calificado como país en vías de desarrollo. Lo anterior es palpable en la esfera social, pues la diferencia entre el desarrollo económico y el crecimiento demográfico, presenta un saldo favorable - indicativo de que, cada día, un mayor número de personas disfrutan de la economía moderna.

Por lo que se refiere concretamente a la Industria Química, los esfuerzos que se hacen para lograr su cabal desarrollo, permiten contemplar un futuro sumamente satisfactorio en resultados positivos.

El principio de la actividad humana tiene su primera manifestación, la más importante después de nacer en el sustento que se requiere para subsistir, por que los seres vivos podemos permitirnos todas las privaciones, excepto alimentarnos. - He aquí que el problema alimenticio mundial es una realidad - que a ningún ser humano se le puede escapar y para su solución se requiere un esfuerzo coordinado de casi todas las disciplinas científicas, entre las que se encuentra la Ingeniería Química.

Siendo la Industria Alimentaria una de las más importantes debido al gran consumo que se tiene de sus productos y tam

bién por la alta calidad requerida de ellos, ha sido este uno de los campos que mayores logros ha tenido respecto a nuevas tecnologías o modificaciones a antiguos métodos considerados tradicionales.

Dentro de la Industria Alimentaria, la rama de los antioxidantes se ha estudiado mucho, resultando de ello que se introduzcan nuevos métodos y mejoria a los ya existentes, que hacen que los productos tengan cada vez superior calidad y costos más reducidos en su elaboración de producción.

Aún a pesar de los extraordinarios adelantos que nos asombran en esta gran revolución científica-tecnológica, todavía por muchos años se tendrá que acudir a los recursos naturales renovables explotados cada vez en forma más racional y más intensamente para proveernos de los requerimientos diarios de calorías y proteínas.

Este trabajo tiene como fin, estudiar los principales compuestos químicos ya sean sintéticos o naturales llamados antioxidantes para prevenir la oxidación de los productos alimenticios. En los siguientes capítulos se describirán los antioxidantes más usados en la industria alimentaria, indicando además propiedades físicas, químicas, funcionamiento, metodos generales de obtención, análisis, costos de producción, exportación e importación en México.

Motivada a encontrarse El Salvador en situaciones simila-

res a las de México en cuanto a necesidades alimentarias y por poseer una larga experiencia en el campo de la investigación, he tomado como guía para este trabajo al mercado de México, - por encontrarse acorde con las aspiraciones de El Salvador en este sentido.

Espero con esta tesis aportar una doble colaboración, tan to a México en forma de libro de consulta como a El Salvador - en donde espero cristalice en la medida que la necesidad lo -- exija. Debo hacer notar que esto refleja, la ayuda y el asesoramiento de todos los que han colaborado física y moralmente - conmigo para su elaboración.

Sirva pues, este trabajo, de agradecimiento a todas aque-- llas personas que pusieron su granito de arena y muy en espe-- cial a los que transmitieron sus conocimientos y ética para -- hacer de mí una profesional.

PROPIEDADES.

En la industria alimentaria es fundamental la tecnología de producción de alimentos, así como la tecnología de su conservación con el tiempo. El período de almacenamiento de los alimentos es limitado y las características de sustancias nutritivas tales como aceites, grasas, vitaminas, etc., cambian sustancialmente con el paso del tiempo disminuyendo así la calidad de los alimentos y su utilidad. Las grasas y aceites se enrancian apareciendo sabores y olores desagradables hasta hacerse prácticamente no comestibles, los aceites esenciales sufren cambios en el olor y los preparados vitamínicos pierden su actividad.

Una de las causas más importantes que influyen en la limitación del período de almacenamiento de muchos alimentos es la oxidación.

A priori, se puede suponer que puesto que un sistema oxidante necesita la presencia de tres componentes: enzima, oxígeno y sustrato, será suficiente para evitar la oxidación inactivar la enzima o eliminar el oxígeno. Sin embargo, en la práctica la inactivación de las enzimas es a veces perjudicial y la eliminación total del oxígeno por procedimientos tales como la desaireación, vacío, etc., no es factible. En tal caso el único recurso posible es el empleo de antioxidantes, los cuales se utilizan ampliamente para prevenir la rancidez de los aceites y grasas debida no sólo a las enzimas, sino también a los radicales libres que originan cambios muy desagradables en los alimentos en los que intervienen aceites y grasas.

En la mayoría de los casos, los antioxidantes no son -

otra cosa que sustancias con afinidad preferente para ser oxidadas, es decir, compuestos que se oxidarán antes que los productos que van a proteger. Entonces podemos decir que los antioxidantes son sustancias que en pequeñas cantidades previenen o retardan la oxidación de materiales fácilmente oxidables. Bajo esta definición han sido descubiertos varias clases de productos químicos los cuales poseen diferente acción. Se conocen una gran variedad de productos naturales y sintéticos que ejercen actividad antioxidativa.

A continuación se describen las propiedades de los antioxidantes más usados en la industria alimentaria.

TOCCFEROLES

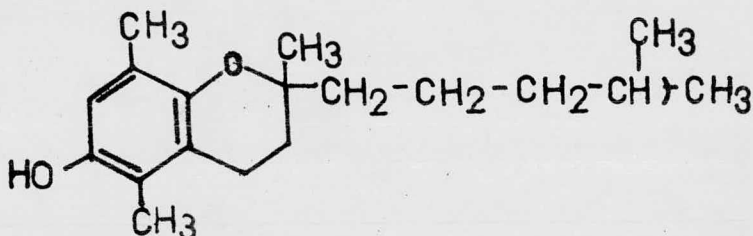
Los tocoferoles se encuentran distribuidos en todo el reino vegetal y son considerados como los mejores antioxidantes - naturales de los vegetales y la grasa animal.

Los tocoferoles con alta actividad de vitamina E son antioxidantes relativamente bajos, mientras que aquellos con potencia biológica baja tienen alta actividad antioxidante. Se dice que la actividad antioxidativa se incrementa desde el compuesto alfa hasta el isómero gama. Sin embargo se ha mostrado que la actividad de ellos depende de la temperatura; así a temperaturas bajas (25 - 35°C) los tres compuestos muestran aproximada--mente igual actividad, pero a 95°C el gama tocoferol es más activo que el alfa tocoferol. Además se ha mostrado que la actividad

de los tocoferoles no se destruye completamente por cocimiento y por esta razón se usa mucho para galletas y pasteles. Por razones económicas los tocoferoles puros no se usan como antioxidantes. Los principales isómeros son los siguientes:

∞ TOCOFEROL

5,7,8-trimetiltocol



Peso molecular 430.69

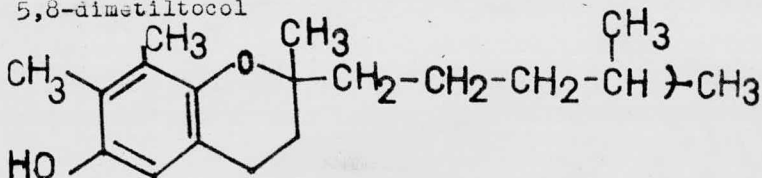
Es un líquido viscoso de color amarillo pálido, su punto de ebullición es de 200-220°C, muestra absorción máxima de 292 μ , es insoluble en agua, soluble en grasa, aceite, acetona, alcohol, cloroformo y éter.

Es muy estable, no es tóxico, muy activo, resistente a la luz, ácidos y álcalis.

Tiene una $n_D^{25} = 1.5045$; $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 71$

β TOCOFEROL

5,8-dimetiltocol

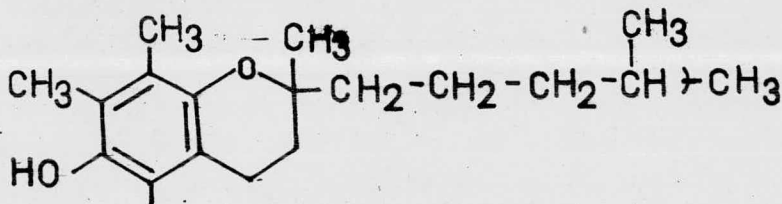


Peso molecular 416.66

El beta tocoferol es biologicamente menos activo que el alfa tocoferol, es un aceite viscoso de color amarillo pálido, termoestable, resistente a los ácidos y álcalis. Es insoluble en agua, soluble en grasas, aceite, acetona, alcohol, cloroformo y éter. Es muy estable al ser calentado; se oxida fácilmente con el oxígeno atmosférico. Su punto de ebullición es de 200-210°C; muestra absorción máxima de 297 mμ; $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 86.4$
 $\eta_D = 6.37$

γ TOCOFEROL

7,8-dimetiltocol



Peso molecular 416.66

El gama tocoferol es menos activo que el alfa tocoferol, es un aceite viscoso de color amarillo pálido, ha sido cristalizado a -30°C, su punto de ebullición es de 200-210°C. Es insoluble en agua, soluble en grasas, aceites, acetona, alcohol, cloroformo y éter. Es muy estable; es termoestable y pre

venta resistencia a los ácidos y álcalis. Muestra absorción má
xima de 298 $m\mu$. $[\alpha]_D^{20} = 2.4$; $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 92.8$

GOMA DE GUAYACOL

Es una secreción del árbol tropical Guaiacum officinalis - que crece en las Indias Occidentales, que contiene compuestos fenólicos entre ellos el ácido guayarético, el ácido alfa guayacónico y el ácido beta guayacónico. Muestran actividad antioxi-dante regular, siendo el ácido alfa guayacónico el más efectivo.

La goma de guayacol tiene un punto de fusión de 85-90°C, no se destruye completamente por cocimiento, es relativamente un antioxidante débil comparado con otros compuestos nuevos; - no se ha usado mucho en años recientes. Es soluble en grasas, alcohol, éter, acetona, cloroformo y sosa cáustica.

Tiene mayor efecto protector sobre las grasas animales - que sobre los aceites vegetales.

Su actividad se debe a sustancias de tipo fenólico.

En la tabla I se muestran las propiedades antioxidantes de la goma de guayacol.

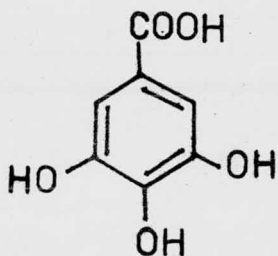
T A B L A I

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DE LA GOMA DE GUAYACOL

Grasa	Goma de guayacol conc. ‰	Estabilidad hr.
Mantequilla	0.02	15
Manteca de puerco	0.01	10
Manteca de puerco	0.05	20
Manteca de puerco	0.10	24
Aceite de óleo	0.10	50
Grasa de pollo	0.10	35
Aceite de semilla de algodón	0.10	19
Aceite de soya	0.10	17

ACIDO GALICO Y GALATOS

Acido gálico es el nombre común para el 3,4,5 ácido trihidroxibenzoico.



Peso molecular 170.12

El ácido gálico forma prismas o agujas incoloras o ligeramente amarillos, soluble en alcohol y glicerina; ligeramente solubles en agua y éter; su densidad es de 1,694, se descompone a 253°C.

Los galatos y el ácido gálico están distribuidos en el reino vegetal, es detectado fácilmente en soluciones acuosas. No presenta toxicidad.

Los galatos de etilo, propilo y butilo son solubles en agua y grasas, pero los galatos de alcoholes de alto peso molecular como el de octilo, decilo y dodecilo son prácticamente insolubles en agua, pero fácilmente solubles en grasas y aceites.

Entre las propiedades antioxidantes del ácido gálico se encuentra que se comporta como un antioxidante fenólico primario y como un sinergista con el ácido cítrico.

En las tablas II y III se muestran las propiedades antioxidantes de los galatos.

T A B L A II

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DE LOS GALATOS

Antioxidante	<u>Mantecquilla</u>		<u>Manteca de puerco</u>	
	Concen- tración %	Inducción periódica a 100°C; hr.	Concen- tración %	Estabi- lidad hr.
Ninguno		9		8
Ac. gálico			0.005	33
Galato de metilo	0.005	21		
Galato de etilo	0.005	20		
Galato de propilo	0.005	22	d	44
Galato de isobutilo	0.005	21		
Galato de amilo	0.005	20		
Galato de hexilo			d	55
Galato de octilo			d	52
Galato de dodecilo			d	42
Galato de tetradecilo			d	45
Galato de hexadecilo			d	54
Galato de octadecilo			d	55

d = 0 concentraciones equimoleculares para el ácido gálico a 0.005%

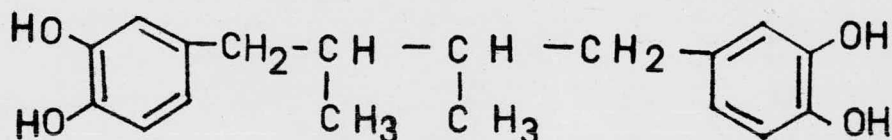
T A B L A III

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DEL GALATO DE PROPILLO

Grasa	Galato de propilo	
	concentración	Estabilidad
	%	hr.
Mantequilla	0.005	22
Mantequilla	0.02	78
Manteca de puerco	0.01	33
Manteca de puerco	0.03	50
Manteca de puerco	0.05	135
Manteca de puerco	0.10	145
Aceite de semilla de algodón	0.05	45
Aceite de semilla de algodón	0.01	10
Aceite de soya	0.05	54
Aceite de vegetal hidrogenado	0.01	138
Aceite de vegetal hidrogenado	0.05	294

ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO

La estructura de este compuesto fué determinada como - 2,3-dimetil-1,4-bis(3,4-dihidroxifenil)butano. Es conocido como NDGA.



Peso molecular 302.36

El ácido nordihidroguayarético aparece como goma, resina o cera en la superficie de las hojas y tallos jóvenes de la planta llamada *Larrea divaricata*, pero es poco abundante en las ramas largas o dentro de la estructura celular de la planta.

Este ácido es un sólido blanco que funde a 184-185°C; soluble en metanol, etanol y éter, ligeramente soluble en agua caliente y cloroformo, casi insoluble en benceno y éter de petróleo, además es soluble en álcali diluido, donde se oxida fácilmente si no se protege por un agente reductor fuerte como el hidrosulfito de sodio. Estudios cuidadosos indican que es poco soluble en grasas, pero aproximadamente 5% puede disolverse en grasas y aceites calentando a 125-150°C.

En la tabla IV se muestran las propiedades antioxidantes del NDGA que es de tipo fenólico y por lo tanto es menos activo en aceites vegetales que en grasas animal. Es muy efectivo previniendo la rancidez en sistemas graso-acuoso particularmente cuando se refuerza con otros compuestos. Sin embargo, este se destruye en medio alcalino.

Cuando se usa a bajas concentraciones no da ningún sabor ni olor a los alimentos. Sin embargo, algunos alimentos envasados en frascos de vidrio y expuestos a la luz dan un sabor indeseable. Los estudios toxicológicos indican que a concentraciones adecuadas no es dañino.

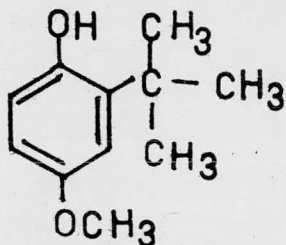
T A B L A IV

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DEL NDGA

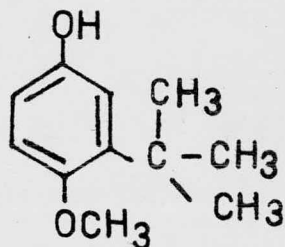
Grasa	NDGA Conc. %	Estabilidad		
		A.O.M. hr.	Horno a 60°C., dias	Galletas a 60°C dias
Manteca de puerco	0.01	50		
Manteca de puerco	0.05	42		
Manteca de puerco	0.10	35		
Manteca de puerco	0.02	35	32	32
Manteca de puerco	0.05	45	35	35
Aceite de semilla de algodón	0.02	14	12	
Aceite de semilla de algodón	0.01	10		
Aceite de semilla de algodón	0.05	19		
Aceite de semilla de algodón	0.10	26		
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.01	120		
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.05	258		
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.10	393		
Aceite de soya	0.02	26		

HIDROXIANISOL BUTILADO

Comercialmente se conoce como BHA, que consiste en una mezcla de 2-terbutil-4-metoxifenol (ó 3-terbutil-4-hidroxianisol) (3-BHA, Formula A) y 3-terbutil-4-metoxifenol (ó 2-terbutil-4-hidroxianisol) (2-BHA, Formula B).



Formula A



Formula B

Peso molecular 180.25

Este compuesto no aparece en la naturaleza, pero es fácil de sintetizar. Es de color blanco o ligeramente amarillento, sólido ceroso, de olor débil característico, funde de 48 a 63°C. - Es insoluble en agua, es muy soluble en grasas, alcohol y propileno glicol.

El BHA es inferior al NDGA y al galato de propilo. Es más efectivo en aceites vegetales, pero es mejor con manteca u - - otras grasas animales. La acción antioxidante del BHA crece con la concentración arriba de 0.02% y permanece aproximadamente -- igual en niveles altos. Este antioxidante es débil, pero muestra una acción sinérgica alta cuando se usa con el galato -

de propilo o con el ácido nordihidroguayarático y estas combinaciones son mucho más efectivas que presentándose solo.

La estabilidad de las grasas conteniendo BHA disminuye -- cuando son calentados a altas temperaturas, pero la destrucción del BHA es baja. Este antioxidante no se destruye fácilmente en medios básicos y esto probablemente cuenta en parte para su efectividad en puenos horneados los cuales son alcalinos. En cuanto a su olor **fenólico**, el BHA cuando se usa a bajas concentraciones no da olores indeseables o sabores desagradables a los alimentos, además estudios hechos indican que no es tóxico.

En la tabla V se muestran las propiedades antioxidantes - del hidroxianisol butilado en grasas.

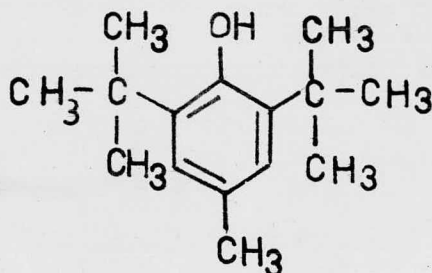
T A B L A V

PROPIEDADES ANTICAIDANTES DEL BHA EN GRASAS

GRASA	BHA. Conc. %	A.C.M. Estabilidad hr
Manteca de puerco	0.005	18
Manteca de puerco	0.01	25
Manteca de puerco	0.02	29
Manteca de puerco	0.04	28
Manteca de puerco	0.06	30
Manteca de puerco	0.10	24
Manteca de puerco	0.01	19
Manteca de puerco	0.05	20
Manteca de puerco	0.01	21
Aceite de semilla de algodón	0.01	7
Aceite de semilla de algodón	0.05	7
Aceite de semilla de algodón	0.10	7
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.01	108
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.05	158
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.10	172

HIDROXITOLUENO BUTILADO

Este antioxidante es conocido como BHT, y es el 2,6 diterbutil-4-metilfenol ó 2,6-diterbutil-p-cresol.



Peso molecular 220.30

Este es otro antioxidante sintético desarrollado para ser usado en productos del petróleo, el cual puede ser adaptado para usarlo en productos alimenticios.

El BHT purificado es de color blanco cristalino, su punto de fusión es de 70°C, su punto de ebullición es de 265°C, 20
4
1.048. Es insoluble en agua. Soluble en soluciones de tolueno, metano, etanol, isopropanol, etil metil cetona, benceno y otros solventes mas de hidrocarburos.

El BHT no da ningún olor, sabor, color a los alimentos y no es tóxico.

Las propiedades antioxidantes del hidroxitolueno butilado se muestran en la tabla VI.

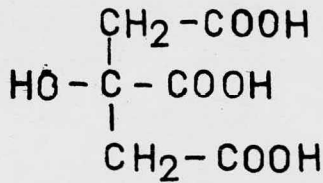
T A B L A VI

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DEL BHT EN MANTECA DE PUERCO

Antioxidante	Concentración, %	A.O.M., Estabilidad, hr.
Manteca de puerco		
controlada	0.000	11
BHT	0.005	36
BHT	0.010	53
BHT	0.020	64
BHA	0.020	54
BHT	0.005	80
BHA	0.010	
BHT	0.010	
BHA	0.010	102

ÁCIDO CÍTRICO

El ácido cítrico es el ácido 2-hidroxi-1,2,3 propanotri-carboxílico. Su fórmula es la siguiente :

**Peso molecular**

El ácido cítrico son cristales o polvos translucidos, incoloros, inodoros; tiene un sabor fuerte ácido, la forma hidratada es fluorescente en aire seco, su punto de ebullición es de 1.52 y su punto de fusión es de 153°C; se descompone antes de hervir, es altamente soluble en agua y alcohol, es casi insoluble en las grasas. Es muy activo en aceites vegetales, se descompone por calentamiento pero su descomposición da productos sinérgicos muy buenos.

El ácido cítrico y los citratos no son tóxicos y no le dan mal sabor, ni olor desagradable a los alimentos. Sin embargo en algunos casos como por ejemplo en las carnes el ácido cítrico puede bajar el pH del producto.

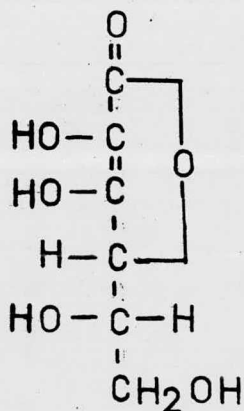
Los monoésteres y las sales monosódicas del ácido cítrico son muy activos, mientras que los di y tricitratos son comple-

tamente inactivos.

Encontraron que el ácido cítrico puede contrarrestar el efecto pro-oxidante del fierro añadido a los ésteres purificados de aceites de cacahuete y que actúan como un sinergista en presencia de un antioxidante fenólico.

ACIDO ASCORBICO

Ha sido determinado como 2,3-dieno-1-gulo-furanolactona.
su fórmula es:



Peso molecular 173.13

El ácido ascórbico es un compuesto cristalino que se funde con descomposición cerca de 160°C. Es insoluble en grasas, soluble en agua, ligeramente soluble en alcohol; insoluble en éter, cloroformo, éter de petróleo, aceites y grasas. Es muy -

estable al aire cuando esta seco. Es un gran sinergista, el ácido isoascórbico también es un sinergista efectivo aunque tiene poca actividad biológica.

Los ésteres del ácido graso de los ácidos ascórbicos e isoascórbico son muy solubles en grasas.

El efecto antioxidante del ácido ascórbico y sus derivados se puede deber en parte a su capacidad de secuestrar iones metálicos. En la tabla VII se muestran las propiedades antioxidantes del ácido ascórbico.

El sistema NDGA - BHA y ácido ascórbico se ha sugerido como un potente antioxidante.

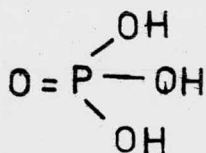
T A B L A V I I

PROPIEDADES ANTIOXIDANTES DEL ACIDO ASCORBICO

Substrato	Ac. ascórbico. Conc. %	Estabilidad hr
Manteca de puerco	0.10	24
Manteca de puerco	0.20	31
Manteca de puerco	0.40	39
Manteca de puerco + 0.04% de α -tocoferol	0	169
Manteca de puerco + 0.04% de α -tocoferol	0.10	268
Manteca de puerco	0.05	68
Manteca de puerco + 0.01% de NDGA	0	206
Manteca de puerco + 0.01% de NDGA	0.05	405
Aceite de semilla de algodón hidrogenado	0.01	73
Esteres crudos de aceite de semilla de algodón hidrogenado.	0.02	223
Manteca de puerco	0.12	15
Manteca de puerco	0.12	15

ACIDO FOSFORICO

El ácido fosfórico es un líquido brillante, incoloro, inodoro o sólido cristalino transparente dependiendo de la concentración y temperatura. A temperaturas de 20°C los ácidos con una concentración de 50 a 75% son líquidos y de 100% son en forma de cristales; su punto de ebullición es de 1.834; su punto de fusión es de 4.35°C. Su formula es:



Peso molecular 98

El ácido fosfórico es muy soluble en agua y en alcohol; es corrosivo para los metales férricos y aleaciones. Es un sinérgico efectivo para el NDGA, galatos, BHT y BHA. Retarda el desarrollo de la rancidez oxidativa en grasas. No es tóxico, ni da sabor, color y olor indeseable a los alimentos.

El ácido fosfórico cambia a ácido metafósforico cuando es calentado a 300°C. Tiene una $d^{25} = 1.8741$ y una $\eta_D^{17.5} = 1.34$

F U N C I O N A M I E N T O

Como es bien conocido la deterioración de las grasas comestibles por oxidación es un serio problema debido a que disminuye su calidad organoléptica y su valor nutritivo.

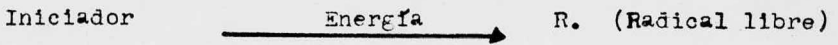
Para una mejor comprensión de la prevención de esta deterioración, es deseable una información más a fondo del funcionamiento de los antioxidantes y para ello en este capítulo estudiaremos:

- 1.- El mecanismo de autooxidación
- 2.- La prevención de la oxidación
- 3.- El mecanismo de la antioxidación
- 4.- Las medidas de la oxidación
- 5.- El sinergismo.

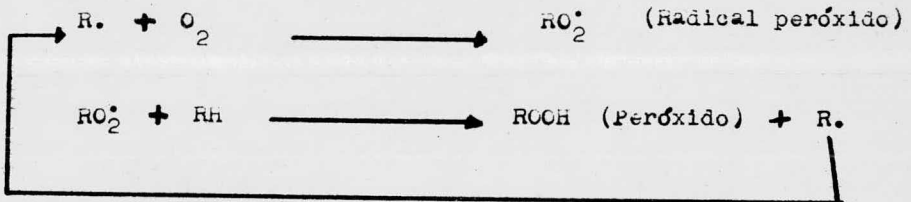
1.- Mecanismo de Autoxidación

En la autoxidación estamos frente a una reacción en cadena en la cual distinguimos tres pasos diferentes.

Iniciación



Propagación



Terminación



} Productos inactivos.

Analizando estos tres pasos separadamente tenemos:

a) Paso de iniciación

Es muy importante debido a que aquí empieza el problema. En esta etapa se forman los radicales libres, reacción para la cual se necesita una considerable cantidad de energía. Esta energía puede ser cedida en forma de calor, radiación y catalizada por trazas de metales como cobre y hierro. La radiación con rayos ultravioletas es efectiva especialmente para el inicio de la reacción de oxidación. Igualmente la radiación ionizante, usada en la industria de alimentos para prevenir daños microbiológicos, es capaz de romper moléculas en radicales.

Por otra parte se ha **determinado** que 0.05 ppm. de cobre son capaces de duplicar la velocidad de oxidación de una grasa.

Las trazas de otros metales tales como hierro son un poco menos activo, pero también tienen un efecto prooxidante. En la naturaleza las reacciones de oxidación juegan un papel muy importante ya que en ellas se encuentran catalizadores prooxidantes ya sean animales o vegetales; ambas sustancias son capaces de catalizar la reacción de oxidación considerablemente.

Otro factor importante es la naturaleza del iniciador, mientras más labil se necesita menor energía para dividirlo en radicales. Un peróxido por ejemplo es un buen iniciador, especialmente cuando está presente el cobre. Podemos observar que en el paso de propagación se forman peróxidos, esto significa que los productos de oxidación catalizaran la reacción de oxidación.

b) Paso de propagación

En esta etapa el radical libre R. toma una molécula de oxígeno formando un radical peróxido ROO. Este último puede reaccionar con una molécula RH para formar un peróxido y un nuevo radical R., el cual una vez más es capaz de tomar una molécula de oxígeno. Teóricamente esta reacción puede continuar hasta que todo el oxígeno o toda la molécula RH ha sido usada. Afortunadamente hay algunos factores limitantes, en primer lugar la disponibilidad del oxígeno; si por ejemplo tenemos un recipiente con aceite, el oxígeno se transfiere a través del aceite por difusión, siendo este un proceso lento. En el caso de grasas sólidas tales como manteca de puerco, podemos ver y determinar la velocidad de difusión del oxígeno en la grasa; la capa superior puede estar completamente rancia, mientras que la parte inferior digamos dos centímetros abajo de la superficie es aceptable. Esto no es aplicable a productos que tienen una gran superficie cubierta con grasa.

Los peróxidos también se descomponen en aldehídos y cetonas y son las sustancias que le dan mal sabor a las grasas.

c) Reacción de terminación

Otro factor limitante para la propagación de la cadena es el hecho de que los radicales pueden reaccionar uno con otro formando moléculas inactivas. Esto es la rotura natural en la propagación de la oxidación, y es conocida como la reacción de terminación.

2.- Prevención de la oxidación

Teniendo presente el mecanismo anterior podemos tomar algunas precauciones para evitar la deterioración oxidativa de grasas y materias grasosas. Como hemos visto el calor, la luz, las trazas de metales y los peróxidos pueden iniciar la reacción de oxidación y además de que la disponibilidad del oxígeno es también un factor importante. La omisión de estos factores retardará considerablemente la oxidación. Resulta obvio señalar que es deseable, en la mayoría de los casos, tener almacenajes fríos.

La luz, sin embargo, no se considera como un factor importante y actualmente por ejemplo en los supermercados modernos el alimento está expuesto a radiaciones y se usan papeles transparentes para mostrar el contenido más claramente. Esta combinación es fatal para los alimentos que contienen grasas.

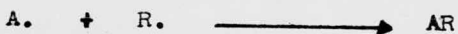
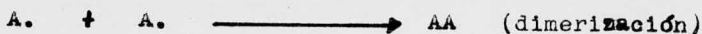
Normalmente se encuentran presentes trazas de metales, aún en grasas y aceites. Sin embargo puede incorporarse mucho metal o en el aceite usando recipientes, aparatos de mezclado, válvulas, etc., de hierro o cobre. La experiencia ha demostrado que es más conveniente usar acero inoxidable. Para remover o inactivar trazas de metales pueden usarse agentes secuestrantes tales como el ácido cítrico. La oxidación catalizada con peroxidazas pueden evitarse por inactivación de la enzima con calentamiento. Otro aspecto es evitar los peróxidos, por ejemplo una grasa vieja y oxidada contiene peróxidos y cuando se mezcla con una grasa fresca, los peróxidos de la primera servirán

como iniciadores para la oxidación de una grasa nueva. La disponibilidad del oxígeno a través de una grasa sólida es un proceso lento, pero en aceite líquido es un poco rápido. En algunos casos podemos eliminar el oxígeno completamente empacando al vacío.

Estas son las precauciones generales para prevenir la oxidación faltando considerar la adición de antioxidantes. En el siguiente sub-tema estudiaremos el mecanismo de antioxidación para comprender mejor el funcionamiento de los antioxidantes.

3.- Mecanismo de antioxidación

El mecanismo de antioxidación es el siguiente:



R. representa un radical libre de un ácido graso que es también el agente de propagación de la reacción en cadena. Un antioxidante es capaz de reaccionar con dicho radical reformando el ácido graso a un nuevo radical A. Este radical antioxidante no es capaz de empezar una nueva reacción en cadena ya que presenta impedimento estérico del grupo radical libre. Este se inactiva por reacciones de dimerización u otras.

La adición de un antioxidante es efectiva solo si se agrega antes que la oxidación se presente.

Para que haya lugar a la iniciación de la cadena se necesita de energía, así la velocidad de reacción aumenta y entonces sigue la propagación de la cadena, la reacción es ahora muy rápida, si agregamos un antioxidante frenará un poco la reacción de oxidación, pero no la evitará.

4.- Medidas de oxidación

En el transcurso del tiempo han sido desarrollados muchos métodos para medir el grado de oxidación, uno de los métodos más usados es el de la determinación de peróxidos de acuerdo a Whewer. Este método está basado en la capacidad de los peróxidos para oxidar el yodo del yoduro de potasio en medio ácido. El yodo que se libera se titula con tiosulfato de sodio y la cantidad de tiosulfato utilizado es una indicación de la cantidad de peróxido presente, esta cantidad se expresa en miliequivalentes de peróxido por kilogramo de grasa y se llama valor de peróxido.

Los peróxidos no son los productos finales de oxidación sino que se descomponen en aldehídos y cetonas, o se pueden dividir en nuevos radicales y así poder empezar una nueva cadena.

Otra prueba usada es la conocida como prueba TBA. Esta prueba se basa en la determinación del malondialdehído producido a partir de compuestos insaturados al descomponerse los peróxidos formados. La prueba consiste en calentar la muestra -

junto con el ácido tiobarbitúrico en presencia de un ácido fuerte, si está presente el malondialdehído aparece un color rojo - que puede medirse espectrofotométricamente.

El método más usado para determinar la vida de almacenaje de una grasa, es mantener la grasa bajo las condiciones actuales de almacenaje y determinar el grado de oxidación cada día, semana o mes.

Se han efectuado muchos trabajos para encontrar un método por medio del cual el proceso de oxidación pueda acelerarse, se han desarrollado diversos métodos, pero cada uno de estos tiene sus limitaciones y restricciones.

Revisaremos ahora algunos de los métodos más usados:

a) La prueba de la estabilidad.- Este método involucra - el paso del aire seco a una velocidad controlada através de -- muestras de grasas manteniendo a una temperatura elevada. El método de oxígeno activo es una prueba de estabilidad en la que la temperatura es de 100°C y se usa aire.

La figura 1, muestra un aparato consistente de un baño a una temperatura constante, en el que se pueden sumergir varios tubos de ensayo; cada uno contiene una muestra de aproximadamente 20 gramos. El valor peróxido de la muestra se determina periódicamente y con los valores obtenidos se hace una grafica.

La figura 2, muestra la forma de la curva que se obtienen para una grasa animal y un aceite vegetal con un gran contenido de ácidos grasos altamente insaturados. La diferencia que se observa para la velocidad de oxidación al principio y después, es

típica para una reacción de autooxidación. El aceite vegetal - muestra el mismo tipo de curva que la grasa animal pero menos marcada.

La primera parte de la oxidación, donde la curva es relativamente plana, se llama el período de inducción. Arbitrariamente el final del período de inducción se ha fijado en un valor de peróxido de 20. Este punto corresponde con el desarrollo de una notable rancidez en grasas animales, como la manteca de puerco. Algunos aceites vegetales, como el aceite de frijol de soya, desarrollan un mal sabor a un valor peróxido inferior, - aunque otros como el aceite de cacahuete de buena calidad, muestran rancidez a un valor mucho más alto de valor peróxido.

b) Aparato de Warburg.- La figura 3 muestra este aparato que consiste en un baño a temperatura constante de 30 a 40°C . Tiene un conjunto de frascos pequeños, y cada uno está conectado a un manómetro; los frascos se agitan para asegurarse que la velocidad de oxidación no se vea limitada por la velocidad de difusión a través de la muestra. Una ventaja de este método es que el curso de la oxidación no es de importancia, debido a que la cantidad total de oxígeno se mide.

c) Prueba de la bomba de oxígeno.- Esta prueba fue desarrollada originalmente en la industria petroquímica para probar aceites lubricantes, pero actualmente se usa en la industria de alimentos.

La figura 4 muestra la forma estándar de la bomba de oxígeno. Consiste en un recipiente de presión conectado a un manómetro.

metro de precisión, éste manómetro puede reemplazarse por un -
 accesorio de registro automático. La muestra se pone en la bomba
 y se introduce oxígeno a una presión de aproximadamente 100
 psi. Esta bomba puede calentarse a una temperatura elevada. El
 fin del período de inducción está indicado por una caída de -
 presión repentina.

d) Prueba de almacenaje acelerado.- Es la más simple, pero
 también la más lenta. La muestra, de preferencia con una gran -
 área de superficie expuesta, se almacena en un horno de laboratorio
 o cabina de humedad y se prueba periódicamente para medir
 el grado de oxidación. La aceleración dependerá de la temperatura
 escogida y el área de superficie, llegando a ser tres
 o cinco veces más rápida que una prueba de almacenaje normal.

5.- Sinergismo

La mezcla de varios antioxidantes tienen a veces un -
 efecto más marcado debido a que ejercen una acción de conjunto
 o efecto sinergista. El procedimiento más efectivo es usar una
 mezcla balanceada de antioxidantes conteniendo al menos dos anti
 oxidantes y un agente secuestrante. Muchas de dichas mezclas
 están en el mercado.

Por ejemplo al seleccionar como sustrato manteca refinada
 se observa que agregando solo BHT ayudó algo a evitar la oxidación
 pero el efecto es pobre. Si se usa el ácido cítrico como
 agente secuestrante en combinación con BHT se observa una mejo
 ra considerable.

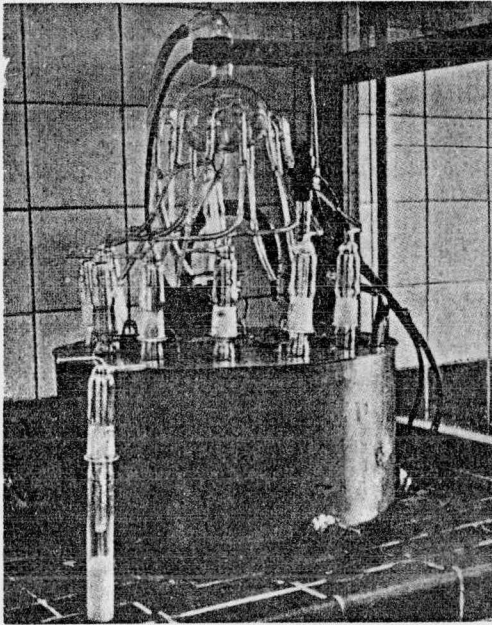
Con una mezcla de antioxidante conteniendo BHT, BHA, galato de octilo y ácido cítrico se obtiene un buen resultado sin tomar en cuenta el hecho de que el 70% de la mezcla contiene un solvente inactivo. En la figura 5 se muestra el efecto de la mezcla de antioxidantes, al principio se ve que el aumento de la estabilidad expresado en horas es proporcional al aumento en la dosificación. Sin embargo, si aumentamos la dosificación alrededor de 0.3% vemos que la curva se desvia hasta que alcanza un máximo. Después de este punto cualquier aumento de la dosificación disminuirá la estabilidad de la manteca.

Cada antioxidante o mezcla de antioxidante tiene su propio máximo que depende también del sustrato.

Para tocoferoles el máximo cae más cerca a la dosis usada normalmente y en la práctica puede suceder que una adición de tocoferoles a un aceite vegetal, conteniendo ya por naturaleza tocoferoles, se vuelva pro-oxidante.

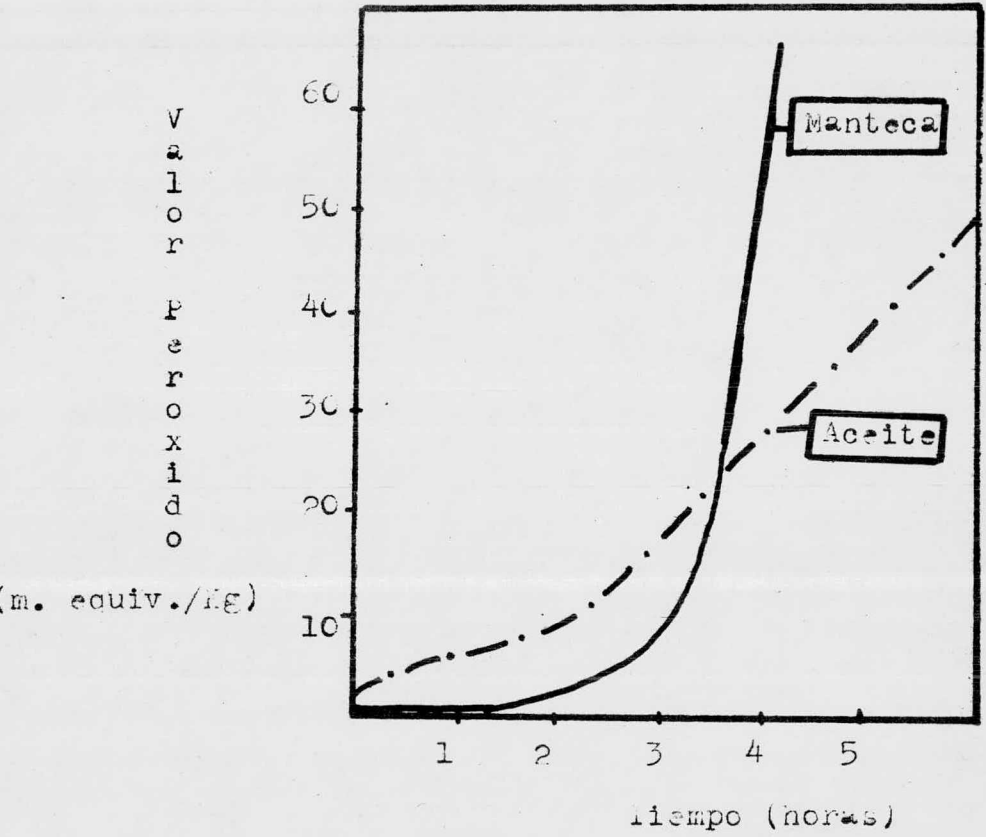
Las autoridades de alimentos o salubridad siempre prescriben un nivel máximo para la dosis de antioxidantes, por ejemplo 0.01% puede usarse ya sea para un solo antioxidante o una mezcla.

La figura 6 muestra la dosis permitida de dos mezclas de antioxidante.



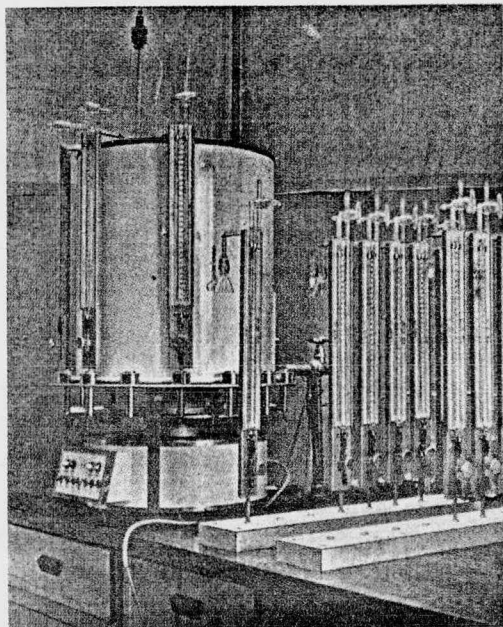
Aparato Swift

Figura 1



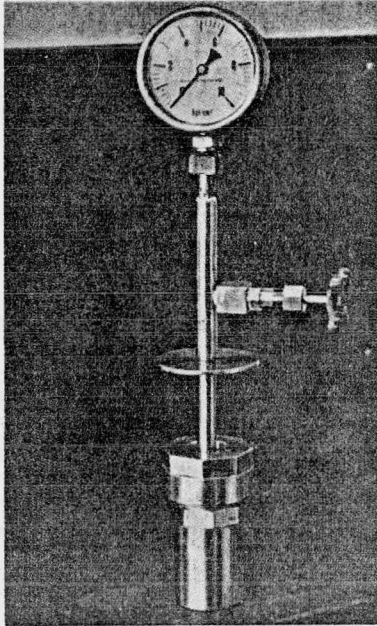
VALOR PEROXIDO

Figura 2



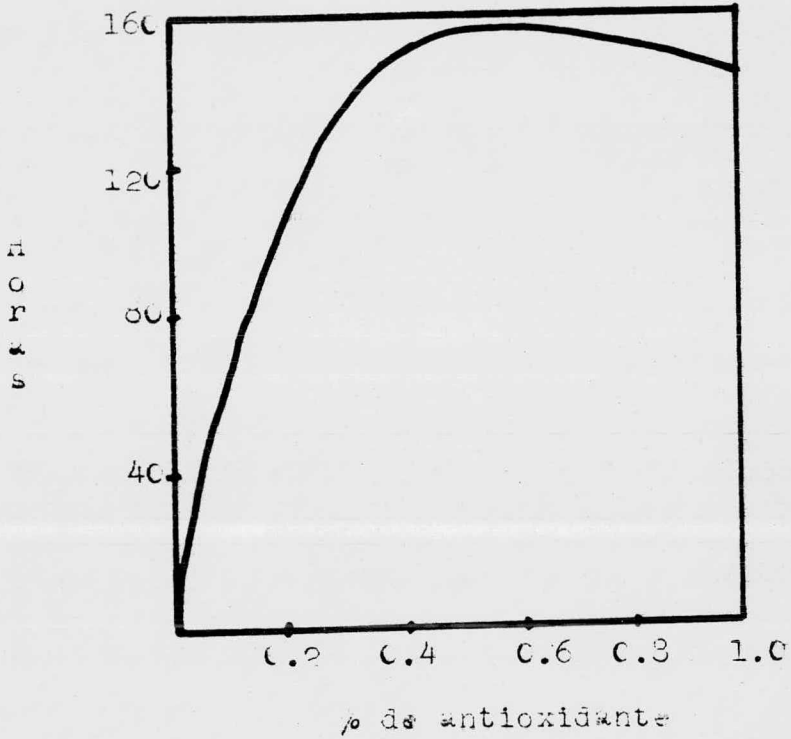
Aparato Warburg

Figura 3



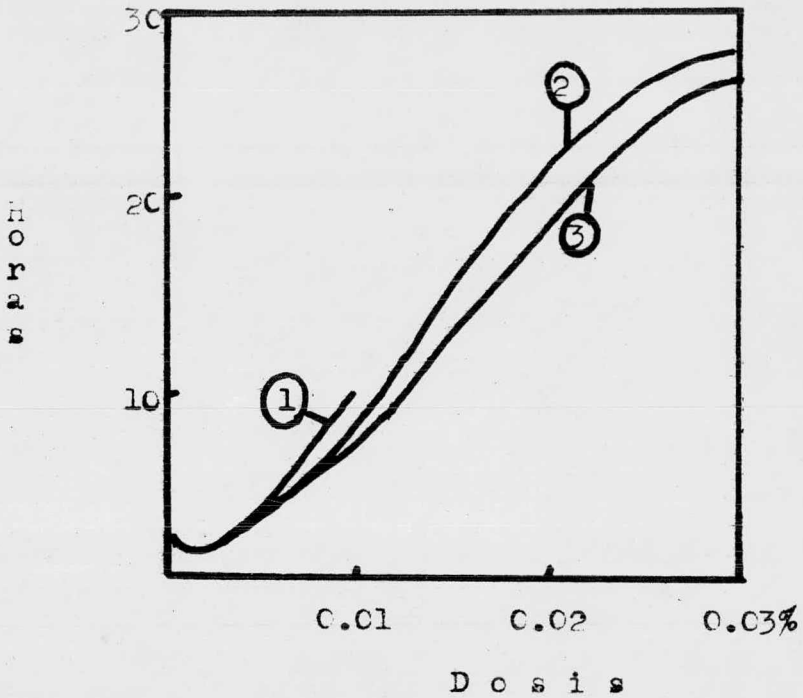
Bomba de Oxígeno

Figura 4



Efecto de la mezcla de antioxidantes en la estabilidad de una grasa.

Figura 5



Efecto de la mezcla de antioxidantes en la estabilidad de manteca de puerco.

- 1 = BHT
- 2 = Mezcla de antioxidantes
- 3 = Mezcla de antioxidantes

Figura 6

MÉTODOS GENERALES DE OBTENCION.

MÉTODOS GENERALES DE OBTENCIÓN

para la obtención de antioxidantes usados en la industria alimentaria, existen diversos métodos, entre los cuales se han escogido los más apropiados para su aplicación.

Como se vió en los capítulos anteriores hay antioxidantes naturales y sintéticos, en este capítulo se describirán los métodos más generales para su obtención.

TOCOFEROLES

Los tocoferoles se obtienen de aceites vegetales. Una técnica interesante es la concentración por destilación molecular. Por ejemplo, el aceite de frijol de soya que contiene 0.19% de una mezcla de α , β , γ tocoferol se destila en una retorta y la fracción de tocoferol se destila entre 240°C y abajo de 0.004 mm. de presión. Después de que todos los posibles esteroides y otras sustancias en la fracción han sido separados por la cristalización en acetona a -10°C y los glicéridos han sido separados por saponificación, los tocoferoles en la materia no saponificable se concentran por destilación molecular secundaria. Por consiguiente se puede obtener una mezcla de tocoferoles que contenga 60% de estos.

Se pueden obtener concentrados de mezclas de tocoferoles de aceites vegetales por uno o más de los siguientes tratamientos: esterificación, saponificación, extracción fraccional, -

intercambio iónico y precipitación de esteroides con halógenos de hidrógeno. Los γ y β tocoferoles pueden transformarse al α tocoferol que es el más activo biológicamente, introduciendo substituyentes metilos en el anillo aromático por clorometilación, hidroxialquilación, cada una seguida por reducción.

Los cuatro tocoferoles que aparecen en forma natural se producen comercialmente. Si embargo los métodos de obtención no se describen en la literatura con detalle.

Los α tocoferoles sintéticos pueden diferir en su contenido de esteroisómero. El tocoferol racémico sintetizado del isotofol es una mezcla de los ocho posibles esteroisómeros. La forma sintetizada del fitol natural es una mezcla de solamente dos de los ocho posibles esteroisómeros y pueden ser denominados 2R, 4'R, 8'R α tocoferol, donde d- α tocoferol es 2R, 4'R, 8'R tocoferol.

La configuración de los 2 carbonos es de suma importancia para su actividad biológica, el l epímero siendo el 21% tan activo como el d-epímero. El epímero 2-d y 2-l pueden ser separados de la mezcla por cristalización fraccionada. Las formas d y l, de la β , γ y α tocoferol pueden ser sintetizadas por procedimientos usados para la síntesis del tocoferol.

En lugar de trimetil hidroquinona, es más apropiado usar la metil hidroquinona o monometil hidroquinona. Entonces el 2,5 dimetilhidroquinona nos da d,l β tocoferol, la 2,3 dimetilhidroquinona nos da d, l γ tocoferol y la metil hidroquino

na nos da d,l α -tocoferol y otros tocoles monometilados. Los monoésteres como los monobenzoatos de la hidroquinona dan mejores rendimientos.

Otros procedimientos han sido usados para la síntesis de tocoferoles. Los ésteres de los tocoferoles se preparan fácilmente por procedimientos típicos de laboratorio.

GOMA DE GUAYACOL

Se obtiene, en parte, como secreción natural y en parte - mediante incisiones en algunos sitios de árboles a los que se prende fuego en los dos extremos de cada tronco, con lo cual - la resina rezuma por las incisiones hechas. Calentarse con solución alcohólica de potasa cáustica la resina de guayacol en bruto da una sal del ácido guayarético $C_{20}H_{26}O_4$, que se precipita en forma cristalina.

Además de un poco de goma y de materia mineral, se han encontrado, en la resina de guayacol, otros dos componentes en pequeña cantidad. Uno de ellos es el ácido guayáconico $C_{12}H_{16}O_6$ que solo se haya en indicios en la resina, pero que se encuentra en mucha mayor proporción en el leño de guayaco. El otro es una materia colorante, el amarillo de guayaco, observada - primeramente por Pelletier y obtenida por Hadelich en cristales octaédricos amarillos, $C_{20}H_{20}O_7$.

El ácido guayáconico fué aislado de la resina de guayaco por Richter, quien extrajo la resina con benzol hirviente y -

la precipitó del extracto concentrado con petróleo ligero. - Luego el precipitado fué extraído con éter, al cual se añadió cloroformo; el extracto obtenido se mezcló después con petróleo ligero, que precipitó el ácido guayacónico. Se disolvió éste en benzol, de cuya solución cristalizó el ácido guayacónico $C_{22}H_{26}O_6$ ó $C_{22}H_{24}O_6$, que se obtuvo en forma de polvo ligero evaporando las aguas madres y disolviendo el residuo en una mezcla de éter y cloroformo y precipitándolo con una solución de petróleo ligero.

Los productos de la destilación seca de la resina de guayacol son muy interesantes. Las fracciones ligeras contienen guayaceno, guayol o aldehído tíglico y entre los productos pesados hay guayacol, creosol y piroguayacina.

El guayacol es el éter monometílico del ortodihidroxibenzol o catecol. Este líquido oleoso y aromático, que hierve a $200^{\circ}C$, se prepara fácilmente a partir del catecol y del metil sulfato de potasio.

El creosol es el éter monometílico del homocatecol y puede obtenerse destilando el ácido homovainílico con cal.

La piroguayacina se condensa al final de la destilación en cristales anacarados, tiene por fórmula $C_{18}H_{18}O_3$. Cuando se destila la piroguayacina con polvo de zinc da el hidrocarburo guayeno $C_{12}H_{12}$. Wieser obtuvo otros dos compuestos de la piroguayacina; uno por oxidación en solución en ácido acético, que dió guayeno-quinona, cuya fórmula es $C_{12}H_{10}O_2$.

Destilando la resina de guayacol a presión reducida, --

Richter obtuvo aldehído tiglico, guayacol, creosol, piroguayacina.

El ácido guayarético da por destilación aldehído tíglico, guayacol y piroguayacina. El ácido guayacónico también da estos tres compuestos por destilación a presión ordinaria. A presión reducida el ácido da aldehído tíglico, guayacol y otras sustancias, cuya formación parece depender de la marcha de la destilación.

GUAYACOL .- Es un componente de la resina de guayaco y se encuentra en la brea de haya, de donde puede separarse tratando la porción que destila a 200-205°C por amoníaco para separar los ácidos; se vuelve luego a fraccionar y la porción de punto de ebullición más bajo se disuelve en éter y se trata por hidróxido potásico. La sal potásica del guayacol se filtra, se lava con éter y se recristaliza en alcohol, después de lo cual se descompone con ácido sulfúrico y se redestila el guayacol.

El guayacol se obtiene sintéticamente a partir de la o-anisidina. Se diazotan 500 gr. de o-anisidina y la solución de la sal de diazonio se vierte en una solución hirviendo de 600 gr. de sulfato cúprico en 600 cm³. de agua. El guayacol se separa luego por destilación por arrastre con vapor.

El guayacol puro puede prepararse disolviendo 55 partes de pirocatequina en 2000 partes de alcohol etílico y añadiendo nitrosomonometilurea. La mezcla se enfría a 0°C y se agre-

gan, gota a gota y agitando constantemente, 20 partes de hidróxi do de sodio disuelto en una pequeña cantidad de agua. El líqui do se filtra, se separa el alcohol por destilación y se fraccio na el residuo al vacío.

También se obtiene guayacol calentando a 170-180°C una mez cla equimolecular de pirocatequina, potasa y metilsulfato potá sico en vasijas perfectamente cerradas, o calentando pirocate- quina y yoduro de metilo disueltos en alcohol metílico.

ACIDO GALICO

Se encuentra en el sumaque, en el divi-divi, en el té de China y en varias otras plantas.

Se forma hirviendo el tanino con ácido sulfúrico diluido o cuando las soluciones de tanino se enmohecen.

Para preparar el ácido gálico se maceran agallas finamente pulverizadas con agua fría, durante varios días, se decanta el líquido y se expone a la acción del aire dejándolo hasta que se enmohezca. Es ventajosa la acción de la levadura. El ácido gálico, que se separa, se purifica por recristalización en -- agua hirviendo, se hierve durante unas cinco horas el extrac- to acuoso de agallas con 5% en peso de ácido sulfúrico. La - reacción es completa cuando una gota de la solución no dá nin gún precipitado con una solución de gelatina.

El ácido gálico y sus derivados por condensación con la - nitrosodiazolanilinas forman materias colorantes del grupo de

de la oxazina o galocianina.

El éster metílico se prepara disolviendo el ácido gálico en alcohol metílico caliente y tratando la solución con ácido clorhídrico. Se destila el alcohol, se deseca el residuo y se recristaliza en agua caliente.

ACIDO NORDIHIIDROGUAVARETICO

Este ácido es de interés práctico como antioxidante para grasas y aceites, se obtiene para este propósito por extracción alcalina de plantas secas de la especie *Larrea D'varicata*.

Este compuesto se obtuvo primeramente del éter dimetílico del ácido guayarético por hidrogenación y subsecuente dimetilación.

Estas dos síntesis constituyen una prueba de la estructura del ácido nordihidroguayarético.

La nueva síntesis descrita aquí confirma esta estructura. El primer paso involucra la unión de dos moléculas de 1-piperonil-1-bromoetano, dando el correspondiente éter dimetílico del ácido nordihidroguayarético. Aparentemente una mezcla de los diastereoisómeros de este compuesto se producen por la reacción del 1-piperoniletilmagnesio bromado en solución etérea con un equivalente de yoduro. Mientras que el tratamiento con yoduro dió un rendimiento de 30%, el uso de bromuro de plata en vez de yodo dió un rendimiento del 21%. Intentos para unir dos moléculas del bromuro con polvo de sodio o zinc en benceno seco y con cobre pulido en decalina han probado ser inútiles.

El éter dimetilico dá como resultado el ácido nordihidroguayarático por la siguiente serie de pasos: el éter dimetilico es convertido a su correspondiente tetracloroderivado no aislado, el cual nos dá el éter dicarbónico por hidrólisis suave; - con saponificación con ácido el éter dicarbónico dá ácido nordihidroguayarático cristalino, éste producto no muestra abatimiento del punto de fusión cuando se mezcla con una muestra pura -- del ácido nordihidroguayarático ópticamente inactivo.

La reacción del 1-(3,4-dimetoxibenzil)-1-bromoetano con el magnesio se efectúa con dificultad e incompletamente, dando únicamente un rendimiento del 6% del producto bajo tratamiento con yoduro. En la figura 7 se muestran las reacciones.

Reacciones:

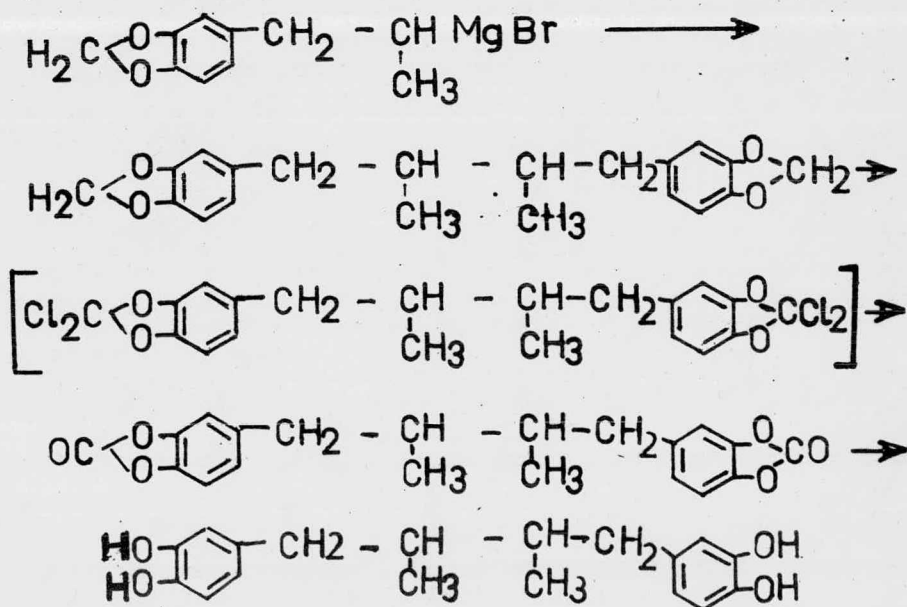


Figura 7

HIDROXIANISOL BUTILADO (BHA)

Una mezcla de 2,4 y 3,4 butilhidroxianisolfue obtenida de la hidroquinona por la reaccion con butanol en medio ácido, en presencia de ácido fosfórico, con un porcentaje de 54% a 64% - de ácido y con una reacción subsecuente de sulfato de dimetilo a 30°C en una solución de hidróxido de sodio en alcohol metilico.

El producto se purifica por destilación.

La estabilidad de la manteca de puerco se obtiene agregando ~~opiz~~ de hidroxianisol butilado.

HIDROXITOLUENO BUTILADO (BHT)

Las condiciones de reacción se determinaron primeramente con isobuteno y para-cresol.

El estudio se continua en fracciones de butano conteniendo: propano 2.45, propeno 0.64, isobutano 23.80, butano 28.02, 1-buteno 15.57, isobuteno 14.12, trans-2-buteno 10.13 y cis-2-buteno 5.26% .

Se disuelve el ácido sulfúrico en el para-cresol a la temperatura de reacción. Se usó cromatografía de capa fina para controlar la reacción.

Usando una mol por hora de para-cresol y 24.61 litros por hora de la fraccion de butano a 60°C se incrementa la conversión total aumentando la proporción del ácido sulfúrico, pero disminuye la selectividad. La cantidad de producto de reaccion

secundaria es despreciable al 5% de ácido sulfúrico y se incrementa al aumentar el porcentaje de este ácido.

La temperatura óptima es de 60°C cuando reacciona solo el isobutano y casi no hay productos secundarios. Esta temperatura es óptima para la formación del producto dialquilado 2,6-diterbutilpara-cresol. La velocidad del flujo del butano hace de crecer la velocidad de reacción en forma lenta y disminuye considerablemente entre 16 y 22.1 litros por hora; pero luego disminuye otra vez lentamente. La velocidad de flujo también hace decrecer el contenido de isobuteno en la mezcla de gas reactivo y por consiguiente se incrementa el rendimiento.

La concentración del 2,6 diterbutilpara-cresol en la reacción final es de 93 - 96% bajo las condiciones óptimas de reacción.

ACIDO CITRICO

La producción por fermentación de soluciones azucaradas, la extracción de jugo de limón o lima y la extracción a partir de residuos de piña enlatada constituyen los tres métodos importantes de manufactura comercial de ácido cítrico.

El método tradicional para preparar el ácido cítrico es por extracción a partir de jugo de frutas ácidas de ciertas especies cítricas como Citrus medica, Citrus bergamia y Citrus limonia. El ácido cítrico contiene en esos jugos aproximadamente de 5 al 8% .

Los limones se transportan a la planta de ácido cítrico -

por camiones o por cajas, donde se transfieren a silos de almacenamiento. De los silos de almacenamiento pasan a los tanques de lavado para remover la tierra y el material extraño de la superficie exterior. Posteriormente se inspeccionan en transportadores para escoger la fruta, pasándose luego a una maquina de pelado. La piel se usa para la preparacion de aceite esencial de limón y la porción blanca interior es utilizada para la producción de pectina cítrica.

La pulpa se humedece, pica y prensa en rodillos donde se extrae parcialmente el jugo y se lleva a tanques de medición.

La pulpa se cuele una ó dos veces con el licor diluido de una extracción previa, dependiendo de las condiciones de la fruta. La combinación de los jugos prensados, los cuales son muy viscosos debido a la presencia de cerca de 0.5% de pectina, se recolectan en grandes tanques de madera o de acero de una capacidad de 10,000 a 20,000 litros. En esos tanques el jugo permite fermentación espontánea, requiriendo de 4-10 días dependiendo de la temperatura. La fermentación es necesaria si el jugo se va a filtrar ya que destruye los aglomerados de azúcar, pectina y materia albuminosa fina presente, transformando todo en alcohol a través de acción bacteriana.

De otro modo esos materiales obstaculizan la filtración por que cargan rápidamente el filtro, cuando el jugo se maneja fresco se emplea generalmente una ayuda filtrante. El proceso no llega más allá del punto en el cual todos los azúcares se fermentan completamente, debido a que las levaduras empezarían a atacar el ácido cítrico. Bajo condiciones apropiadas la fermentación no

involucra una pérdida apreciable de ácido cítrico. La presencia de las levaduras necesarias se asegura por la retención en el recipiente de una pequeña cantidad de licor proveniente de una fermentación previa.

Cuando la fermentación espontánea ha alcanzado el punto que acompaña a la filtración, una ayuda filtrante, usualmente, tierra de diatomeas, se adiciona y la mezcla se agita por un mecanismo apropiado mientras se calienta. Entonces se filtra a través de grandes filtros prensa o filtros rotatorios.

El jugo de limón filtrado es de un claro brillante con una luz ambar o color paja. Si se extrae sin diluir contiene de 5-6% de ácido cítrico. Normalmente el jugo se diluye con la segunda y tercera extracción de la pulpa y contiene de 3-4% de ácido cítrico. El jugo filtrado se envía en caliente a recipientes cilíndricos de madera para precipitación, los cuales tienen una capacidad de 3000-8000 litros para recobrar la sal de calcio.

Producción Micológica .- El descubrimiento hecho por Wehmer que el ácido cítrico podía ser aislado a partir de soluciones fermentadas de azúcar por ciertos mohos, dió paso a extensos estudios por muchos investigadores. El moho original empleado fué el *Citromyces-pfefferianus*. Otros numerosos mohos han sido investigados, pero los más extensos trabajos han sido complementados con variadas especies de *Aspergillus niger*. El ácido cítrico puede ser producido por muchas sustancias orgánicas de 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 12 carbonos que han sido establecidas (principalmente azúcares). El máximo rendimiento se ha obtenido con sacarosa y fructosa. En general es requerida una alta concentración

de azúcar para producir rendimientos altos de ácido cítrico.

El mecanismo de reacción que involucra la conversión micológica de azúcares a ácido cítrico es desconocida y no hay teorías que expliquen satisfactoriamente los hechos observados. - Además del oxígeno, carbono e hidrogeno abastecidos por carbohidratos, se requieren otros elementos esenciales como el nitrógeno, potasio, fósforo, magnesio y azufre. Otro factor importante para esta conversión es la concentración de solución así, como las técnicas de su cultivo e inoculación, temperatura, pH y aereación.

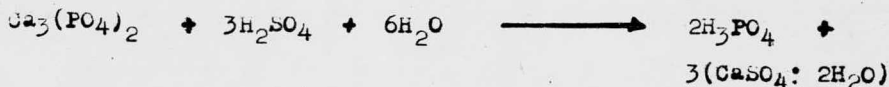
El proceso industrial consiste esencialmente de la inoculación de una solución conteniendo azúcar en tanques de cultivo - con un organismo apropiado, a la temperatura óptima, se forma - primero el micelium y después el ácido cítrico. La fermentación se completa entre 7 a 10 días. El licor se descarga, el micelium se lava y aplastado para remover cualquier cantidad de ácido cítrico presente en la célula. Luego el licor se pasa a un tanque apropiado para recobrar por precipitación la sal de calcio.

Los organismos empleados para obtención del ácido cítrico en los laboratorios a escala comercial son: *Aspergillus niger*, *A. clavatus*, *Penicillium luteum*, *P. citrinum*, *Paecilomyces divaricatum* y otros. Muchos de esos mohos dan altos rendimientos y son fáciles de cultivar.

El rendimiento del ácido cítrico obtenido por fermentación es del 90.7% .

ACIDO FOSFORICO

El ácido fosfórico se prepara en la industria y en el laboratorio a partir del ortofosfato de calcio mineral según las reacciones siguientes:

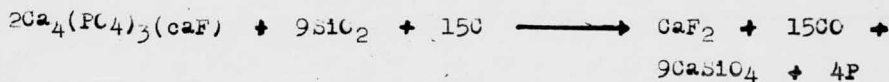


En la industria se sigue el método clásico y consiste en hacer reaccionar las rocas de fosfato de calcio con ácido fosfórico diluido de la propia fabricación y luego con ácido sulfúrico al 94%, recuperando el ácido fluorosilícico que se obtiene por impurezas del mineral utilizado.

Separando el sulfato de calcio que se produce, se concentra por evaporación la solución acuosa del ácido, obteniéndose ácido fosfórico concentrado de buena calidad.

Desde hace más de 40 años, se practica el método del horno eléctrico, que produce primero fósforo el cual se convierte en decaóxido y por último en solución acuosa de ácido fosfórico, de concentración hasta 85%.

La reacción completa de la primera etapa del método del horno eléctrico es:



Además de la arena silíceo se alimenta al horno hierro viejo. En el horno junto a vapores de fósforo que se desprenden -

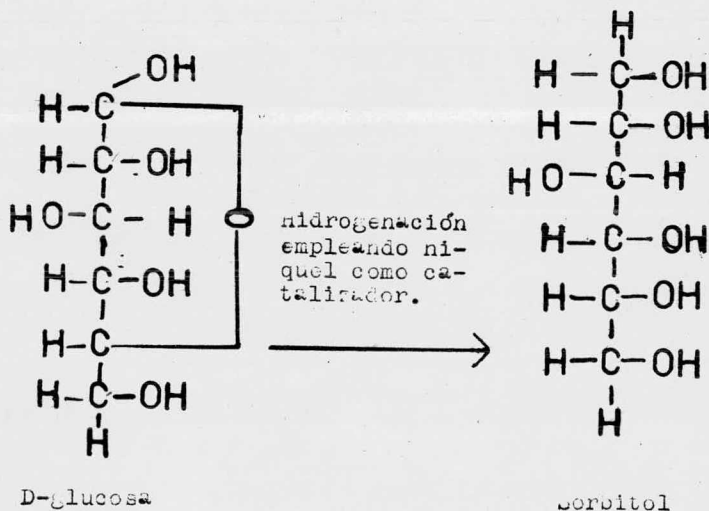
se produce escoria y ferrofósforo. El vapor del fósforo se -
condensa, oxida e hidrata en la proporción de 6 moles de agua
por una de decaóxido, según la ecuación antes expuesta. Un --
horno grande, de unos 9.5 metros de largo por 4.5 metros de -
ancho y algo menor de alto, con gasto de 1500 kWh, produce -
en un día unas 20 toneladas de fósforo.

ACIDO ASCORBICO

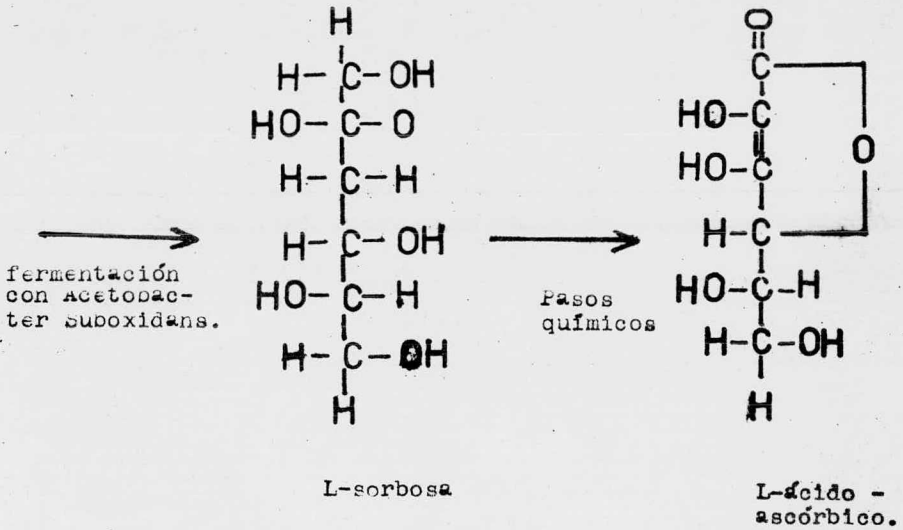
El ácido ascórbico se puede producir por varios métodos, - aquí describiremos dos métodos de los más usados.

El primer método es mediante una combinación de fases químicas y fermentativas, comenzando por D-glucosa, que se reduce primero catalíticamente con hidrógeno a sorbitol. El producto obtenido es selectivamente oxidado por una fermentación aeróbica, empleando *Acetobacter Suboxidans*, a l-sorbosa, que es convertido por pasos químicos en ácido L-ascórbico.

Las estructuras en los pasos fundamentales pueden representarse del modo siguiente:



Los pasos químicos comprenden la formación del derivado diacetona, seguido por oxidación a la forma enodiol con cierre simultáneo del anillo.

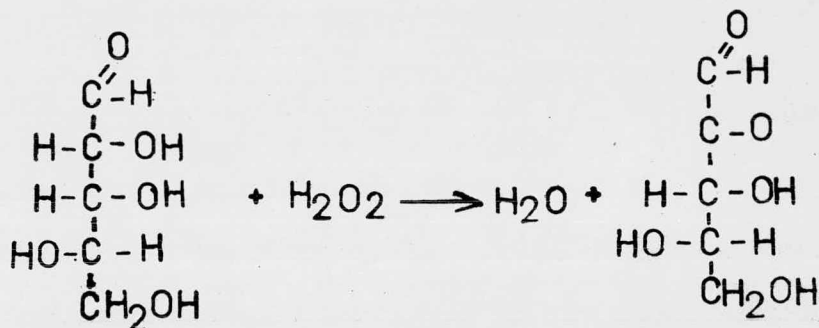


La fase microbiológica es sensible a trazas de níquel, por lo que es preciso tener un gran cuidado de eliminar todo el catalizador. El sorbitol se disuelve hasta una concentración de aproximadamente 10% con pequeñas cantidades de Corn Steep u otro nutriente complejo y se añade un inóculo fuerte de Acetobacter Suboxidans.

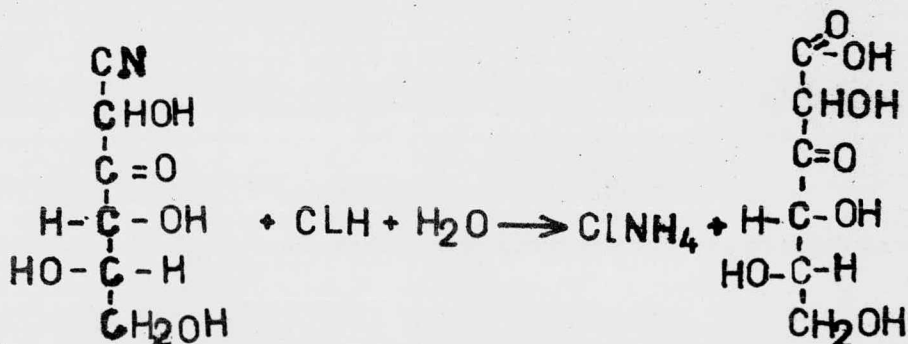
Se mantiene una aireación vigorosa y cuando se ha conseguido un crecimiento logarítmico puede añadirse más sorbitol.

En condiciones de laboratorio puede conseguirse una conversión de hasta 98% y más del 90% es común en la práctica industrial. Al final de la reacción el líquido de cultivo se filtra, se clarifica con carbón activo, se concentra hasta el 50% de sólidos totales y se cristaliza.

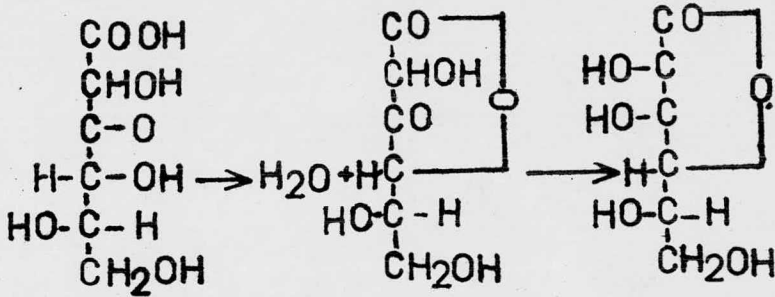
El segundo método consiste en tratar la pentosa con agua - oxigenada en presencia de una sal ferrosa, con lo que se asigna una función cetónica junto a la aldehídica, esto es, se forma una osona



que se trata con ácido cianhídrico y así el grupo aldehído pasa a alcohol secundario adicionándose un nitrito, el cual se convierte en grupo ácido saponificando con ácido clorhídrico y agua.



Con pérdida de una molécula de agua se forma el éter interno o la lactona que se isomeriza en vitamina C.



Se puede extraer de los limones, naranjas, tomates, pimientos y demás vegetales y frutas de consumo ordinario.

Por ejemplo a partir de pimientos verdes, una vez secos, - se muelen y se mezclan con una solución de acetato de bario; después de dejarlo reposar se filtra y prensa, el líquido obtenido se diluye en agua y se precipita con acetato de plomo, añadiendo luego amoníaco hasta reacción alcalina. Por centrifugación se separa el precipitado, que interpuesto en poca agua se le añade ácido sulfúrico diluido hasta reacción ácida, se filtra y se separa el sulfato de plomo formado y al filtrado se le añade acetato de bario, repitiéndose las operaciones de filtrado y tratamiento con acetato de plomo y ácido sulfúrico; el líquido resultante que viene a ser una vigésima parte del volumen original - de la pulpa, se trata con amoníaco y se concentra al vacío a unos 25°C hasta 1/5 de su volumen aproximadamente; este - -

se trata con una **cantidad** de alcohol metilico doble de su volumen líquido que después de filtrado se trata con igual volumen de acetona, nueva filtración y adición de otro volumen igual de alcohol y acetona mezclados en partes iguales. Se filtra y se concentra al vacío, se repite el tratamiento con acetona y nuevamente se concentra hasta consistencia de jarabe, que se deja cristalizar en un desecador. Por este procedimiento se obtiene unos 50 g. por cada 100 Kg. de materia prima.

U S O S

USOS

Se ha visto que el uso de antioxidantes en la industria alimentaria es de mucha importancia.

Estos compuestos que actúan como antioxidantes tienen además otras aplicaciones como se verá en este capítulo.

TOCOFEROLES

Tanto el tocoferol como los ésteres del tocoferol son usados en multivitaminas y tipos de cápsulas terapéuticas. Son -- particularmente útiles en la formulación de multivitaminas, -- aproximadamente dos terceras partes de la vitamina E producida comercialmente son utilizables en alimentación animal, principalmente en la industria avícola. La vitamina E se usa mucho -- en medicina, nutrición, aditivo para alimentos para animales, -- y como antioxidante en grasas animales y vegetales.

GOMA DE GUAYACOL

Su principal uso de éste es en medicina, barnices, obtención de guayacol y sus ésteres y como antioxidante para grasas animales.

El guayacol se emplea mucho en farmacia como espectorante y antiséptico intestinal; también se usa en la tuberculosis -- pulmonar, en caso de tifus y otras fiebres y para aliviar la -- neuralgia superficial.

ACIDO GALICO Y GALATOS

El ácido gálico se usa mucho en la preparación de las materias colorantes de la tironina, fotografía, manufactura de tintas de escribir, manufactura de pirogalol, manufactura de taninos, manufacturas de papel, proceso de grabado, litografía, reactivo analítico y como antioxidantes para alimentos.

ACIDO NORDIHIIDROGUAYARETICO

Su principal aplicación es en farmacia, proceso de grabado, litografía, reactivo analítico, tintas de escribir, colorantes y como antioxidante para grasas animales y vegetales.

HIDROXIANISCL BUTILADO (BHA)

Se emplea como antioxidante para las grasas y los aceites, en las conservas, para alimentos grasos, su actividad aumenta cuando actúa con compuestos sinergistas y con otros antioxidantes fenólicos.

HIDROXITOLUENC BUTILADO (BHT)

Se usa mucho en plásticos, jabón, antioxidante para las grasas y los aceites.

ACIDO CITRICO

Este compuesto es un buen sinergista, actúa como acidu-

lante. Además se usa en la preparación de citratos, extractos de aroma, bebidas refrescantes, sales efervescentes, acidificantes, agente dispersante, en medicina como agente acondicionador de agua, agente limpiador y pulimentos para acero inoxidable y otros metales.

ACIDO ASCORBICO

Sus principales usos son en medicina, nutrición, antioxidante y preservativo para alimentos, agente reductor en química analítica y como inhibidor de pardeamiento en frutas, pulpas y sumo de frutas sin elaborar.

ACIDO FOSFORICO

El mayor uso para el ácido fosfórico es en la manufactura de fosfatos para los fertilizantes, en muchos años el ácido fosfórico ha sido usado para la conservación del sabor, -- agente clarificador, y purificador en la manufactura de azúcar, en textiles para colorear algodón y por supuesto como -- antioxidante y sinérgico de otros antioxidantes; además como acidulante y agente secuestrante.

A N A L I S I S

ANALISIS

la química analítica trata de la detección de la naturaleza y de la medida de las cantidades de las diversas sustancias presentes en un material.

Por análisis se identifican todos los antioxidantes presentes en un producto alimenticio.

Los métodos usuales para la determinación de antioxidantes por lo general están basados en colorimetría, cromatografía, etc.

En este capítulo estudiaremos los métodos de análisis más usados para ver si un alimento contiene antioxidantes y cuáles son.

TOCOFEROLES

Los siguientes métodos están diseñados para determinar vitamina E en alimentos en las varias formas en la cual se pueda presentar ésta. Muchos alimentos contendrán α tocoferol natural asociada con otras sustancias reductoras.

Es conveniente usar 10 g. de la muestra para la mayoría de los alimentos. Sin embargo, se aconseja usar 40 g. para comidas secas y complementadas con preparaciones de alta potencia.

a) Aceites o grasas: si es grasa calentar suavemente para hacerla líquida, mezclar y pesar; poner la muestra en un vaso de precipitado de 125 ml. para hacer la saponificación como se describe después.

b) Leche y productos derivados de la leche: Medir exactamente 60 ml. de leche o del producto lacteo concentrado. Agregar un volumen igual de alcohol absoluto y mezclar perfectamente, luego se agregan 150 ml. de éter y se agita por 30 seg. -- Permitir que las capas se separen y quitar la capa de éter. Repita la extracción más de 2 veces, usando 25 ml. de alcohol absoluto y 100 ml. de éter cada vez. Combine las capas de éter y evapore a 50 ml. Tomar 10 ml. de alicuota, evaporar y pesar el lípido.

Transferir los 40 ml. restantes a un recipiente de 125 ml. evaporar el solvente y proceder a saponificar.

c) Productos mojados: Pesar exactamente las muestras y colocarlas en un mortero grande, molerlo con 2 ó 3 veces su peso de Na_2SO_4 anhidrido. Proceda como en (d).

d) Productos secos: Si hay partículas grandes hay que moler la muestra, pesar y agregar 100 ml. de alcohol absoluto y caliente. Reunir el etanol caliente en un condensador y poner a extracción durante 16 horas. Enfriar a temperatura ambiente, agregar alcohol absoluto si es necesario para restaurar el valor original.

Transferir el extracto al separador y enjuagar el vaso con 100 ml. de agua seguido de 50 ml. de éter y 0.5 g. de Na_2SO_4 - anhidrido y agregarlo al separador. Agitar el separador por 10 minutos, separar las capas y decantar la capa acuosa. Diluir el éter a 50 ml. tomar una alicuota de 10 ml., evaporar el solvente

te y pesar el lípido. Transferir los 40 ml. restantes a un vaso de precipitado de 125 ml. evaporar el solvente y preparar para la saponificación.

SAPONIFICACION

Teniendo las muestras preparadas como se indico en los in-sisos anteriores se procede de la siguiente manera: poner un --gramo o fraccion de gramo de residuo lípido en un vaso de preci-pitado de 125 ml., agregar 4 ml. de alcohol absoluto, 0.3 g. -de ácido ascórbico. Conectar a un condensador de reflujo y ca--liente en baño de agua hasta ebullición . Agregar 1 ml. de so-lución concentrada de KOH al residuo lípido desconectando el condensador, luego vuelva a conectar y refluje durante 15 minu-tos. Enfriar y transferir la solución a un separador usando 20 ml. de agua.

Extraer la materia insaponificable enjuagando el frasco y agitando con 3 porciones de 25 ml. de éter por gramo. Combinar los extractos de éter y lavar con volúmenes iguales de agua has-ta que la solución sea neutra con la fenolftaleína. Filtrar el éter lavado y extraerlo con Na_2SO_4 anhidrido dentro de un er-lenmeyer, enjuagando con el éter. Por calentamiento lento con-centrar la solución y transferirla a un frasco de 10 ml., en--juagar y diluir a un volumen con éter. Analizar esta muestra -por cromatografía para determinar los tocoferoles.

GUAYACOL

Poner una alícuota de solución alcalina de guayacol (guayacol disuelto en NaOH al 1%) conteniendo de 0.03 a 0.06 g. - de guayacol en el frasco de ebullición y evaporar la solución hasta sequedad en un baño de vapor. Para compuestos sólidos de guayacol, pesar de 0.06 a 0.10 g. y transferirlo directamente al frasco, agregar 2.5 ml. de fenol con una pipeta, 5 ml. de HI y conecte el frasco de ebullición. Pasar CO_2 a través del aparato a una velocidad uniforme de 15 ml./min. Permita que la mezcla de reacción permanezca a temperatura ambiente durante 30 minutos. Con un microbucner, ebullición el líquido a una velocidad tal que los vapores del líquido en ebullición pasen - al condensador y entonces continuar la ebullición durante 60 minutos (primeramente 30 minutos con agua circulando a través del condensador y después 30 minutos con agua tomada del condensador). Desconectar el frasco, remueva el recipiente y lave el tubo. El contenido del receptor hecharlo en un erlenmeyer de 125 ml. conteniendo 5 ml. de la solución de NaOAc. --- Ajustar el volumen a 50 ml. y agregar ácido fórmico gota a gota hasta que el exceso de bromo se destruya.

Remover cualquier vapor de bromo haciendo pasar vapores - sobre el líquido. Agregar entonces 0.5 g. de KI y 5 ml. de --- H_2SO_4 al 10%. Agitar la solución para disolver el KI y mezclar el contenido, titular el yodo liberado con una solución de --

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Determinar el blanco en todos los reactivos haciendo determinaciones sin la muestra.

$$\% \text{ de guayacol} = (\text{ml. en la determinación} - \text{ml. en blanco}) \times \text{normalidad} \times \text{peso equivalente} \times 100 / \text{mg. de la muestra}$$

GALATO DE PROPILO

Pesar 30 gramos de grasa o aceite, disolverlo en 60 ml. de éter y transferirlo a un separador de 250 ml. Agregar 15 ml. de agua y homogenizar suavemente durante 1 minuto. Cuando la fase se haya separado, poner la fase acuosa en un separador de 125 - ml. dejando cualquier emulsión en la fase orgánica. Repetir lo de éter pero añadiendo 2 porciones de 15 ml. de agua y reservar la solución de éter para un posterior uso con CH_3CN .

Combinar 15 ml. de éter con el extracto y mezclarlo perfectamente; quitar la fase acuosa y evaporar el éter solamente para secar. Agregar 4 ml. de una solución de alcohol al 50% al residuo y agregar 1 ml. de la solución de NH_4OH . Si la solución se vuelve rosa entonces el propil galato está presente. (el color es inestable y desaparece después de varios minutos).

ACIDO NORDIHIROGUAYARÉTICO

La solución de éter que se guardo del análisis para determinar galato de propilo, se agita por 2 minutos con 20 ml. de una solución de CH_3CN . Permita que se separen las capas, separar el CH_3CN en un separador de 1 litro. Repetir la extracción con 2 porciones de 30 ml. de CH_3CN y eliminar el éter. La solución de CH_3CN combinada con 400 ml. de agua agreguele de 2 a 3 g. de NaCl mezclarla durante 2 minutos, luego permitan que se separen las capas y separar el CH_3CN diluido en un segundo separador de 1 litro. Extraiga el CH_3CN diluido con dos porciones de 20 ml. de éter y reserve el CH_3CN diluido para extracciones posteriores. Combinar el éter extraído en un recipiente de 100 ml. para las pruebas de BHA y BHT.

Agregar 50 ml. de una solución de éter al CH_3CN diluido y mezclar durante 2 minutos. Después que las capas se han separado, se debe eliminar el CH_3CN y evaporar el éter a sequedad en un recipiente pequeño, agregar 4 ml. de alcohol al 50% agitar y agregar entonces 1 ml. de la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ al 1%. Si el ácido nordihidroguayarético está presente, la solución se vuelve azul y la coloración desaparece rápidamente.

HIDROXIANISCL BUTILADO (BHA)

Tomar 1/3 de la solución reservada preparada en el análisis del ácido nordihidroguayarético para las pruebas de BHA y BHT. Evaporar esta solución a sequedad en un recipiente pe--

queño, usando calentamiento suave. Agregar 2.5 ml. de alcohol - para disolver el residuo y diluir con 2.5 ml. de agua. Agitar y agregar 1 ml. de ácido diazobenceno sulfónico e inmediatamente agregar 1 ml. de la solución de NaOH 1N y agitar.

Si la solución se vuelve roja púrpura entonces esta presente el BHA.

HIDROXITOLUENO BUTILADO (BHT)

Las 2/3 partes de éter que sobraron del análisis del BHA; ponerlo en una columna, eluya con 150 ml. de éter y colecte el eluato a un recipiente de 200 ml. ; evapore a sequedad. Agregar 2.5 ml. de alcohol, agite y diluya con 2.5 ml. de agua. Agregar 2.5 ml. de una solución de dianisidina. Agregar 0.8 ml. de una solución de NaNO_2 al 0.3% , mezclar y dejar reposar durante - 5 minutos. Después pasarlo a un separador pequeño; agregar 0.5 ml. de CHCl_3 agitar fuertemente 30 segundos y reposar.

Si el CHCl_3 se vuelve de rosa a rojo, el BHT está presente.

ACIDO CITRICO

Preparación de la muestra

a) Jugos : mezclar toda la muestra perfectamente y filtre en un papel filtro. Para jugos de frutas cítricas extraerlo por -- aparatos mecánicos y filtre.

b) Jelas y jarabes : mezcle toda la muestra perfectamen

te. Pese 300 g. de la muestra y viértala en un recipiente de 2 litros y disuélvase con agua caliente en baño de vapor, si es necesario caliente un poco para reducir la inversión de la sucrosa. Enfríe y diluya a un volumen, mezcle y use alicuotas para variar determinaciones. Si hay materia insoluble mezcle y filtre antes de tomar la alicuota.

c) Frutas secas, frutas frescas, conservas y mermeladas: tomar la muestra y mezclarla rápido para evitar pérdidas de humedad. Pesar 300 g. de la fruta fresca o su equivalente para frutas secas, mermeladas y conservas, ponerlas en un frasco de 1.5 a 2 litros, agregar 800 ml. de agua, ponerlas a hervir durante 1 hora. Pasarlo a otro recipiente, enfriarlo, diluir a un volumen y filtrar. A la fruta sin endulzar, agregar por cada 150 g. de fruta, 150 g. de azúcar y 800 ml. de agua, tomar alicuotas.

Colocar en un recipiente una cantidad perfectamente medida de la muestra preparada en los insisos a, b y c, con una acidez titulada con 3 ml. de ácido nítrico 1N. Calentar a 50°C, diluir casi al borde del erlenmeyer de 250 ml. con alcohol, enfriar a temperatura ambiente. Mezclar y filtrar sobre algodón colector más de 220 ml. de filtrado. Determinar la titulación de 10 ml. de filtrado alcalino en términos de los mililitros de NaOH 0.1N usando fenolftaleína.

Pipetear 200 ml. de la solución alcalina en un recipiente de 400 ml., agregar 1 ml. de NaOH 1N y ponerlo a baño de vapor durante 30 minutos. Enfríar la mezcla a temperatura ambiente, -

agregar 5 ml. de HOAc 1N, y enjuague con alcohol. Agregar 0.6 g. de polvo fino de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$. (la cantidad de 0.6 g. esta derivado de 0.03 (200/10) y que expresa los gramos de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ requeridos para formar sales de plomo en solución de 200 ml. - La cantidad indicada es mayor que la necesaria por el factor - 1.5 y es generalmente buena). Agitar vigorosamente durante 5 - minutos, agregar una gota de la solución de $\text{pb}(\text{OAc})_2$, si el - precipitado se forma dentro del primer minuto agregar más -- $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ y centrifugar. Dispersar completamente la sal de plomo agregando porciones de alcohol al 80% y agitar.

Agregar un volumen de alcohol al 80%, mezclar, centrifugar; descartar el líquido y repetir el lavado con alcohol al 80%, - dispersar las sales de plomo en 50 ml. de agua y saturar con - H_2S . Agitar durante 1 minuto y enjuagar, diluir a un volumen y filtrar.

Para la determinación, evapore a 200 ml. de la solución - preparada a 20 ml. ajustar con agua a un peso neto de 40 g. -- agregar 2 g. de KBr y 5 ml. de H_2SO_4 y si es necesario caliente a 50°C , dejar reposar durante 5 minutos, agregar con una pipeta 20 ml. de la solución de KMnO_4 agitar después de cada -- adición, permita que permanezca sin hacerse turbia durante 5 - minutos, enfriar a 15°C , agregar lentamente una solución de -- FeSO_4 con una agitación constante. Agitar durante 1 minuto y seguir agregando la solución de FeSO_4 hasta que el MnO_2 se - disuelva, agregar un poco de exceso. Agregar 20 g. de Na_2SO_4 - anhidro con agitación para asegurar la solubilidad (si el ---

Na_2SO_4 permanece sin diluir, hay que repetir la determinación). Enfriar a 15°C y agitar durante 15 minutos, inmediatamente, mientras, está frío, colecte el precipitado de pentabromoacetona en un goch con adbesto y lavar el precipitado residual del vaso con una porción del filtrso. Lavar el precipitado con 50 ml. de agua fría y dejarlo en succión por varios minutos. Secar durante toda la noche en un desecador y pesarlo, poner la muestra en un recipiente plano hasta que la pérdida de peso no exceda de unas pocas desimas de miligramo, haciendo el primer pesado después de 20 minutos.

Quitar el pentabromo de la muestra con alcohol seguido de éter llenando el crisol tres veces con cada solvente. Secar el crisol durante 10 minutos a 100°C , enfriar en un desecador y pesar. La diferencia entre los dos pesos es igual al peso del pentabromoacetona. Calcular los gramos de ácido cítrico anhidrido por la siguiente fórmula:

$$X = 0.424P$$

Donde:

X = gramos de ácido cítrico en la alicuota

P = gramos de pentabromoacetona

0.424 = factor teórico para convertir pentabromoacetona a ácido cítrico anhidro

La muestra tomada de ácido cítrico anhidrido para análisis es igual a $X/0.64$

ACIDO ASCORBICO

El ácido ascórbico reduce el indicador de oxido-reducción 2,6-dicloro indofenol, para hacer la solución incolora. En el punto final, el exceso da una coloración rosa en solución ácida. La vitamina se extrae y titula en presencia de la solución de HPC_3 - HOAc ó HPC_3 - HOAc - H_2SO_4 para mantener la acidez - apropiada para la reacción y para evitar la autoxidación del ácido ascórbico a un pH alto.

Pruebas preliminares para cantidades apreciables de sustancias básicas: Poner una muestra representativa y agregar 25 ml. de la solución de HPC_3 - HOAc, pruebe el pH (si el pH es mayor de 1.2 indica cantidades apreciables de sustancias básicas).

Para preparaciones líquidas diluya una muestra representativa con solución de HPC_3 - HOAc .

Para materiales secos conteniendo cantidades no apreciables de sustancias básicas: pulverice la muestra suavemente, agregue solución de HPC_3 - HOAc , titule hasta que la muestra este en suspensión, diluya con la solución de HPC_3 - HOAc a un volumen medido; designe a este volumen como V ml. (use 10 ml. de solución por gramo de muestra seca). La solución final puede contener de 10 a 100 mg. de ácido ascórbico por 100 ml.

Para materiales secos conteniendo cantidades apreciables de sustancias básicas: pulverice la muestra suavemente, agregue la solución de HPC_3 - HOAc - H_2SO_4 para ajustar el pH, titule hasta que la muestra este en suspensión. Diluya con la solución de HPC_3 - HOAc hasta un volumen medido . Designe a este volumen

como V ml. (use 10 ml. de solución por gramo de muestra seca). La solución final contendrá de 10 a 100 mg. de ácido ascórbico por 100 ml.

Para materiales líquidos: tome una cantidad de muestra conteniendo 100 mg. de ácido ascórbico. Si cantidades apreciables de sustancias básicas están presentes ajustar el pH a 1.2 con la solución de HPO_3 - HOAc - H_2SO_4 . Diluir a un volumen con la solución de HPO_3 - HOAc, llámese a este volumen como V ml.

Para jugos de frutas y vegetales: tomar una cantidad de jugo y agregar un volumen igual de la solución de HPO_3 - HOAc. Designe el volumen total como V ml., mezcle y filtre.

Determinación: Titule 3 alícuotas de la muestra conteniendo cada una 2 mg. de ácido ascórbico y haga determinaciones en blanco para correcciones de titulaciones. Si contiene 2 mg. de ácido ascórbico la muestra con una alícuota menor de 7 ml., agregar solución de HPO_3 - HOAc para dar 7 ml. para la titulación.

$$\text{mg. ó ml. de ácido ascórbico} = (X-B) \times (F/E) \times (V/Y)$$

Donde:

X = ml. promedios de la muestra titulada

B = ml. promedio para la titulación en blanco

F = mg. de ácido ascórbico equivalente a 1 ml. de la solución estándar de indofenol

E = gramos ó ml. de ensayo

V = Vol. inicial de la solución de ensayo

Y = vol. de la muestra alícuota titulada.

ACIDO FOSFORICO

Determinación de ácido fosfórico como pirofosfato de magnesio.

La solución no muy diluida (0.5 g. de la sustancia en 20 ml.) se trata con ácido clorhídrico diluido con 10 ml. de solución saturada de cloruro de amonio y con un exceso de mezcla de magneciana, preparada como se indica después. La solución se calienta casi a la ebullición y se va adicionando gota a gota y agitando, solución de hidróxido de amonio al 2%, hasta que se produzca un precipitado cristalino; si el precipitado es amorfo (aspecto lechoso de la solución) se redisuelve en ácido clorhídrico diluido y se repite la precipitación.

Una vez obtenido el precipitado se deja enfriar, se adiciona al líquido 1/5 de su volumen de amoniaco al 10% y se filtra después de diez minutos. Sólo en el caso de que la cantidad de precipitado sea muy pequeña se dejara reposar en las condiciones citadas durante dos horas. El precipitado así se filtra, siguiendo las mismas lineamientos dados al respecto en la determinación gravimétrica del magnesio.

$$\text{Factor} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{MgP}_2\text{O}_7} = 0.6378$$

Nota: la mezcla magneciana, reactivo empleado en la precipitación del ácido fosfórico como fosfato de amonio y magnesio, se prepara disolviendo 50 g. de cloruro de magnesio cristalizado y 105 g. de cloruro de amonio en agua ligeramente acidulada con

ácido clorhídrico y llevando el volumen de la solución a 1 litro.

La solución no debe contener otros metales que no sean alcalinos .



M E R C A D O E N M E X I C O

MERCADO EN MEXICO

La industria alimentaria es considerada una de las más importantes de todas las actividades manufactureras del país, -- con un valor global de la producción cercana a los 3,0 mil millones de pesos.

Dentro de esta industria destaca por su importancia la de los alimentos preparados, que consta de 135 plantas y proporciona empleos a más de 22,230 personas. Durante 1977, hubo sustanciales aumentos en la producción de casi todas las líneas de alimentos enlatados, sobresaliendo productos tales como: salchichas, jugos de fruta, chiles, fresas congeladas, alimentos grasosos y atún.

Por lo que toca a la demanda en 1977, la industria de alimentos preparados registró un aumento en las ventas de casi 16%, comparado con el crecimiento de aproximadamente 14% de un año antes.

La industria de procesamiento de aceites comestibles que comprende alrededor de 70 empresas alcanzó durante 1977 una producción de 650.0 mil toneladas. Esta industria tuvo que reducir sustancialmente sus reservas en virtud de la creciente demanda interna observada durante el año, a la vez que se vio presionada por las notables alzas en los precios de las semillas de oleaginosas y antioxidantes.

En este capítulo veremos todo lo relacionado a la importación y producción de los antioxidantes más usados en la industria alimentaria.

Esta investigación económica fue realizada con datos obte-

nidos en la Secretaría de Industria y Comercio por medio del -
Instituto Mexicano de Comercio Exterior.

I M P O R T A C I O N

a) Tocoferoles

	Kg. legales	Valor en pesos
1971	458	92,577
1972	66	34,975
1973	1633	367,128
1974	1335	370,508
1975	73	36,038

b) Guayacol

	Kg. legales	Valor en pesos
1971	2374	94,758
1972	3922	169,827
1973	4292	239,063
1974	5462	290,149
1975	2442	175,644

c) Acido galico

	Kg. legales	valor en pesos
1971	734	38536
1972	15	275
1973	2018	106,094
1974	1025	61,875
1975	9980	642,719

d) Galato de propilo

	Kg. legales	Valor en pesos
1971	3026	291,393
1972	3774	346,200
1973	10029	406,811
1974	14295	685,715
1975	7279	612,633

e) Hidroxianisol butilado BHA

	Kg. legales	Valor en pesos
1971	6821	830,177
1972	7986	898,791
1973	9947	1,034,515
1974	10037	1,286,360
1975	3547	501,665

f) Acido ascórbico

	Kg. legales	Valor en pesos
1971	168490	6,753,520
1972	221851	12,101,775
1973	152590	8,945,785
1974	238158	17,858,658
1975	209803	21,670,163

g) Acido Nordihidroguayarático

Este ácido solamente se importó en 1971, 7 kg. legales con un valor en pesos de 3,173; y en 1973 solamente se importó 2 Kg. legales con un valor en pesos de 11,094. En los siguientes años no se siguió importando.

Los datos de 1976 a la fecha aún no hay datos totales anuales.

PROYECCION DE CONSUMO

Para hacer la proyección de consumo se hará desde 1971 hasta 1975 tomando como base las importaciones, por que la mayoría de los antioxidantes se importan.

Se empleó el método de los mínimos cuadrados para determinar la tendencia que representa el consumo de antioxidantes en años -

pasados y proyectar la demanda hacia el futuro. La proyección se hizo para 1980.

La ecuación base para este método es:

$$\text{Ln } Y = a + bx \quad \dots\dots\dots (1)$$

en donde;

Y = toneladas legales

x = los años

a y b = constantes de proporcionalidad

$$\text{Ln } Y = aN + b x \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$x \text{Ln} Y = a x + b x^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

substituyendo (2) en (3) y despejando a tenemos

$$a = \frac{(\sum \text{Ln} Y) (\sum x^2) - (\sum x) (\sum x \text{Ln} Y)}{N \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad \dots\dots(4)$$

$$b = \frac{N \sum x \text{Ln} Y - (\sum x) (\sum \text{Ln} Y)}{N \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad \dots\dots (5)$$

a) Tocoferoles

año	producción (Y) Ton.	Ln. Y	x ²	xLn Y
11	458	6.13	121	67.32
12	66	4.19	144	50.16
13	1633	7.39	169	96.07
14	1335	7.19	196	100.66
15	73	4.29	225	64.35
65	3565	29.19	855	378.56

sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones (4) y (5) tenemos

$$a = \frac{29.19 (855) - 65 (378.56)}{4275 - 4225} = 7.021$$

$$b = \frac{5 (378.56) - 65 (29.19)}{4275 - 4225} = -0.091$$

sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tenemos:

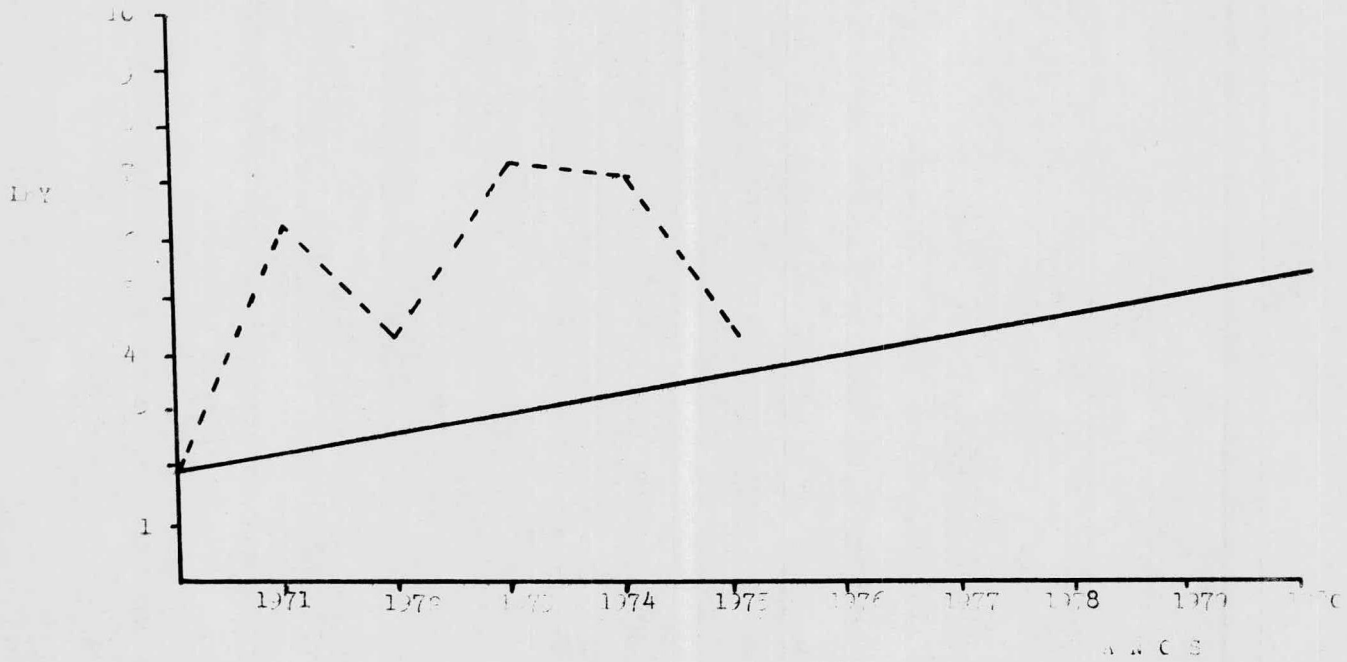
$$\ln Y = 7.021 - 0.091 x$$

$$\ln Y = 5.20$$

$$Y = 181 \text{ kilogramos}$$

Ver gráfica VII . 1

Por lo tanto el consumo esperado de tocoferoles para 1980 será de 181 kilogramos.



PROYECCION DE LA DEMANDA DE FOSFOROS EN MEXICO

GRAFICA VII . 1

b) Acido gálico

año	producción (Y) Kg.	Ln Y	χ^2	X Ln Y
11	734	6.59	121	72.58
12	15	2.70	144	32.49
13	2018	7.60	169	98.93
14	1025	6.93	196	97.05
15	9980	9.20	225	138.12
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
65	13772	33.02	855	439.17

sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones (4)
y (5) tenemos:

$$a = \frac{33.02 (855) - 65 (439.17)}{4275 - 4225} = -5.68$$

$$b = \frac{5 (438.71) - 65 (33.02)}{4275 - 4225} = .95$$

sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1)

tenemos :

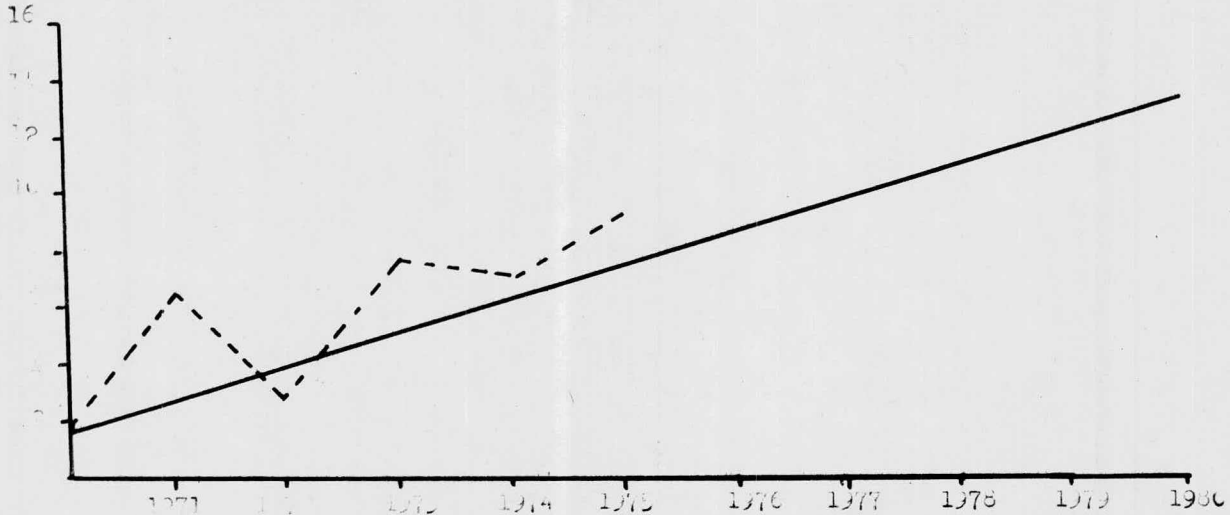
$$\text{Ln } Y = -5.68 + .95x$$

$$\text{Ln } Y = 13.32$$

$$Y = 609,260 \text{ Kilogramos}$$

Ver gráfica VII . 2

Por lo tanto el consumo esperado de ácido gálico para 1980, será de 609,260 Kilogramos.



PROYECCION DE LA DEMANDA DE ACIDO GALICO EN MEXICO

GRAFICA VII . 2

c) Galato de propilo

año	Producción (Y) kg.	Ln Y	\bar{x}^2	x Ln Y
11	3026	8.02	121	88.22
12	3774	8.24	144	98.88
13	10029	9.21	169	119.73
14	14295	9.57	196	133.98
15	7279	8.89	225	133.35
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
65	38403	43.93	855	574.16

Sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones (4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{43.93 (855) - 65 (574)}{4275 - 4225} = 4.79$$

$$b = \frac{5 (574.16) - 65 (43.93)}{4275 - 4225} = 0.30$$

Sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tenemos:

$$\ln Y = 4.79 + 0.30x$$

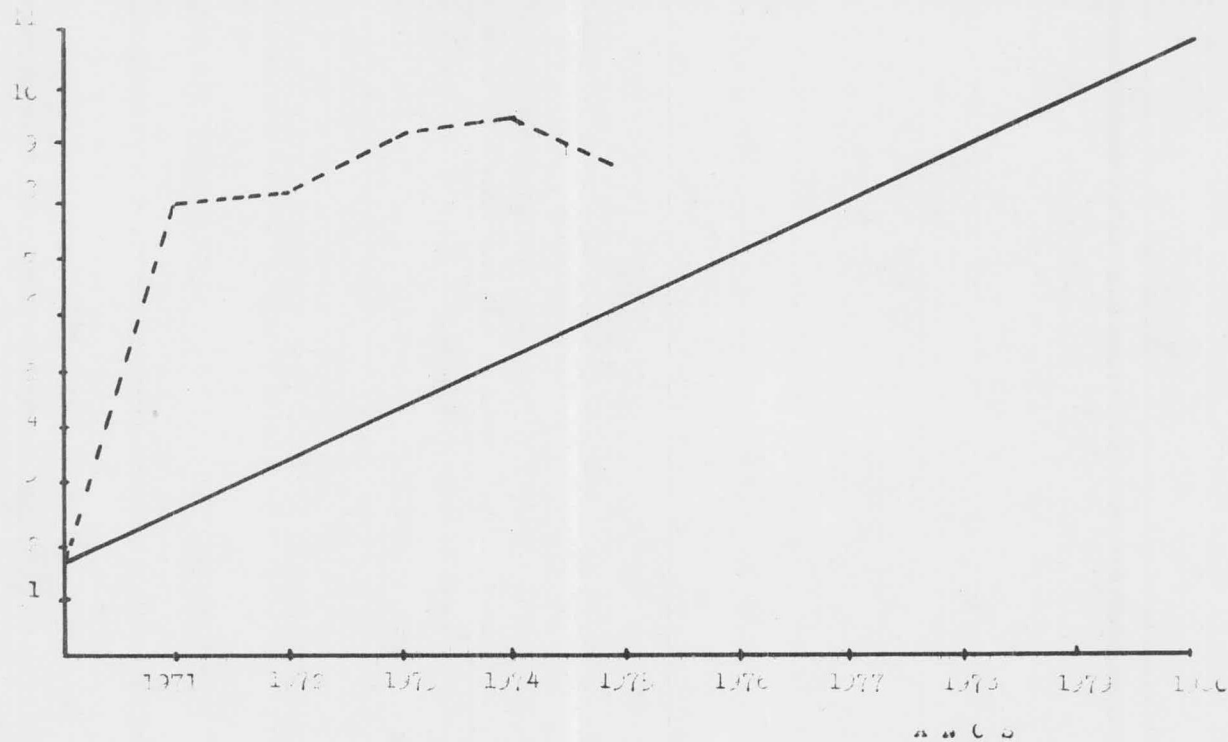
$$\ln Y = 10.79$$

$$Y = 48,533 \text{ kilogramos}$$

Ver gráfica VII . 3

Por lo tanto el consumo esperado de galato de propilo para 1980 sera de 48,533 kilogramos.

LBY



PROYECCION DE LA DEMANDA DE CREDITO DE PROPIO EN MEXICO

GRAFICA VII . 3

d) Guayaquil

año	Producción (Y) Kg.	Ln Y	x ²	x Ln Y
11	2574	7.77	121	85.49
12	3922	8.27	144	99.29
13	4292	8.36	169	108.73
14	5462	8.60	196	120.47
15	2442	7.80	225	117.00
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
65	18492	40.80	855	530.98

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuaciones
(4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{480 (855) - 65 (530.98)}{4275 - 4225} = 7.65$$

$$b = \frac{5 (530.98) - 65 (40.80)}{4275 - 4225} = 0.058$$

Sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tenemos:

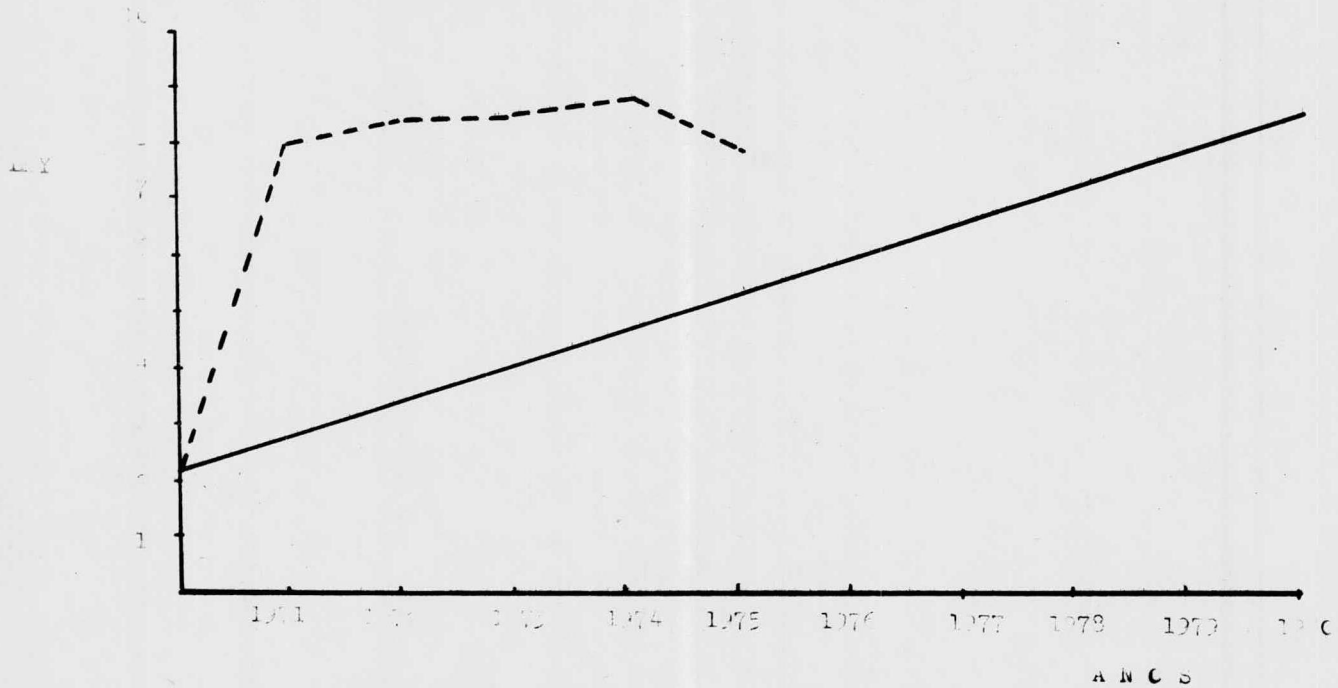
$$\ln Y = 7.65 + 0.058x$$

$$\ln Y = 8.81$$

$$Y = 6700.00 \text{ Kilogramos}$$

Ver gráfica VII . 4

Entonces el consumo esperado de guayacol para 1980 será de **6700.00** kilogramos.



PROYECCION DE LA DEMANDA DE GUYACOL EN MEXICO

GRAFICA VII . 4

e) Hidroxianisol butilado

año	Producción (Y) kg.	Ln Y	x ²	xLnY
11	6821	8.83	121	97.13
12	7986	8.99	144	107.88
13	9947	9.20	169	119.60
14	10037	9.21	196	128.94
15	3547	8.17	225	122.55
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
65	38338	44.40	855	576.10

Sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones

(4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{44.40 (855) - 65 (576.10)}{4275 - 4225} = 10.31$$

$$b = \frac{5 (576.10) - 65 (44.40)}{4275 - 4225} = -0.24$$

Sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1)
tenemos :

$$\text{LnY} = 10.31 - 0.24x$$

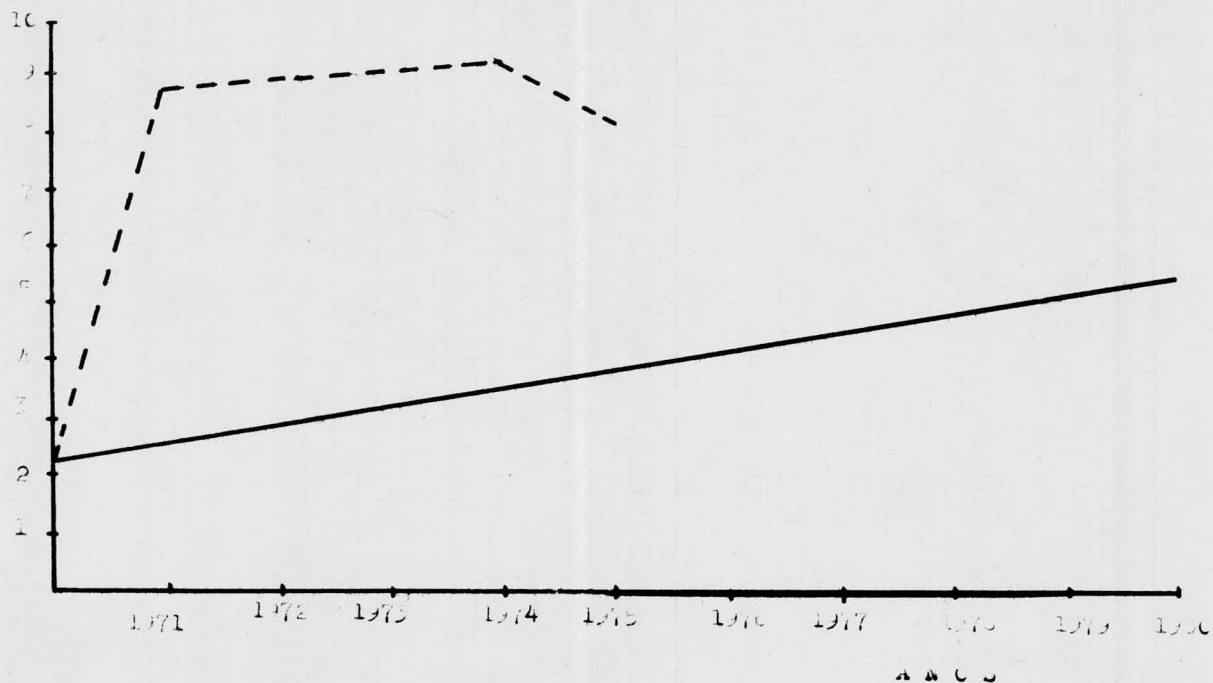
$$\text{LnY} = 5.51$$

$$Y = 247.15 \text{ Kilogramos}$$

Ver gráfica VII . 5

Por consiguiente el consumo **esperado** para 1980 será de
247.15 kilogramos.

LIV



PROYECCION DE LA DEMANDA DE HIDROCLORURO DE SODIO EN MEXICO

GRAFICA VII. 5

f) Acido ascorbico

Año	Producción (Y) Kg.	LnY	x ²	xLnY
11	168490	12.03	121	132.33
12	221851	12.30	144	147.60
13	152990	11.94	169	155.22
14	238158	12.38	196	173.32
15	209803	12.25	225	792.22
65	991292	60.90	855	792.22

Sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones (4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{60.90 (855) - 65 (792.22)}{4275 - 4225} = 11.50$$

$$b = \frac{5(792.22) - 65 (60.90)}{4275 - 4225} = 0.052$$

Sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tenemos:

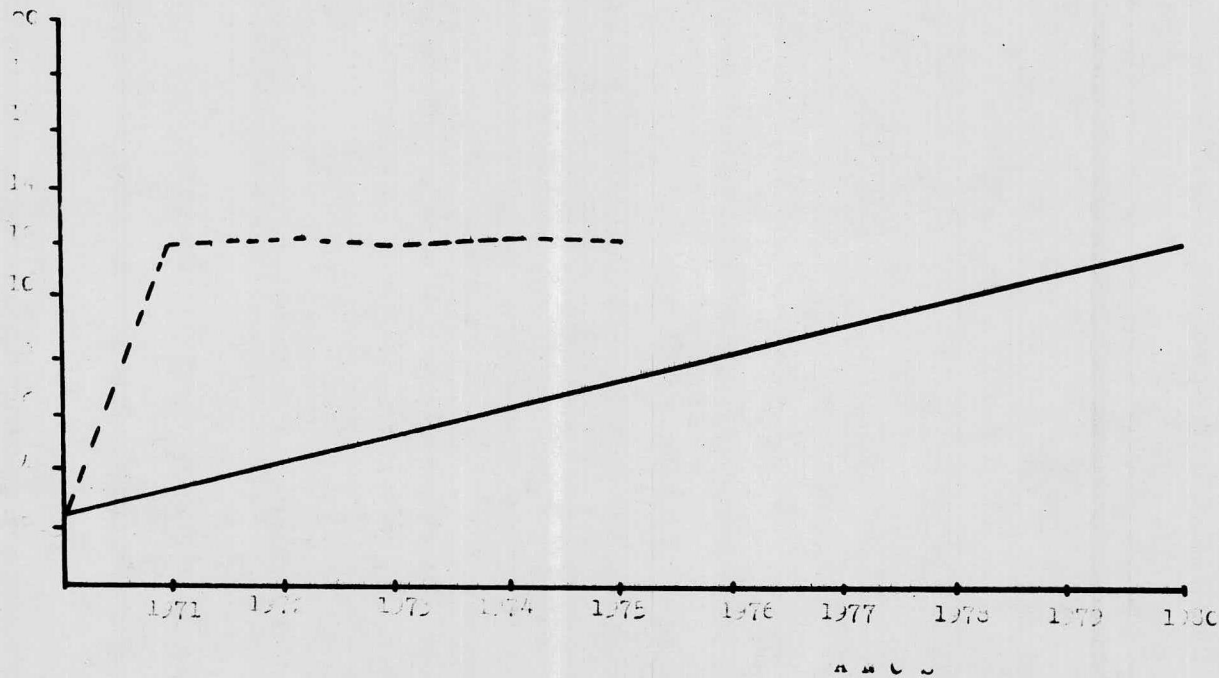
$$\text{LnY} = 11.50 + 0.052x$$

$$\text{LnY} = 12.50$$

Y - 290,686 Kilogramos

Ver grafica VII . 6

Por consiguiente el consumo esperado de acido ascorbico para 1980 será de 290,686 Kilogramos.



PROYECCION DE LA DEMANDA DE ACIDO SULFURICO EN MEXICO

GRAFICA VII . 6

PRODUCCION NACIONAL

Entre los principales antioxidantes que se producen en México están el hidroxitolueno butilado (BHT), ácido fosfórico y ácido cítrico; este último por ser un producto que se usa mucho en bebidas refrescantes no se verá su producción ni su proyección para 1980.

Las producciones totales de BHT y ácido fosfórico son las siguientes:

HIDROXITOLUENO BUTILADO (Ton.)

1974	1,122
1975	1,022
1976	973

ACIDO FOSFORICO (Ton.)

1974	431,074
1975	453,890
1976	425,702

Ya que estos antioxidantes además de producirse, se importan y se exportan; se calculará el consumo aparente de ellos:

$$\text{Consumo aparente} = \text{Producción nacional} + \text{importación} - \text{exportación}$$

Hidroxitolueno Butilado (BHT)

	Producción	Importación	Exportación	Consumo aparente
1974	1,122	19	352	789
1975	1,022	120.6	47	1,095.6
1976	973	26.2	96.6	92.6

Acido Fosfórico

	Producción	Importación	Exportación	Consumo aparente
1974	431,074	48.1	161,298	269,777
1975	453,890	-----	137,906	315,984
1976	425,702	34.7	100,900	324,836.7

Proyección de consumo

Para estos antioxidantes también se hará una proyección de consumo para 1980. Se empleará también el método de los mini-

mos cuadrados descrito anteriormente.

Hidroxitolueno Butilado

Año	Producción Y (Ton.)	Ln Y	x ²	xLnY
14	1,122	7.02	196	98.28
15	1,022	6.93	225	103.95
16	973	6.88	256	110.00
45	3,117	20.83	677	312.31

sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones

(4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{20.03 (677) - 45 (312.31)}{2031 - 2025} = 8.15$$

$$b = \frac{3 (312.31) - 45 (20.83)}{2031 - 2025} = -0.07$$

sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tene-

mos:

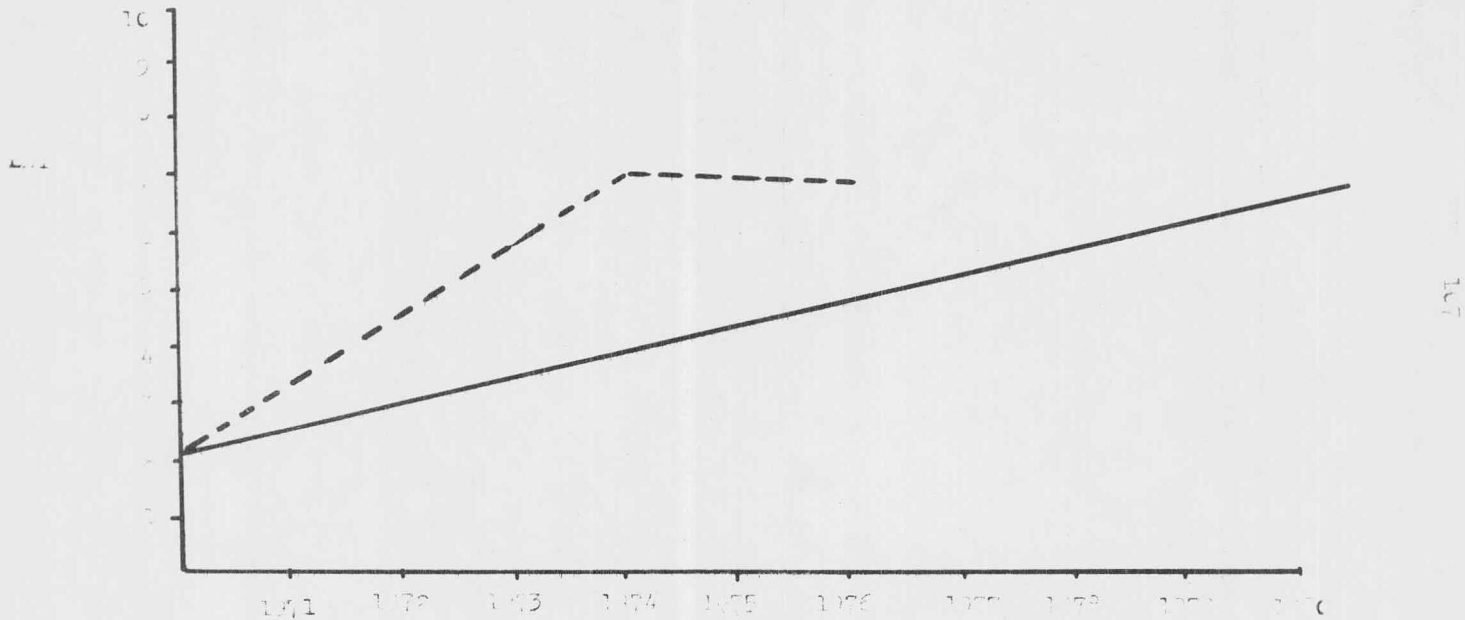
$$\text{LnY} = 8.15 - 0.07x$$

$$\text{LnY} = 6.75$$

$$Y = 865.06 \text{ Ton.}$$

Ver gráfica VII . 7

Entonces el consumo esperado de Hidroxitolueno butilado para 1960 será de 865.06 toneladas.



PROYECCIÓN DE LA DEMANDA DE INGENIERÍA AGRÍCOLA EN MÉXICO

GRAFICA VII. 7

Acido Fosfórico

año	Producción Y (Ton.)	LnY	x ²	xLnY
14	431,074	12.97	196	181.58
15	453,890	13.03	225	195.38
16	425,702	12.96	256	207.38
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
45	1310,666	38.96	677	584.34

Sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones (4) y (5) tenemos:

$$a = \frac{38.96 (677) - 45 (584.34)}{2031 - 2025} = 13.44$$

$$b = \frac{3 (584.34) - 45 (38.96)}{2031 - 2025} = -0.6$$

Sustituyendo los valores de a y b en la ecuación (1) tenemos:

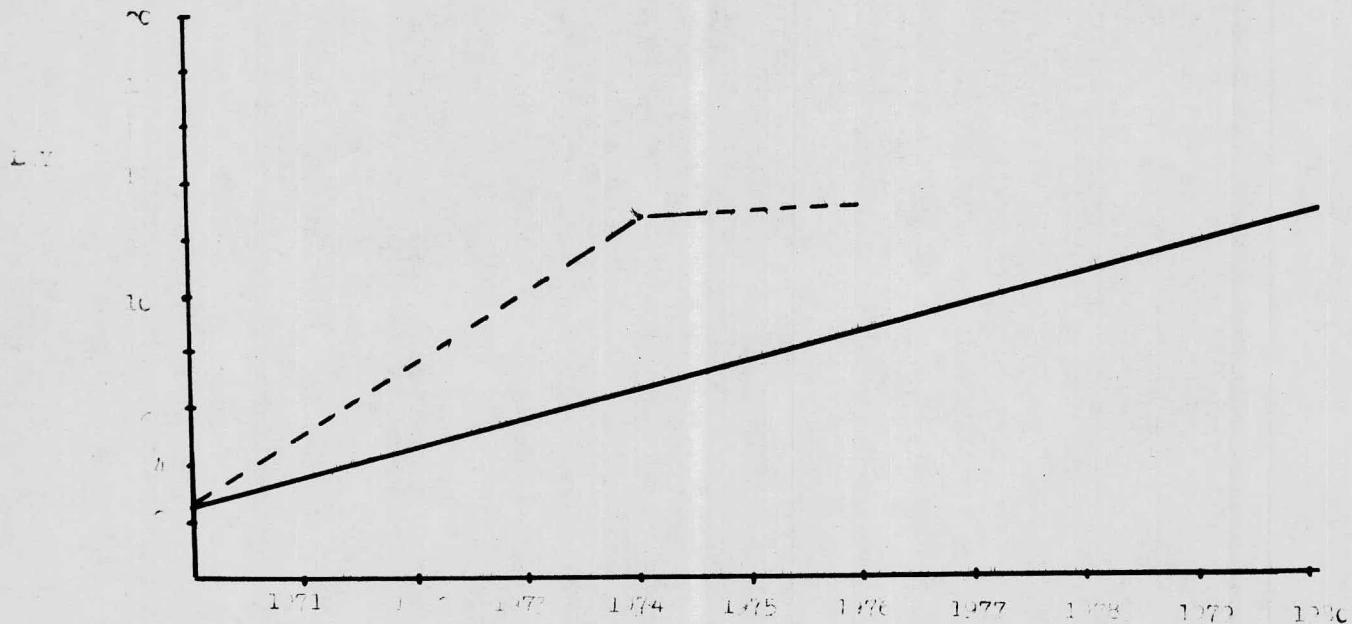
$$\text{LnY} = 13.44 - 0.6x$$

LnY = 12.04

Y = 377,000 Toneladas.

Ver gráfica VII . 8

Por consiguiente el consumo esperado de ácido fosfórico para 1980 será de 377,000 toneladas.



PROYECCION DE LA DEMANDA DE ACIDO FOSFORICO EN MEXICO

GRAFICA VII . 8

TIC

Tomando en cuenta que los aceites y grasas son los que más necesitan de antioxidantes; comparamos el consumo de estos en aceites y grasas, tomando en cuenta la producción nacional y la importación.

Las producciones de aceites y grasas son las siguientes :

	1974	1975	1976	1977	
aceites	255,000	270,000	285,000	300,000	Ton.
Manteca	280,000	297,500	315,000	350,000	Ton.

Se utiliza el 0.01% de antioxidantes; por consiguiente - el consumo de antioxidantes en las grasas y aceites será :

	1974	1975	1976	1977	
Acetites	28.5	27	28.5	30	Ton.
Manteca	28.0	29.75	31.5	35	Ton.
Total	56.5	56.75	60.0	65	Ton.

Considerando que los antioxidantes más usados para aceites y mantecas son el BHT, BHA y Galatos, tenemos que sumando la importación más la producción de ellos para 1974 y 1975 - será de :

1974	1974	
1,147.36	1,042.80	Toneladas

Esto indica que la producción e importación de antioxidantes es suficiente ya que para 1974 dió un total de 1,147.36 toneladas y se requieren para aceites y grasas 50.5 toneladas - y para 1975 hay un total de 1042.80 toneladas y solamente se requieren 56.75 toneladas.

Pero hay que tomar en cuenta que la mayoría de los alimentos necesitan de antioxidantes. Los calculos se hicieron para aceites y grasas por que como se dijo antes son los que más necesitan de estos.

Para 1976 y 1977 no se hicieron calculos por que aún no hay datos totales de importación.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Teniendo presente el mecanismo de oxidación se pueden tomar algunas precauciones para evitar la deterioración oxidativa de las grasas y materias grasosas; es deseable tener almacenajes fríos, ya que el calor, la luz, trazas de metales, etc. - pueden iniciar una oxidación. También es aconsejable usar ácido cítrico para remover o inactivar las trazas de metales. Estas son las precauciones generales, faltando considerar el -- uso de antioxidantes, pero hay que tomar en cuenta que la adición de antioxidantes es efectiva solamente cuando se agrega -- antes que la oxidación se presente.

Hay muchos métodos para medir el grado de oxidación, pero el más usado es el de Wheecer, ya que los reactivos que se utilizan son fáciles de encontrar en el mercado y el valor peróxido obtenido es aceptable.

Para que el proceso de oxidación se acelere es conveniente usar un método de la prueba de almacenaje acelerado, por ser la más sencilla y se puede hacer en un laboratorio pequeño. En este método la aceleración de oxidación depende de la temperatura y del área de superficie.

Es conveniente usar mezclas de varios antioxidantes ya -- que ejercen un efecto sinergista, para aceites y grasas se -- sugiere usar una mezcla de BHT, BHA, Galatos y un agente se--

cuestrante como el ácido cítrico. Se aconseja usar una concentración de 0.01% ya sea para un solo antioxidante o una mezcla.

Se escogieron los métodos más sencillos para analizar los antioxidantes, pero se recomienda la cromatografía por ser un método más seguro y además da un mínimo de error.

La demanda de la industria alimentaria para 1977 registro un aumento del 16% comparado con el crecimiento de aproximadamente 14% de un año antes; esto indica que la industria alimentaria es considerada una de las más importantes, con un valor de producción cercano a los 3.0 mil millones de pesos.

En esta industria sobresalen la de los alimentos preparados que constan de 135 plantas y proporcionan empleos a más de 22,230 personas, aunque ultimamente se han tenido alzas considerables.

Lo que se refiere al procesamiento de aceites comestibles se tiene un promedio de 70 empresas y en 1977 alcanzó una producción de aproximadamente 650 mil toneladas, por ser estos alimentos los que necesitan más antioxidantes se tiene un consumo de 50.5 toneladas para 1974, 56.75 toneladas para 1975, 60 toneladas para 1976 y 65 toneladas para 1977.

Entre los antioxidantes que más se importan son el ácido ascórbico, galato de propilo e hidroxianisol butilado con un --

costo total de 74,004,161 pesos.

Las proyecciones de consumo de los antioxidantes calculadas para 1980 es suficiente dado que la demanda que existe en los años anteriores es inferior.

Entre los antioxidantes producidos en México se tiene un consumo aparente total de 1977.20 toneladas para Hidroxianisobutilado y 910,597.70 toneladas para el ácido fosfórico.

La producción e importación de antioxidantes es suficiente, pues se hicieron calculos para aceites y grasas y se pudo observar que se ocupa un 4.40% de la producción e ~~importación~~ ~~total~~. No fue posible hacer calculos totales de consumo para todos los productos alimenticios por no encontrarse suficientes datos para cada producto.

Debido a la crisis inflacionaria internacional y a las recientes devaluaciones del peso mexicano, los estudios economicos se hacen rápidamente obsoletos, por lo que las variaciones en los precios, tanto de importación como de producción pueden variar mucho para 1980.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anuario de la Industria Química Mexicana en 1976,
Asociación Nacional de la Industria Química, México, -
D.F., 139 (1977).
- 2.- Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Esta-
dos Unidos Mexicanos, Secretaría de Industria y Co-
mercio, Dirección General de Estadística, México, --
D.F., (1970 - 1977).
- 3.- Bargalló, Modesto, Tratado de Química Inorgánica Funda-
mental y Sistemática, Porrúa S.A., México, 618 - 620
(1972).
- 4.- Berger, G. Kurt, Chem. Ind. (London), 5, 194 - 199, -
(1975)
- 5.- Braverman, J.B.S., Introducción a la Bioquímica de los
Alimentos, Omega, España, 268 - 273, (1967)
- 6.- Chuang, J.L and Harris, D.N., J. Am. Oil Chem. Soc.,
12, 51, (1974)
- 7.- Coy, W. Waller and Cle Gisvold, J. of Am. Pharm. Assoc.,
34, 78, (1945)
- 8.- Directorio de Fuentes de Información y Estadística -
sobre Mercado en México, Asociación Nacional de la -
Industria Química, 2a. Edición, México, D.F. (1976)
- 9.- Esselen, W.B., Powers, J.J and Woodward, R., Ind. Eng.-
Chem., 37, 295, (1945)
- 10.- Furia, E. Thomas, Handbook of Food Additives, 2a. Edi-
tion, 185 - 223, (1962).

- 11.- Gessner, G. Hawley, Diccionario de Química y Productos Químicos, Omega S.A., España, 83.- 625, (1975).
- 12.- Goodwin, R.W.L., Symposium on Chemical Additives in Food, Churchill, London, 63 - 81 (1967).
- 13.- Guía de la Industria Química, 15a. edición, Cosmos, México (1972).
- 14.- Guía de los Mercados de México, 5a. Edición, Marinka - Olizar, México, D.F., 157 - 158, (1974 - 1975).
- 15.- Heilbrom, S. Ian, Dictionary of Organic Compounds, - Eyre and Spottiswoode Publishers Ltd., London, 3066 - 3067, (1965)
- 16.- Horwitz, William, Official Methods of Analysis of the - Association of Official Analytical Chemists, Published by the Association of Official Analytical Chemists, - Twelfth Edition, Washington, D.C., 348 - 350, 402 - 403, 695, 829 - 835, 931 - 932, (1975).
- 17.- Johnson, J.S., Antioxidants- Synthesis and Application, Chemical Technology Review No. 44, Noyes Data Corporation, 294 - 308, (1975).
- 18.- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, A Division of John Wiley, Inc. New-York, London, (1963).
- 19.- Klaus, H., International Flavours and Food Additives, - 7, 165 - 172, (1976).
- 20.- Lieberman, S.V., Mueller, G. and Stiller, E.T., J. Am. - Chem. Soc., 69, 1540, (1947).

- 21.- Lin, S. James and Harold S. Cleott, J. Agric. Food Chem.,
23, 798 - 800, (1975)
- 22.- Lundberg, W.C., Autoxidation and Antioxidants, Interscience Publishers, New York, Vol. II, 477 - 540, (1962)
- 23.- Morris, B. Jacobs, The Chemistry and Technology of Food-
and Food Products, Interscience Publishers, New York,
Vol. III, 1962 - 1971, (1951)
- 24.- Crozco, Fernando, Análisis Químico Cuantitativo, Porrúa
S.A., México, 128, (1975)
- 25.- Prescott, Samuel., Industrial Microbiology, Mc. Graw -
Hill, New York, 533 - 572, (1959).
- 26.- Sexto Informe del Comité Mixto FAC/CMS de Expertos en -
Aditivos Alimentarios, Evaluación de la Toxicidad de
Diversos Antimicrobianos y Antioxidantes, México, -
(1962).
- 27.- Stecher, G. Paul, The Merck Index, Eighth Edition, Merck
y Co., New York, 111, 179, 267, 480, 508, 747, 956, -
1055, 1114, (1968).
- 28.- Thorpe, S. Edward, Enciclopedia de Química Industrial,
New York, Vol. IV, 129-130, vol. VI, 42 - 43, (1974).
- 29.- Ullman Fritz, Enciclopedia de Química Industrial, 2a. -
Edición, Gustavo Gili S.A., España, Vol. XIV, 905 - 906,
(1955).
- 30.- Underkofler, L.A., Industrial Fermentation, Chemical Pu-
blishing Co. Inc., New York, Vol. II, 203, (1954).

- 31.- Webb, F.C., *Ingenieria Biocuinica*, Acribia, España, - -
708 - 709, (1967).
- 32.- Winifred, M. Cort, John W. Scott and Harley J.H., *Food -
Technology*, 29 (11), 46, 48 - 50, (1975).
- 33.- Wlodzimierz, Daniewski, Wladyslaw Korzeniowski and Barba-
ra Korzeniowski, *Fluszcze i Srodki Piorace*, 7 (6), - -
338 - 342, (1963).
- 34 .- Zdenko, Jarolim y Guirao Eduardo, *Afinidad*, 32 (328),
670 - 674, (1975).



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79