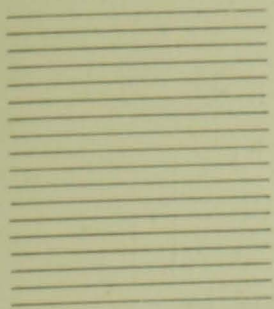


76.5

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS



“EL INDICE DE  
PEROXIDO EN  
LA MANTECA  
DE CERDO”



TESIS

que para su examen profesional de  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
presenta la alumna  
CRISEIDA DE LA ROCHA ENCALADA

MEXICO, D. F.  
1943



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

A MI PADRE

Al Maestro ALBERTO PASQUEL

A MIS MAESTROS

# SUMARIO

## CAPITULO I

Preparación de la manteca de cerdo .....	9
Fusión seca .....	9
Fusión húmeda .....	10
Preparación en México, de la manteca de cerdo...	10
Diversas clases de manteca .....	11

## CAPITULO II

Composición de la manteca de cerdo .....	13
--	----

## CAPITULO III

Alteraciones que pueden presentarse en las grasas .....	17
Acción de la temperatura .....	18
Acción de la luz .....	18
Acción del aire .....	19
Acción de la humedad .....	19
Enzimas .....	20
Diversas clases de alteraciones .....	20
Acidificación .....	21
Alteración sebosa .....	21
Enranciamiento aldehídico .....	21
Enranciamiento cetónico .....	21
Cuerpos que se forman en la autoxidación de las grasas .....	21
Proceso o mecanismo de la reacción .....	22
Período de inducción .....	25
Causas que influyen en la duración del periodo de inducción .....	25
Período de absorción activa de oxígeno .....	26
Olor y sabor .....	26
Variación de los índices .....	27
Demostración y dosificación de los productos solu- bles de la oxidación y de los arrastrables por el vapor de agua .....	27

Demostración y dosificación de los peróxidos . . . .	27
Dosificación del oxígeno . . . . .	29
Investigación y dosificación de aldehidos . . . . .	29
Importancia que reviste la autoxidación de las grasas . . . . .	31

#### CAPITULO IV

Enranciamiento experimental . . . . .	33
Preparación de la manteca de cerdo . . . . .	34
Enranciamiento experimental . . . . .	34
Técnicas seguidas para la determinación del índice de peróxido, acidez, índice de yodo y reacciones de Kreis y de Vintilescu y Popescu . . . . .	35
Muestras de manteca . . . . .	37 a 47

#### RAZONAMIENTOS

1. Representación gráfica de los resultados obtenidos como tipos . . . . .	49
2. Temperatura usada en el enranciamiento experimental.	56
3. Volumen de aire seco que burbujea durante un tiempo fijo, en un peso determinado de la manteca fundida.	56
4. Estudio de la manteca de cerdo, fresca y pura . . . . .	56
5. Acidez . . . . .	57
6. Índice de yodo . . . . .	57
7. Reacciones de Kreis y de Vintilescu y Popescu . . . . .	57
8. Bosquejo de la influencia de los antioxidenos, en los procesos anteriores . . . . .	57
OBSERVACIONES FINALES . . . . .	58
CONCLUSIONES . . . . .	59
BIBLIOGRAFIA . . . . .	60

---

## I.—PREPARACION DE LA MANTECA DE CERDO

En algunas naciones, como en Estados Unidos, la manteca se clasifica según la región del cerdo de que procede; pero en la industria de nuestro país, solamente hay una clase que está formada de la grasa fundida que se recoge, sin distinción, de todos los tejidos adiposos de los cerdos sacrificados. Cuando la manteca se prepara en el hogar, se parte del «unto» (grasa interna), del cual se obtiene un producto más blanco y de mejor calidad.

En la industria de la manteca, los tejidos grasos se separan de todas las partes del animal, después del degüello, se escogen y se secan en locales aereados. El trabajo de separación debe ser cuidadoso para que la grasa quede libre de tejido celular, tomándose la precaución de que todas las piezas de hierro que puedan estar en contacto con la grasa, sean estañadas. La limpieza de la materia prima se realiza en el tejido adiposo bruto, separando a mano los tendones y los pedazos de carne. La sangre se elimina por medio de lavados que se hacen en tambores rotatorios donde el agua avanza en sentido contrario al del material.

La manteca puede extraerse por fusión o prensado, pero en cualquier caso se rasgan las células triturando la materia en bruto, para la obtención completa de la grasa.

El método de fusión es el generalmente adoptado en el país, pudiendo hacerse en seco o húmedo. La fusión en seco es la que se hace a fuego directo o con aire caliente; y la húmeda, la que se efectúa con agua o vapor de agua.

*Fusión Seca.*—La fusión seca a fuego directo, es el procedimiento más antiguo que sólo se aplica en la actualidad cuando se trabaja en pequeña escala. Para esto se usa una caldera de cobre o de hierro que se protege con mampostería, o bien se coloca en un horno, asimismo de hierro. La gordura, finamente dividida, se calienta hasta que expulsa toda el agua, procurando mover-

la de continuo con batidores o agitadores, para que no se sobrecaliente al ponerse en contacto con las paredes de la caldera. Durante el proceso, se van sacando los chicharrones con una espumadera. En el caldeo a fuego directo, se aprovecha muy bien el combustible, pero el rendimiento es imperfecto y la manteca obtenida no es muy apreciable ya que no se puede evitar que se quemé. Hay, además, desarrollo de olores molestos.

*Fusión Húmeda.*—En la fusión húmeda, el agua o el vapor necesarios para conseguir la elevación de la temperatura al punto requerido, se pone en contacto directo con la materia prima. El rendimiento aumenta porque se desaloja toda la grasa contenida en las células.

La extracción de la manteca en pequeña escala, se hace en el hogar, en los pequeños comercios y también en los mataderos. En gran escala, se usa el sistema de fusión y clarificación en calderas de dobles paredes.

*Preparación en México de la Manteca de Cerdo.*—En muchas partes del país, la matanza del cerdo se hace a domicilio sin preparación adecuada del local, pero en la capital y en muchas poblaciones donde la acción de las autoridades sanitarias es más estricta, el sacrificio se lleva a cabo en locales adecuados que se llaman rastros u obradores. En éstos, el piso es de cemento y está inclinado de manera que la sangre y el agua puedan correr con facilidad. Del techo penden garfios de hierro para colgar los trozos de carne y alrededor hay llaves de agua que ministran el líquido en abundancia. En un perol de cobre o de hierro, que hay sobre un hogar generalmente alimentado con leña y provisto de chimenea para el escape del humo, se pone agua a calentar. Cuando ésta se halla a temperatura próxima a la ebullición, se procede al sacrificio del animal acostándolo de lado sobre el piso de cemento, donde varios hombres lo sostienen de las patas, mientras otro le introduce rápidamente un cuchillo en el corazón. La sangre que brota de la herida se recoge en un recipiente, y ya que se ha desangrado el animal se le introduce en el perol de agua caliente. Cuando por su corpulencia no cabe el cerdo, se mete primero la parte correspondiente a la cabeza y luego el resto del cuerpo, haciendo esta maniobra durante el tiempo suficiente para que se reblandezca la superficie cerdosa. En seguida se pela con raspadores y cuchillos bien filosos, a modo de quedar todo lo más limpio posible, lavando con suficiente agua fría. Hecho esto, se cortan la cabeza y las patas, tras de lo cual se abre al animal por el vientre a partir del lado opuesto a la cabeza. El operador extrae entonces las vísceras valiéndose de su cuchillo; se lava el interior del cerdo; se quita toda la parte que forman el espínazo

que, con las dos porciones restantes, se cuelgan separadamente en los garfios.

Para obtener la grasa, se procede a destazar la carne echándola dentro de un cazo de hierro o de cobre; se le pone un poco de agua para que no se queme y se mueve de vez en cuando con un agitador. El combustible empleado es la leña y la fusión se hace al aire libre. Ya fundida la grasa se vacía en charolas de hierro de 2 x 1 metros, para que se enfríe, dejándola ahí toda la noche. Por último, se envasa en recipientes de hoja de lata para entregarse al mercado.

Además de esta manteca, se expende otra que proviene de la fabricación de chicharrones y de las llamadas «carnitas», la cual presenta un color muy oscuro por lo mucho que suele quemarse.

*Diversas clases de manteca.*—En tanto que en Europa se envía la manteca de cerdo al mercado sin otro nombre especial que el de la región de su origen, en Norteamérica se clasifica de acuerdo con el modo de obtenerla y de la porción del cerdo de la cual procede.

Las principales clases americanas son las siguientes:

*Manteca neutra de cerdo núm. 1.*— Se obtiene del tejido graso de las paredes abdominales, entrañas y redecilla, por fusión húmeda.

*Manteca neutra de cerdo núm. 2.*— Se obtiene de la misma manera, pero la grasa procede de la espalda del cerdo.

*Grasa de tocino.*—Se obtiene de las mismas partes que las mantecas neutras de cerdo números 1 y 2, por medio de fusión seca a vapor indirecto, en pequeños calderos abiertos, de doble fondo.

*Manteca al vapor.*—Se obtiene de todas las partes del tejido graso y de los residuos en la preparación de la manteca neutra de cerdo. Se utiliza un aparato bajo presión, con vapor directo.

Los caracteres varían según la región del cuerpo a que pertenece el tejido celular; los tejidos grasos del vientre son los más ricos en grasa, y los de la espalda y el pecho más pobres y más acuosos que los primeros.

La mejor manteca neutra es la obtenida por fusión a calentamiento moderado, con vapor indirecto, de los tejidos del vientre, redecilla y entrañas. La grasa procedente de todos los demás tejidos grasos y de los residuos de la primera clase, forman la clase inferior. Todavía es de menor valor la manteca que procede de la grasa adherida a los intestinos.

La manteca de cerdo es blanca, blanda y extensible, teniendo olor y sabor débiles particulares. La manteca al vapor tiene casi siempre un matiz verdoso, gris o amarillento.



En general, la manteca puede tomar sabores y olores desagradables a causa de ciertos forrajes con que se alimenta el cerdo. La manteca pura es, por lo general, muy estable, a diferencia de la neutra, que lo es menos, debido a que la temperatura no basta para destruir los gérmenes nocivos, además de que aceleran su descomposición los restos de los tejidos o las grandes cantidades de agua que contienen.

Para falsificar la manteca de cerdo, cuando no se trata de manteca artificial, se le agregan aceites, grasas y otras materias como son:

*Grasas de animales:*—Sebo de buey, sebo prensado, sebo de carnero.

*Grasas vegetales:*—Aceite de algodón, estearina, aceite de coco, aceite de nuez de palma, de cacahuate, de ajonjolí, etc. También se agregan simultáneamente grasas animales y vegetales, agua, productos conservadores (sal y salitre), sustancias colorantes, fécula, sustancias minerales, etc.

---

## II.—COMPOSICION DE LA MANTECA DE CERDO

La manteca de cerdo es una grasa comestible perteneciente al muy importante grupo de glicéridos, los cuales resultan de la esterificación de ácidos grasos con la glicerina.

Esta última es un alcohol trivalente cuya fórmula es  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Contiene tres grupos alcohólicos (dos primarios y uno secundario), capaces de reaccionar con los ácidos grasos. Según el número de oxhidrilos esterificados, se obtienen monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos. En las grasas nos encontramos triglicéridos que pueden ser simples o mixtos, según que los oxhidrilos estén esterificados con el mismo ácido o con ácidos distintos.

Todas las grasas contienen ácidos libres en mayor o menor proporción que proceden exclusivamente de la saponificación (hidrólisis), efectuada por la presencia de pequeñas cantidades de agua en la grasa y de la acción de las enzimas hidrolizantes que siempre contienen. Su consistencia a la temperatura ordinaria, es diferente. Cuando son líquidos reciben el nombre de *aceites*, y si se presentan sólidos o pastosos, se llaman *grasas*. Estas diferencias físicas provienen del contenido de ácidos grasos no saturados. Mientras mayor sea su proporción en la molécula, menor es el punto de fusión de la grasa.

La manteca de cerdo es una mezcla de glicéridos toda vez que por hidrólisis da glicerina y ácidos grasos diferentes. Los ácidos grasos que contiene, son saturados y no saturados. Entre los saturados: el esteárico ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), el palmítico ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) y el mirístico ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ); los no saturados son: el oléico, con una doble ligadura ( $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_7.\text{CH}=\text{CH}.(\text{CH}_2)_7.\text{COOH}$ ), y el linoléico con dos ligaduras dobles:  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_4.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7.\text{COOH}$ . Desde luego, los ácidos saturados más importantes son: el esteárico, que da a la manteca consistencia sólida, y el palmítico, que se encuentra en

mayor proporción. De los ácidos no saturados el de mayor importancia es el oléico.

La proporción de los ácidos mencionados es variable en la manteca, por lo cual no tiene esta grasa una fórmula química definida sino que representa más bien una especie natural que varía dentro de límites estrechos, según el clima en que vive el cerdo, la raza a que pertenece, la edad y el alimento que ingiere. Por tales razones, sus constantes físicas y químicas tienen cierto límite de variabilidad.

Para poder diferenciar las grasas sería preciso hacer un estudio químico cuantitativo muy laborioso, por lo cual se recurre en la práctica a la determinación de las constantes físicas y químicas, que son peculiares para cada grasa. Entre las constantes físicas se consideran la densidad, el punto de solidificación, el punto de fusión y su índice de refracción; y entre las químicas están principalmente los índices de iodo, de acidez, saponificación, de Henner y de Reichert.

En la manteca de cerdo, los valores de sus principales constantes físicas y químicas, son como sigue:

Densidad a 100°	0.860 a 0.864
Densidad a 15°	0.936 a 0.938
Punto de solidificación	23° a 30° C.
Punto de fusión	30° a 30° C.
Índice de refracción a 60°	1.439
Índice de saponificación	195 a 197
Índice de iodo	50 a 70
Índice de Henner	95 a 98
Acidez	0.20%

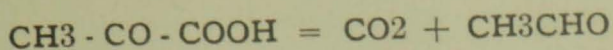
Además de la glicerina y de los ácidos grasos mencionados, se encuentran en la manteca cantidades muy reducidas de fosfolípidos, de vitaminas liposolubles, como la A, E y D, y la colesterolina. Esta última constituye la materia insaponificable de la manteca, y se encuentra en la proporción 0.2% en bruto. Para el organismo es de gran importancia el contenido de estas substancias en la grasa, porque no sólo es constituyente del tejido adiposo, sino que entra en la formación de otros tejidos.

La formación de la manteca en el organismo del cerdo es semejante a la formación de la grasa en todos los animales superiores, es decir, se inicia a partir del metabolismo de los glúcidos, lípidos y prótidos. Esta grasa la almacena el organismo animal en gran cantidad en tres lugares principalmente: tejido conjuntivo subcutáneo, cavidad abdominal y tejido conjuntivo intermuscular.

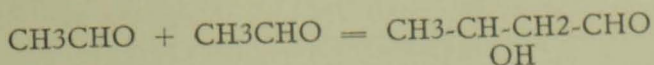
Que la grasa del organismo tiene origen glucídico es indudable, ya que las mejores dietas de engorde en animales y en seres humanos son las ricas en glúcidos y pobres en lípidos.

Los constituyentes que necesitan la manteca para su formación son la glicerina y los ácidos grasos.

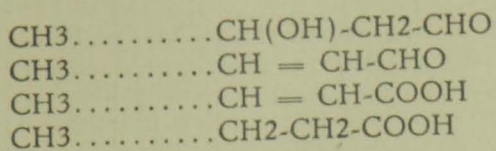
Por intermedio del ácido pirúvico producido en el metabolismo de los glúcidos pueden originarse ácidos grasos a partir de aquéllos. Sobre el ácido pirúvico actúa la carboxilasa descarboxilándolo y originando aldehído acético: -



dos moléculas del acetaldehído aldolizarianse para dar lugar a un compuesto en C4:



Por diversas adiciones de acetaldehído se originan compuestos en C16 y en C18, a partir de éstos por desaturación, oxidación y reducción se originan ácidos grasos naturales necesarios para la síntesis de los glicéridos.



La glicerina, formada en el metabolismo glucídico, esterificaría sus oxidrilos con los ácidos grasos así formados originándose glicéridos.

Puede tomar origen la grasa animal de los lípidos alimenticios, cuando el organismo no puede quemarlos completamente, depositándose el exceso como grasa de reserva.

Los prótidos indirectamente, por intermedio de los glúcidos que los aminoácidos glucoformadores son capaces de producir, se transforman en grasa. El ácido glutámico, la arginina, la glicocola, y otros aminoácidos son considerados como glucoformadores porque pueden transformarse en glucosa. Hay, sin embargo, algunos aminoácidos que directamente dan productos del metabolismo de los ácidos grasos, sin que sea necesario el paso por glucosa.



---

### III.—ALTERACIONES QUE PUEDEN PRESENTARSE EN LAS GRASAS

Las grasas y los aceites comestibles se consideran alterados cuando sus propiedades se modifican y son diferentes a los de la misma especie, frescos o naturales, perceptibles para los sentidos del gusto y del olfato, lo cual los hace impropios en sus aplicaciones en la bromatología, y en la industria poco apreciables.

Tratando de grasas o aceites, la expresión «rancio» se aplica a una alteración especial que se manifiesta por sabores y olores particulares que pueden proceder de la actividad vital de algunos microorganismos o ser causados por agentes fisico-químicos.

Por lo regular, es durante el almacenamiento de las grasas y de los aceites, cuando ocurren determinados procesos químicos que producen, en tales productos, profundas alteraciones. En dichos procesos se elaboran o se liberan substancias que se aprecian por su acción sobre los nervios olfativos y gustativos, pues dan lugar a olores y sabores diferentes a los que tienen las grasas normales. Este fenómeno denota que la grasa se ha «echado a perder», esto es, que está «rancia».

La amplitud que puede tener el «enranciamiento» de los productos a que se contrae esta disertación, depende en mucho de las apreciaciones propias del investigador desde el punto de vista cualitativo. Para mayor claridad en la idea puede notarse, por ejemplo, que el sabor que producen los ácidos inferiores del sebo de carnero, es repugnante para la generalidad de los occidentales, mientras que en el Oriente es altamente apreciado. A mayor abundamiento, se observa que en muchas partes no se rechazan las grasas o aceites algo rancios, en tanto que no se aceptan cuando son inodoros y, por consecuencia, insípidos.

Desde hace unos 150 años que se ha venido investigando la alteración que sufren las grasas, sin que hasta la fecha se haya

logrado resolver el problema de un modo completamente satisfactorio. En 1795, Scherer habló de la autoxidación que sufren las grasas diciendo que una grasa que se abandona, se apodera del oxígeno y cambia su sabor, se «enrancia». Esta opinión no fué entonces tomada en cuenta.

Charlot afirmaba, a su vez, que el enranciamiento era un proceso hidrolítico de algún glicerido, lo cual se demostraba confirmando el aumento de acidez en las grasas rancias. Berthelot aceptó de pronto este punto de vista, pero después de profundas investigaciones, encontró que la hidrólisis de los glicéridos no demuestra enranciamiento, sino que éste es consecuencia de ácidos grasos puestos en libertad.

Estudios posteriores han venido a confirmar la opinión de Scherer, pues se ha comprobado que el enranciamiento es un proceso de autoxidación de las grasas, en el que juega el oxígeno un papel principal. Esta oxidación coincide con el desdoblamiento de los glicéridos.

Duclaux, en 1806, fué el primero en señalar que la oxidación se efectuaba muy despacio en la obscuridad, más aprisa en la luz difusa y muchísimo más en la solar. Estos estudios dieron a la luz el papel de catalizador en la reacción. Wagner, Ostermann y Walker creyeron que una grasa podía enranciarse si se colocaba, con ausencia de aire, bajo la influencia de la luz; pero sus experimentos fracasaron en este sentido.

Según los conocimientos actuales, los factores que pueden participar en la autoxidación de las grasas, son: temperatura elevada, luz, aire, humedad, enzimas y microorganismos.

*Acción de la Temperatura.*— La temperatura elevada favorece todos los procesos químicos, pero por sí sola no tiene ninguna influencia en la alteración de las grasas. Esto se observa fácilmente cuando se pone una grasa al fuego directo: se calentará demasiado hasta quemarse y consumirse, pero no pierde sus propiedades características para convertirse en «rancia».

*Acción de la Luz.*— Hasta ahora no se ha investigado con amplitud la acción que ejerce la luz sobre las grasas, en ausencia de aire y de humedad. Sin embargo, hay que recordar que la oxidación tiene lugar continuamente en las grasas y aceites, pero que esta acción es menos rápida cuando se excluye la luz que cuando no se excluye. Además, el proceso de oxidación, en presencia de la luz, es acompañado de olor y sabor rancios, lo que quiere decir, que éstos proceden de algún compuesto que se forma en presencia de la luz.

En recientes investigaciones hechas en los Estados Unidos, se demostró que la luz verde limitada a 4900 ó 5600 Armstrong, re-

tarda la aparición del enranciamiento, y también que la ausencia de luz no produce caracteres organolépticos de enranciamiento, aunque se tenga un alto valor de peróxidos.

*Acción del aire.*—Al estudiar la acción del aire sobre las grasas, es preciso distinguir entre la influencia de la atmósfera ordinaria en que está incluida la acción del oxígeno, de la humedad y de la luz (difusa o solar directa) y la del aire seco privado de luz y de humedad.

La acción de la atmósfera sobre las materias grasas varía mucho según la composición de los glicéridos que las constituyen. Puede decirse, como regla general, que mientras más grande es la proporción de ácidos grasos no saturados presentes en la materia grasa, mayor es su poder absorbente de oxígeno. La transformación química es más potente en los aceites secantes que en las demás grasas, y va siendo menos pronunciada a medida que disminuye su poder de absorción para el yodo, pasando así de los aceites secantes a los semisecantes, de éstos a los no secantes y, por último, a las grasas sólidas.

Bajo la acción del aire, los aceites secantes empiezan por espesarse y forman luego, en la superficie, una capa elástica. Si ésta es lo suficientemente delgada y se extiende sobre madera o vidrio, el aceite acaba por convertirse en una substancia transparente, amarillenta, flexible, que es insoluble en agua o en alcohol, y parcialmente en éter. Los aceites no secantes sufren apenas una ligera modificación por la sola acción del aire. Esta se intensifica sobre las materias grasas dividiéndolas finamente y extendiéndolas sobre planchas metálicas. Tal circunstancia se utiliza en los análisis para determinar la facultad de absorción del oxígeno en las grasas.

El aire seco no ejerce acción sobre las materias grasas, a la temperatura ordinaria, por lo cual se mantienen prácticamente sin alteración durante algún tiempo, pero siempre que se conserven al abrigo de la luz y de la humedad.

*Acción de la humedad.*—La humedad está siempre presente en la atmósfera, siendo su acción muy compleja. Para comprenderla es necesario considerar antes la acción del agua sobre las materias grasas.

Como es muy difícil almacenar o guardar una materia grasa privándola de humedad, ésta ejercerá siempre una acción, aunque sea muy ligera, sobre la grasa, poniendo en libertad pequeñas cantidades de ácidos grasos libres, pero sin que llegue a manifestarse el enranciamiento.

A una temperatura inferior a 150°, el agua no ataca las materias grasas, pero si se eleva a 200°, los glicéridos acaban por des-



componerse (hidrolizarse), en sus principios inmediatos: la glicerina y los ácidos grasos, con absorción de los elementos del agua. Si la acción de ésta se auxilia por medio de catalizadores, se puede efectuar la hidrólisis a más bajas temperaturas. Así por ejemplo, con ayuda del ácido sulfúrico concentrado, se puede llevar a cabo la reacción a 120°, y si se emplea HCl concentrado, es posible reducirla a 100°. Todavía puede bajarse más la temperatura empleando bases enérgicas en solución alcohólica, y hasta hidrolizar las grasas a la temperatura ordinaria, si se les mezclan ciertos fermentos naturales como la lipasa o la esteapsina.

*Enzimas.*—Las enzimas capaces de hidrolizar las grasas, se encuentran, al parecer, en la mayoría de las semillas oleaginosas, si no en todas, y representan un papel importante en la utilización de la materia de reserva de las grasas almacenadas en ellas.

Durante la germinación tiene lugar una hidrólisis que pone en libertad ácidos libres; por esto es muy probable que la presencia de pequeñas cantidades de ácidos grasos que se encuentran siempre en las materias oleaginosas de procedencia vegetal, aun muy recientes, se deba a una ligera acción de los citados fermentos.

Puede admitirse razonablemente que en las materias grasas de procedencia animal, existen fermentos de acción semejante a la catalasa, en mayor o menor proporción, según el cuidado con que las grasas hayan sido extraídas de los tejidos.

Aceptando como un hecho la presencia de enzimas hidrolizantes en las materias grasas que no han sido calentadas a la temperatura necesaria para que se paralice la acción enzimática, se pueden comprender los cambios que sufren dichas grasas al quedar expuestas a la acción del aire atmosférico, y a los cuales se designa con el nombre de «enranciamiento».

*Diversas clases de alteraciones.*—Con relación a las grasas y a los aceites, el término «enranciamiento» comprende dos cambios distintos, a saber:

1º La hidrólisis de los glicéridos con liberación de ácidos grasos, y.

2º La oxidación de los aceites y grasas que contienen ácidos no saturados, de cuyo proceso resultan aldehídos, cetonas y ácidos que tienen un P.M. más bajo que el ácido natural presente.

En el proceso de la hidrólisis hay siempre un aumento en la acidez titulable. La presencia de huellas de lipasa u otro enzima, provoca y acelera este tipo de alteración.

Según Schmalfluss se pueden distinguir cuatro clases de alteraciones en las grasas: acidificación, alteración sebosa, enranciamiento aldehídico y enranciamiento cetónico.

**Acidificación.**—Esta se presenta espontáneamente, o por la acción de los microorganismos; y también por la acción del tiempo, de la luz, del calor, del agua y del oxígeno.

En presencia del agua, el proceso se manifiesta por hidrólisis de los glicéridos, poniendo en libertad ácidos grasos y glicerina.

**Alteración sebosa.**—Esta se debe a la acción del agua, del oxígeno y de la luz, sobre la doble ligadura de los ácidos no saturados. Cuando se adiciona agua se originan oxiácidos libres, y si la adición es de oxígeno, se producen peróxidos. También puede suceder que los ácidos no saturados se polimericen en algunas de sus porciones y entonces aparecerán ácidos dibásicos.

**Enranciamiento aldehídico.**—Se caracteriza por la formación de aldehídos. La transformación aldehídica es consecuencia del desdoblamiento autoxidativo de las grasas. El ácido oléico, por ejemplo, forma el peróxido, y éste se transforma en aldehído que puede demostrarse como aldehído hepílico o aldehído epihidrínicó.

**Enranciamiento cetónico.**—Se caracteriza por la aparición de cetonas en la grasa. Aparece cuando hay acción de microorganismos como, por ejemplo, los hongos. Los ácidos grasos sufren la oxidación en *beta*, originando ácidos beta-cetónicos. Los hongos que por lo general atacan las grasas son de la clase *Aspergillus* y *Penicillium*. Se conocen las cetonas correspondientes a los ácidos caprónico, hepílico, caprílico, pelargónico, laúrico y mirístico; pero hasta ahora no se ha observado el proceso con los ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico y linoléinico. Las cetonas mencionadas son fácilmente reconocibles por su olor intenso.

**Cuerpos que se forman en la autoxidación de las grasas.**—Ya desde fines del siglo pasado eran conocidos algunos productos que se forman en la autoxidación de las grasas. Schaedler expresó que la glicerina y el ácido oléico en su desintegración oxidativa, daban lugar a la formación de ácidos volátiles y de sustancias aldehídicas.

Trabajando Scala con productos de aceite de oliva, demostró la presencia de ácidos: fórmico, acético, caprónico, caprílico, hepílico y pelargónico, así como de sus correspondientes aldehídos.

Finalmente, y de gran importancia, es la observación de peróxidos presentes en toda grasa que se ha enranciado espontáneamente en el aire. Sin embargo, se sabe muy poco acerca de la composición de estos peróxidos a causa del gran número de sustancias que se forman al mismo tiempo.

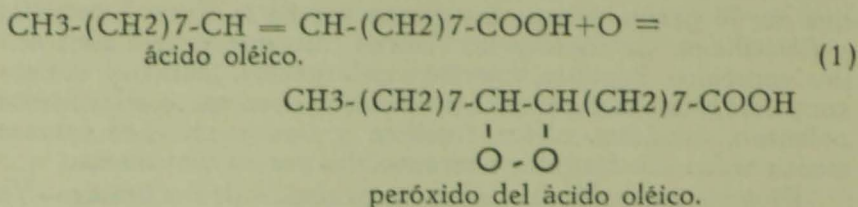
Se cree que a partir de los ácidos presentes originalmente en la grasa, se forman otros de peso molecular más bajo, a través de los aldehídos correspondientes. Entre los aldehídos que se forman

y luego dan origen a sus respectivos ácidos, tenemos formaldehído, aldehído caprílico, aldehído heptílico, aldehído nonílico y aldehído epihidrínico. Este último se investiga de modo especial.

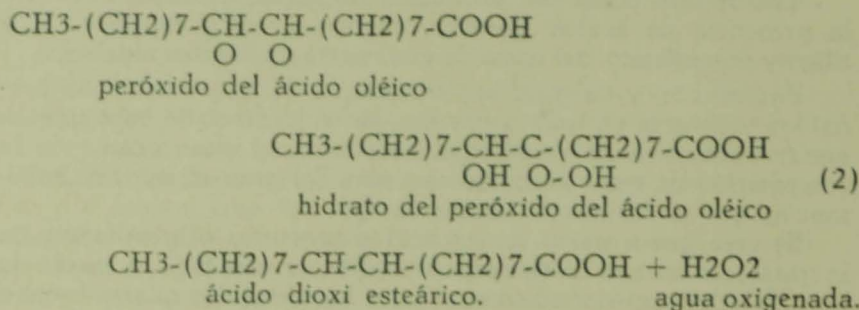
La glicerina y los cuerpos insaponificables no producen peróxidos; éstos son exclusivos de los ácidos grasos no saturados.

*Proceso o mecanismo de la reacción.*—Aunque no se tiene completa seguridad del mecanismo de la autoxidación de las grasas, se cree que el primer paso es la formación de peróxidos por adición del oxígeno a la doble ligadura de los ácidos no saturados. Los peróxidos pueden reaccionar después con el agua rompiendo la cadena y dando aldehídos, los que por autoxidación pasan a la categoría de ácidos con formación intermedia de perácidos. El mecanismo, más detalladamente y tomando como ejemplo el ácido oléico, es como sigue:

El primer paso es la autoxidación directa o sea la adición de oxígeno molecular a la doble ligadura, lo cual se verifica en varias etapas. Primero ocurre la absorción del oxígeno y luego la formación de lo que Standinger llama «molóxidos» u óxidos primarios que dan origen al verdadero peróxido. Como éste no es estable, cede fácilmente su oxígeno.

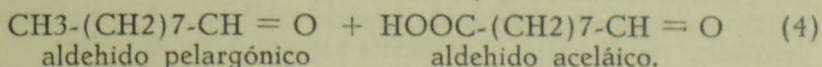
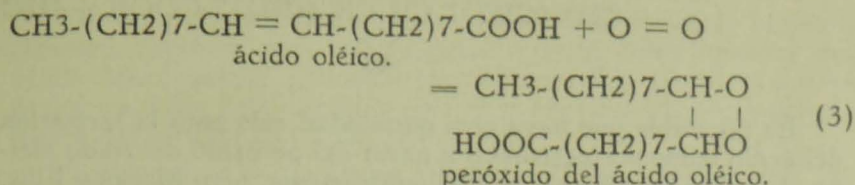


Así, por ejemplo, si se destila el aceite de oliva, fuertemente peroxidado, hasta que el destilado no dé reacción de peróxido, el residuo sigue teniendo carácter peroxidico. Se puede suponer que en el residuo se forman los compuestos siguientes:

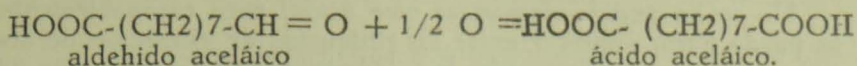
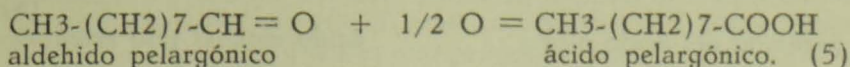


Al mismo tiempo que se forman los peróxidos, hay una considerable destrucción molecular que da lugar a la formación de productos secundarios, los que en conjunto dan a la grasa las cualidades fisiológicas de enranciamiento.

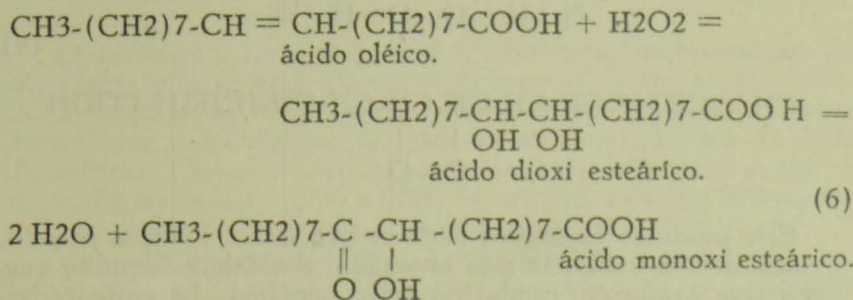
Por ejemplo, en el ácido oléico, los productos de desintegración del peróxido son: el aldehído pelargónico y el aceláico, los cuales pueden demostrarse así:



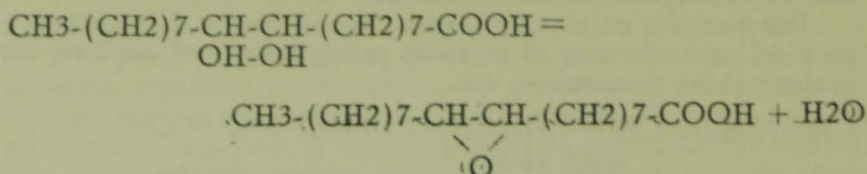
La gran reactividad del oxígeno hace posible más transformaciones. Estos aldehídos son fácilmente oxidados a sus correspondientes ácidos, lo que también se demuestra:



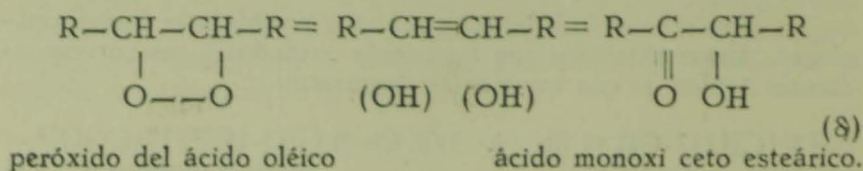
En la reacción (2) se dijo que los peróxidos, en presencia del agua, pueden dar lugar a la formación de oxiácidos. También se pueden formar estos últimos por la acción del agua oxigenada sobre el ácido oléico produciendo el ácido dioxiesteárico, el cual, por acción de más agua oxigenada, da lugar a la formación del monoxicetoesteárico por eliminación de una molécula de agua, y cuya presencia es probable en las grasas.



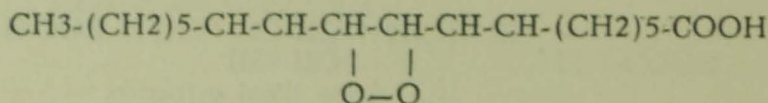
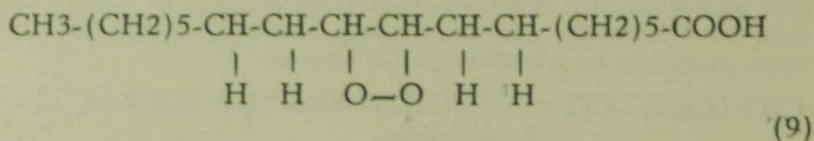
En cambio, la transformación del dioxo a monoxi, por eliminación de una molécula de agua sin intervención del agua oxigenada, es poco probable:



Es discutible que haya otra posibilidad más para la formación del ácido monoxicetoesteárico a partir del peróxido del ácido oléico. Fahrion consideró el asunto teóricamente, pero Marks y Ellis, llegaron a comprobar de modo experimental que el agrupamiento peroxidico puede sufrir el siguiente arreglo intramolecular:



No se ha podido demostrar este ácido, pero razonablemente se puede hacer aparecer entre los productos de alteración de las grasas puesto que, partiendo de la admisión de que en la serie de metilenos del ácido oléico, la fijación de átomos de hidrógeno es diferente entre sí, puede efectuarse una deshidratación eventual en presencia de algún catalizador, con lo cual se obtiene un perácido de un isómero del ácido oleosteárico.



Este producto hipotético daría origen en su primera porción, a causa de una oxidación más avanzada, al aldehído heptílico que, por nueva oxidación, produciría ácido heptílico. La parte carbo-

xílica originaria el aldehído pimélico que oxidado daría lugar al ácido pimélico. Por último, la porción media daría un compuesto inestable que, al desdoblarse, produciría agua anhídrido carbónico óxido de carbono, etc. Como se ve, este proceso interpreta la aparición de cuerpos de peso molecular bajo.

De este modo se aclara la formación de los diversos compuestos que aparecen en la oxidación espontánea de las grasas.

Teóricamente podría deducirse la formación del ácido butírico, caprónico, caprílico, etc., por emigración de la doble ligadura del ácido oléico, que se apoya en los carbonos 9 y 10, y forma los ácidos de doble ligadura en 8 y 9, 10 y 11, 12 y 13, por hidrogenación del mencionado ácido oléico.

El proceso de autooxidación catalítica de las grasas, puede dividirse en dos períodos: 1º el de inducción y 2º el de absorción activa de oxígeno. Por los conocimientos actuales se sabe que la reacción de absorción del oxígeno es autocatalizada, lenta al principio y aumentando en velocidad a medida que la reacción avanza.

*Período de inducción.*—Las grasas naturales expuestas a la oxidación espontánea del aire, tienen un período de inducción de duración variable, durante el cual se absorbe una pequeñísima cantidad de oxígeno. Pasado este período, la absorción se acelera, El enranciamiento comienza cuando termina el período de inducción.

La apreciación del oxígeno absorbido se lleva a cabo con aparatos gasométricos o manómetros, y por lo que toca al cuanteo de la oxidación, el mejor método es el químico, que se basa en la separación del iodo a partir del yoduro de potasio, y en la titulación del iodo libre proveniente de la oxidación del yoduro de potasio.

*Causas que influyen en la duración del período de inducción.*—Las causas que influyen en la duración del período de inducción, son la luz, el calor, la humedad, la presencia de ácidos grasos no saturados y la presencia de antioxidantes.

La oxidación, como se ha dicho, tiene lugar continuamente en las grasas y los aceites, pero este proceso es menos rápido cuando se evita la luz. Holm hace notar que ésta produce su mayor efecto cuando la longitud de onda es aproximadamente de 3600 Armstrong. Cuando el aceite se protege contra la luz o se expone a su acción en onda de 4900 a 5800 Armstrong, se oxida lentamente y no va acompañado de olor, ni sabor rancios.

Ya se dijo antes que la temperatura elevada favorece el proceso químico, pero no influye por sí sola en la oxidación de las gra-

sas. Las temperaturas bajas incrementan el periodo de inducción, que va disminuyendo a medida que se eleva la temperatura.

Respecto a la acción de la humedad, hay opiniones contradictorias, pues mientras algunos autores ya mencionados aseguran que la humedad juega un papel de catalizador en la autooxidación de las grasas, otros llegan a afirmar que las grasas lavadas o tratadas, con vapor de agua, presentan un periodo de inducción mayor que el de las que no han sufrido ese tratamiento.

Los ácidos grasos no saturados tienden a producir una acción catalítica en la oxidación, que aumenta mientras mayor es su P. M. Es difícil precisar la acción catalizadora de los ácidos, aunque indudablemente ayudan a la hidrólisis de los glicéridos y absorben las cantidades de oxígeno que necesitan para la oxidación.

Entre los antioxidantes podemos mencionar los siguientes: hidroquinona, fenol benzaldehído, ácido ftálico, ácido cinámico ácido antranílico, pirogalol y floroglucina. También la presencia de antioxidantes en una grasa retarda el periodo de inducción.

*Periodo de Absorción activa de Oxígeno.*—Terminado el periodo de inducción, la oxidación aumenta considerablemente y se efectúa con rapidez. La grasa ya está enranciada.

Varios cambios se presentan en las grasas: físico, como el olor y el sabor; y químicos, como la formación de peróxidos, cetonas y aldehídos, variaciones en la acidez y en el índice del iodo.

*Olor y sabor.*—Las grasas enranciadas tienen un sabor desagradable y un olor *sui generis*. El olor producido en varias oxidaciones demuestra que el responsable es el ácido oléico, pues en la oxidación del ácido linoléico es menos pronunciado, y todavía disminuye cuando la oxidación proviene del ácido linoleínico. Estos, sabor y olor desagradables, se adquieren cuando la grasa está expuesta a la acción de la luz, lo que hace suponer que provienen de un compuesto formado por la presencia de la luz. De aquí que cuando las grasas se conservan en frascos oscuros o en forma que no reciban la luz, aunque se oxiden, no adquieren olor ni sabor de ranciedad.

Sería muy importante para el uso, almacenamiento, etc., de las grasas, obtener reacciones capaces de mostrar el enranciamiento antes de afirmarlo fisiológicamente. De acuerdo con los productos de desintegración que se han descrito anteriormente, existen las siguientes posibilidades analíticas para demostrar el enranciamiento.

1ª Investigación de las variaciones de los índices de acidez, saponificación, iodo, acetilo, Reichert, densidad, etc.

2ª Demostración y dosificación de los productos solubles de la oxidación y de los arrastrables por el vapor de agua.

3<sup>o</sup> Demostración y dosificación de los peróxidos formados en la autoxidación por medio del oxígeno activo.

4<sup>o</sup> Dosificación de la absorción del oxígeno.

5<sup>o</sup> Demostración y dosificación de los aldehidos formados durante la desintegración autooxidante.

1<sup>a</sup> *Variación de los índices.*—Este procedimiento es poco sensible porque las pequeñas cantidades de grasa que han sufrido alteración, no tienen influencia apreciable en los números que se obtienen.

2<sup>a</sup> *Demostración y dosificación de los productos solubles de la oxidación y de los arrastrables por el vapor de agua.*—Para demostrarlos y dosificarlos, se ha empleado la titulación permangánica. El primero que lo hizo fué Mayrhofer, quien titulaba los productos arrastrables por el vapor de agua, valiéndose del permanganato en un medio alcalino.

Issoglio modificó este procedimiento haciendo la titulación en un medio ácido y además llamó «*índice de oxidación*», a la fijación en miligramos del oxígeno destilado en 100 gramos de grasa. En las grasas normales aumenta este índice de oxidación de 3 a 10 y en los productos enranciados, puede llegar a 75.

Kerr propone que no se calcule el índice en el destilado, sino en el extracto acuoso de la grasa.

Este «*índice de oxidación*» debe mirarse con cierta reserva, pues además de que las sustancias oxidantes, como son los aldehidos y los peróxidos, son susceptibles de reaccionar entre sí, influyendo, por tanto, en la cantidad de permanganato que se gasta, pueden existir otras sustancias oxidantes.

3<sup>a</sup> *Demostración y dosificación de los peróxidos.*—Varios métodos se han propuesto para la demostración de los peróxidos, pudiendo mencionar los siguientes:

a). La coloración azul que da la tintura fresca de guayacán cuando hay un peróxido en presencia de una peroxidasa. Vintilescu y Popescu han aplicado esta reacción general de los peróxidos, a las grasas rancias. La peroxidasa que estos autores han usado, es la hemoglobina. La reacción es nada más cualitativa y sólo es positiva cuando ha terminado el período de inducción.

b). Barben y Tachirch dosificaron los peróxidos formados, con solución de sulfato de titanio.

c). Schoenbein utilizaba el cloruro férrico y el ferrocianuro de potasio.

d). Liberación del yodo de los yoduros. Una grasa recién preparada no libera yodo cuando se trata en un mortero con KI, o lo libera en muy pequeña cantidad. En cambio, una grasa rancia



tratada en las mismas condiciones, libera iodo que colorea la grasa de amarillo

Probablemente, el mejor método para la medida del oxígeno peroxídico, es el descrito por Fourmont, que consiste en tratar la grasa con KI y titular el iodo libre con tiosulfato. Fourmont expresa estos resultados en c.c. de oxígeno N/50 liberados por 5 gramos de grasa. Los investigadores franceses Morvillez, Balâtre y Pujo, han propuesto que se expresen los resultados en miligramos de oxígeno activo, fijados por 100 gramos de la materia grasa, a lo cual llaman «índice de peróxido». El valor del peróxido ha sido propuesto como medida del grado de enracimiento.

La técnica seguida por Lea para dosificar el peróxido, es como sigue: En un tubo de ensayo, de paredes gruesas, que tenga un diámetro de 17 mm., se pone 1 gramo de grasa, se le adicionan 1 ó 2 gramos de KI pulverizado y se añaden 20 c.c. de una mezcla disolvente preparada con ácido acético y cloroformo, en la proporción de 2:1. Se adapta un tapón que quede un poco flojo y que tenga una horadación por la que pase un tubo corto, de vidrio. Se hace pasar al interior del tubo de ensayo, una corriente de nitrógeno, durante dos minutos, para desalojar todo el aire que contenga. Se quita el tapón y obturando el tubo con el dedo, se le calienta pasándolo varias veces sobre una pequeña llama. Cuando empieza la evaporación, se introduce en agua hirviendo. Los vapores de cloroformo eliminan el nitrógeno y todo el aire que haya quedado. Tan pronto como se escapan los vapores pesados y tiende el líquido a subir, se tapa el tubo y se retira del agua hirviendo, se agita y se enfría con agua. Se vierte la mezcla reaccionante en un matraz de 250 c.c. que contenga una solución acuosa 1% de KI; se lava el tubo dos veces con la misma solución y el iodo liberado se titula con tiosulfato N/300 ó N/500. Se hace una prueba en blanco.

Todas las operaciones deben efectuarse fuera de la luz, pero para poder apreciar el fin de la reacción, se recomienda trabajar con luz artificial. El método es bastante complicado, pero da muy buenos resultados; pueden apreciarse hasta  $1.6 \times 10^{-6}$  de oxígeno, en un gramo de grasa.

Para investigar el peróxido de un modo más práctico, Lea propone un método simplificado de trabajar: se disuelve en un vaso alrededor de un gramo de grasa con 20 c.c. de la mezcla (ácido acético y cloroformo 2:1) disolvente, o bien tetracloruro de carbono con adición de yoduro de potasio en polvo; se calienta hasta ebullición, se retira de la llama y se enfría con una corriente de aire; se vierte una solución titulada de yoduro de potasio y se titula el iodo libre con solución N/500 de tiosulfato comprobado.

Todas las operaciones deben hacerse en luz difusa. También debe hacerse una prueba en blanco.

Lea propone otro método para alcanzar la finalidad buscada, que consiste en embeber la grasa en un papel filtro, con objeto de que sea mayor la superficie de contacto, introducirlo en el vaso y proceder como ya se dijo.

Taffel y Revis actúan en otra forma. Dicen que para acelerar la separación del iodo y evitar su adición en las dobles ligaduras, se disuelve la grasa en ácido acético; se agrega yoduro de bario pulverizado o una solución de KI al 50%, y después de un reposo de 2 minutos, se vierten en la mezcla 100 c.c. de agua y se titula el iodo liberado, con solución de tiosulfato 0.1 N.

El análisis debe hacerse según el grado y clase de la autooxidación, que puede verificarse a temperatura elevada, a temperatura ordinaria o a través de aceite soplado, de acuerdo con las particularidades de cada grasa.

W. Davies elaboró otro método por el cual no se mide directamente el oxígeno activo, sino la inclinación de una grasa a la autooxidación, o sea a la formación de peróxidos. El método consiste en lo siguiente: se pesa 1 gramo o se mide 1 c.c. de la grasa y se trata con 5 c.c. de agua y 5 c.c. de suero de la leche, emulsionándola por medio de agitación continua y fuerte; se añade luego 1 c.c. de leuco azul de metileno al 0.25% y se deja a 37° ó 40° hasta que se decolora. Con la oxidación del colorante tiene lugar la reducción de los peróxidos de la grasa, sin que ésta se oxide. Se agita en el aire durante 15 minutos, con lo cual entra el oxígeno activo a la leuco base del azul de metileno. Después de dos minutos se observa la recoloración azul, cuya intensidad depende de la cantidad de oxígeno activo presente en la grasa.

4ª *Dosificación del oxígeno.*—Para dosificar la absorción de oxígeno, se emplean dos procedimientos: Uno consiste en pesar al aire la cantidad de aceite secante, antes y después de la operación de absorción. Desde luego, este método es falso porque a la vez que hay absorción de oxígeno, existe pérdida de productos volátiles. El segundo procedimiento estriba en el manométrico de Warbur, que es el más empleado para dosificar el oxígeno, y ha servido en los estudios científicos, para determinar la autooxidación de las grasas.

5ª *Investigación y dosificación de aldehidos.*—Dos casos se pueden presentar: 1º, dosificar el conjunto de aldehidos formados en la autooxidación de la grasa; y 2º, poner de manifiesto un aldehido especial.

Para investigar el conjunto de aldehidos, se pueden utilizar

también dos métodos: el de Fellenberg y principalmente el de Issoglio, que en realidad es un índice de aldehidos.

Von Fellenberg sigue la técnica siguiente: parte del aceite o de la grasa, cuidadosamente fundida, se disuelve en la misma cantidad de éter de petróleo y se agita con dos partes de ácido fuchin sulfuroso. Una coloración roja que llega hasta el violeta, indica la presencia de aldehidos. Se puede saber su cantidad haciendo una comparación colorimétrica por medio de una solución de acetaldehido que contenga la misma cantidad de reactivo que el problema. Lea sustituye el éter de petróleo por cloroformo. Stam prefiere la difenil carbazida.

No es posible saber, por el simple cuanteo de aldehidos, el grado de rancidez de una grasa, puesto que parte del aldehido se oxida fácilmente hasta el ácido. Además, los aldehidos que se forman al principio de la reacción, son muy pequeños, y casi nunca se encuentran al final de la reacción. Matill y Olcott opinan que los aldehidos son un producto intermedio que se destruye poco tiempo después de haber sido formado.

Una prueba especial que se basa en la investigación del aldehido epihidrírico, es la reacción de Kreis, cuya sensibilidad es muy grande, pues se revelan hasta 0.5 gama en 2 c.c. de solución.

La técnica seguida es como sigue: se pesan 5 gramos de la grasa fundida; se agregan 10 c.c. de HCl; se agita y se agregan 5 gotas de solución clorhídrica de floroglucina, después de lo cual se deja reposar uno o dos minutos. Si la grasa está rancia, aparece un color rosa o violeta en la parte ácida.

Cuando el aceite de oliva, anjonjoli, algodón, palma o grasas blancas como el sebo y la manteca de cerdo, se enrancian, la reacción de Kreis es positiva. En algunos experimentos se encontró que dicha reacción era positiva para el aceite de algodón debido a la presencia de substancias cromógenas, pero al exponerse a la luz solar se vió que la reacción iba siendo cada vez menos positiva. En cambio, cuando se trataba de enranciamiento, se hacía más y más positiva, sin decrecer bajo la acción de la luz solar.

De lo anterior se desprende que la reacción de Kreis es positiva debido a substancias cromógenas o a enranciamiento. Además, no hay que olvidar que el reactivo debe ser reciente, pues si lleva largo tiempo de preparado, puede dar resultados falsos. También la temperatura afecta la fuerza del color, siendo éste más intenso a medida que la temperatura aumenta.

El color que da la reacción de Kreis es una de las pruebas que más se han empleado para demostrar el grado de enranciamiento. Tiene, sin embargo, ciertas limitaciones, porque cuerpos como la alilamina, sulfuro de alilo, alcohol alílico, el eugenol, el linalol,

safrol, geranio, etc., acusan con la floroglucina, propiedades de condensación rojas, diferenciables solamente con el espectroscopio.

La reacción de Kreis cayó en descrédito porque se trató de establecer un paralelismo entre la coloración y el grado de alterabilidad de la grasa, lo cual no es posible, pues según las observaciones hechas, se ha comprobado que el aumento de aldehído epihidrínicó es muy lento, luego se detiene y, por último, disminuye.

*Importancia que reviste la autoxidación de las grasas.*— La importancia que reviste el estudio de la autoxidación de las grasas es muy grande, puesto que existe en los alimentos, en medicina, en productos de belleza, etc. Asimismo, la conservación de las grasas es de gran interés y de ahí que precise conocer su mecanismo de alterabilidad para poder evitarlo.

En bromatología es importante resolver el problema de la conservación de los alimentos y del almacenamiento de las grasas. Como ejemplo de alimentos que contienen grasa, tenemos la leche, el pan de manteca, las harinas, las nueces, el café, etc., etc. También tiene mucha importancia la conservación de la grasa durante el almacenamiento de la carne refrigerada, pues si la grasa se altera, la carne pierde completamente su valor.

En los productos terapéuticos tales como jabones, cosméticos, ungüentos y otros productos a base de grasas, es de positivo interés evitar la autoxidación, pues aparte del olor desagradable que producen la alteraciones, puede provocarse una irritación en la piel debido a los aldehídos que se forman al oxidarse las grasas.



---

#### IV.—ENRANCIAMIENTO EXPERIMENTAL.

Habiendo leído el trabajo de Morvillez, Balatre, y Pujo, publicado en el Journal de Pharmacie de Chimie en el año de 1938, acerca de la aplicación del índice de peróxido para conocer el grado de enranciamiento de la manteca de cerdo, con el fin de aplicar ésta en la preparación de productos farmacéuticos, he querido comprobar el método descrito por ellos con el fin de investigar la alteración desde el punto de vista bromatológico.

Ellos efectuaron su estudio con mantecas enranciadas espontáneamente y con mantecas enranciadas experimentalmente. En estas grasas determinaron el índice de peróxido siguiendo la técnica de A. Fourmont, el índice de iodo, la acidez la reacción de Vintilescu y Popescu, y la reacción de Kreis; estas mismas determinaciones son las que he efectuado siguiendo la misma técnica.

Para enranciar experimentalmente la manteca usaron dos procedimientos: uno, consistente en aprovechar la acción de la temperatura en presencia del aire y, el otro, en aprovechar la acción de los rayos ultravioleta.

Para el primer procedimiento utilizaron el dispositivo siguiente: la manteca fundida se coloca en un frasco de dos tubuladuras; por una de ellas se adapta un tubo de vidrio recto que se sumerge en la manteca y por la otra se adapta una trompa por donde penetra el aire. El dispositivo se coloca en una estufa eléctrica en la cual se puede regular la temperatura. Para adaptar la trompa se establece una corriente de aire que atraviesa a la materia grasa en fusión y que tiene por objeto aumentar la superficie de contacto de la manteca con el oxígeno atmosférico y se hace intervenir el calor.

Para aprovechar la acción de los rayos ultravioleta fundieron la manteca y la colocaron en una semi-caja de Petri y colocaron ésta a una distancia de 10 cm. de la lámpara.

De sus observaciones estos investigadores concluyeron que el índice de peróxido puede usarse para medir el grado de alteración

de la manteca y así indicaron que un índice de peróxidos entre 1 y 3 indica que la manteca está recién preparada, entre 4 y 10 está en el periodo de inducción y de 10 en adelante está rancia. Con respecto al índice de iodo y a la acidez encontraron ligeras variaciones. De las reacciones de Vintilescu y Popescu observaron que sólo eran positivas cuando la grasa ya estaba enranciada.

En seguida describo los pasos que he efectuado en la práctica.

*Preparación de la manteca de cerdo.*—La manteca se preparó a partir del unto con objeto de asegurar su pureza, ya que la del comercio, está generalmente adulterada. El procedimiento que se empleó para la preparación fué como sigue:

Cortado el unto en pequeños trocitos, se iba poniendo en un recipiente de hierro o de barro, agregándole agua hasta cubrir un poco menos de la mitad de la grasa y calentándola en seguida, a fuego moderado. Se movía constantemente durante la fusión, observando que mientras hay agua, la grasa fundida tiene un aspecto lechoso, quedando transparente cuando toda el agua se ha evaporado. Los fragmentos de carne, desprovistos de la grasa, se van dorando y formando lo que se conoce con el nombre de «chicharrones». Cuando éstos tomaban un color café claro, se pasaba la grasa fundida a otro recipiente, colándola a través de un lienzo limpio, para privarla de impurezas. En estas condiciones, se dejaba enfriar durante la noche, en un lugar fresco, después de lo cual se guardaba en un refrigerador. La manteca así preparada queda muy blanca y de olor y sabor característicos muy suaves.

La preparación de las muestras se hizo numerándolas progresivamente y con unto procedente, en cada caso, de distinto establecimiento mercantil.

*Enranciamiento Experimental.*—Es de gran interés en el estudio del enranciamiento, realizarlo en corto tiempo efectuando una especie de envejecimiento artificial. Pueden seguirse dos métodos, con sistente el uno en aprovechar la temperatura en presencia del aire, y el otro, en utilizar la acción de los rayos ultravioleta. Desde luego, el primer procedimiento es el más accesible, ya que el otro, no obstante ser más rápido y sencillo, se dificulta por la obtención de una lámpara de rayos ultravioleta. Así, pues, se optó por el primero.

Ya en capítulos anteriores se ha hecho notar la influencia que tiene la temperatura en la oxidación de las grasas y que mientras más elevada es la primera, más rápida es la segunda. Por otra parte, las grasas toman el oxígeno del aire, y es de suponerse que mientras más aire pase a través de ellas, en un tiempo determinado mayor será la absorción del oxígeno. En esto se basó el procedimiento empleado para enranciar la manteca con rapidez.

Se empleó el siguiente dispositivo: la grasa, previamente fundida, se colocó en un frasco de tapón bihoradado, en una de cuyas tubuladuras se adaptó un tubo de vidrio sumergido en la manteca. En el ensanchamiento que hay en la parte superior de dicho tubo que sobresale del tapón, se colocó un poco de algodón con objeto de que el aire pasara filtrado y no ensuciara la manteca. En la otra horadación se adaptó una trompa de vacío para que al hacerse éste, entrara el aire por el otro tubo que estaba burbujeando en la grasa. Este dispositivo se colocó en un baño maría, de modo que la temperatura a que estaba sometida la grasa fuese la de ebullición del agua.

Con objeto de controlar la cantidad de aire que burbujeaba en el seno de la grasa, y en la imposibilidad de contar las burbujas, por su rapidez, se midió la cantidad de agua que pasaba por minuto. En las muestras que se prepararon, la velocidad del aire fué la que corresponde a un paso de 6.5 litros de agua por minuto.

En esta forma se enranció cada una de las muestras, pasando la corriente de aire durante varias horas y tomando muestras cada determinado tiempo, para hacer los análisis correspondientes.

#### TECNICAS SEGUIDAS PARA LA DETERMINACION DEL INDICE DE PEROXIDO, ACIDEZ, INDICE DE IODO Y REACCIONES DE KREIS Y DE VINTILESCU Y POPESCU.

*Determinación del índice de peróxidos.*— Siguiendo la técnica propuesta por A. Fourmont, se emplearon los siguientes reactivos:

Mezcla disolvente de las grasas, ideada por Fourmont, que contiene 20 c.c. de ácido acético, 25 c.c. de alcohol de 95° y 100 c.c. de cloroformo Q. P.

Yoduro de potasio, químicamente puro, finamente pulverizado.

Solución de tiosulfato, cincuentavo normal, perfectamente comprobado.

Engrudo de almidón, como indicador.

*Técnica.*—Se pesan 5 gramos de la grasa, colocándolos en un frasco de tapón esmerilado, y se agregan 30 c.c. de la mezcla disolvente; se agita hasta que se disuelva toda la grasa, agregando un gramo de yoduro de potasio; se deja reposar todo durante media hora, moviendo de vez en cuando; se añaden 50 c.c. de agua destilada, y se titula el iodo libre con la solución de tiosulfato, usando el engrudo de almidón como indicador.

Los c.c. de tiosulfato gastados, se expresan en miligramos de oxígeno y se relacionan a 100 gramos de la grasa, que es lo que se llama «índice de peróxido».



**Acidez.**—La determinación de acidez en las grasas tiene por objeto conocer el porcentaje de ácidos libres. Como reactivo se necesita potasa 0.1N, fenoltaleína como indicador, y alcohol perfectamente neutro, comprobado.

**Técnica.**—Se pesan 5 gramos de grasa que se colocan en un frasco de tapón esmerilado; se le agregan 25 c.c. de alcohol neutro, bien medidos, y se calienta en baño maría hasta que se disuelva la grasa; se agita varias veces y se titula la acidez proveniente de la grasa, con potasa 0.1N, usando fenoltaleína como indicador. El resultado se expresa en ácido oléico multiplicando los c.c. de la potasa gastados por 0.0282, y se relaciona el dato a 100 gramos de la grasa.

**Índice de iodo.**—Como se sabe, este índice no es sino la cantidad de iodo fijado en determinadas condiciones, por 100 gramos de la materia grasa. El método empleado para determinarlo fué el de Hüby, a cuyo efecto se necesitaron los siguientes reactivos:

Solución alcohólica de cloruro mercúrico al 6%.

Solución alcohólica de iodo al 5%.

Solución de yoduro de potasio al 20% (reciente).

Solución 0.1N de hiposulfito de sodio, perfectamente comprobada.

Cloroformo.

Engrudo de almidón al 1%.

**Técnica.**—Se pesan 0.50 gr. de la grasa y se colocan en un frasco de 500 c.c. de capacidad, con tapón esmerilado, disolviéndola perfectamente con 15 a 25 c.c. de cloroformo. Al mismo tiempo se prepara otro frasco testigo de 500 c.c., con la misma cantidad de cloroformo, el que se somete a las mismas operaciones del problema.

Se agrega a cada frasco una mezcla de 20 c.c. de solución de iodo y 20 c.c. de la solución de bicloruro de mercurio, se agita fuertemente durante algunos minutos y se deja en reposo dos horas. En este tiempo el iodo habrá actuado sobre las dobles ligaduras de los ácidos grasos no saturados. Se vierten 25 c.c. de la solución de yoduro de potasio; se agita enérgicamente por dos minutos para evitar la formación de yoduro de mercurio, que difícilmente se disuelve, y se agregan de una vez 100 c.c. de agua destilada, para que quede homogénea la solución.

Se titula entonces el iodo libre, por medio de la solución 0.1N de tiosulfato de sodio, y se emplea como indicador, el engrudo de almidón, hasta que la coloración azulada desaparezca.

Del número de c.c. de tiosulfato gastados para el testigo, se restan los c.c. empleados en el problema, con lo cual se obtiene la cantidad de iodo 0.1N fijada sobre la materia grasa. Multipli-

cando los c.c. por 0.0127, se obtiene el iodo fijado por medio gramo de materia grasa. El dato se multiplica por 200 para tener el índice de yodo.

*Reacción de Kreis.*—Como se ha dicho más arriba, esta reacción se usa para investigar especialmente al aldehído epihidrí-nico.

*Técnica:*—Se pesan 10 c.c. de la grasa fundida, en un frasco de tapón esmerilado; se agregan 10 c.c. de HCl concentrado, y se agita durante 30 segundos; se añaden 10 gotas de solución clorhídrica de florogucina al 5% y se agita; se deja reposar uno o dos minutos y se observa: en caso de estar rancia la grasa, aparece coloración rosa o roja en la capa ácida.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*—Esta reacción se utiliza para poner de manifiesto los peróxidos en presencia de una pe-róxidasa que es la hemoglobina.

*Técnica:*—En un frasco de tapón esmerilado, se pesan 10 gramos de grasa que, si está solida, se calienta ligeramente hasta que se funde; se agregan entonces 5 gotas de homoglobina al 3%, 10 gotas de tintura de guayacán al 5% y 10 c.c. de agua destilada ; se agita durante un minuto y se agrega igual volumen de alcohol. En caso de existir peróxidos en la grasa, se manifiesta un color azul.

A continuación se encuentran los datos obtenidos con las dife-rentes muestras de manteca preparadas:

## MUESTRA DE MANTECA NUM. 1

### *Índice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Índice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	0.00 c.c.	0.00
1 "	5 "	0.6 "	1.39
2 "	5 "	0.8 "	1.86
3 "	5 "	1.8 "	4.18
4 "	5 "	2.5 "	6.4
5 "	5 "	4.55 "	10.6
7 "	5 "	12.75 "	29.78
8 "	5 "	36.50 "	84.66

*Acidez.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N	Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	1.4 c.c.	0.84%
1 "	5 "	1.6 "	0.90%
2 "	5 "	1.6 "	0.90%
3 "	5 "	1.6 "	0.90%
4 "	5 "	1.6 "	0.90%
5 "	5 "	1.85 "	1.05%
7 "	5 "	1.95 "	1.08%
8 "	5 "	2.3 "	1.37%

*Indice de Iodo.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Indice de iodo.
0 Horas.	0.789 gramos.	45.94
1 "	0.523 "	44.62
2 "	0.5195 "	46.6
3 "	0.834 "	45.0
4 "	0.638 "	46.09
5 "	0.578 "	43.6
7 "	0.6235 "	43.23
8 "	0.5296 "	45.0

*Reacción de Kreis.*

En las muestras de 0 a 4 Horas: negativa.

En la muestra de 5 horas: ligeramente positiva.

En las muestras de 7 y 8 horas: positiva.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*

En las muestras de 0 a 4 Horas: negativa.

En las muestras de 5 a 8 Horas: positiva.

*Resumen de la manteca de cerdo núm. 1.*

- 1.—Indice de peróxido, aumento progresivo.
- 2.—Acidez: ligeramente variable a partir de la quinta hora, cuando el índice de peróxido esta arriba de 10 mg.
- 3.—Reacción de Kreis: positiva cuando el índice de peróxido es mayor de 10.
- 4.—Reacción de Vintilescu y Popescu: positiva cuando el indice de peróxido es mayor de 10.
- 5.—Periodo de inducción de cinco horas.
- 6.—Olor rancio de la manteca de cerdo a partir de la quinta hora.

MUESTRA DE MANTECA NUM. 2:

*Indice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	0.35 c.c.	0.81
1 "	5 "	0.55 "	1.28
2 "	5 "	0.6 "	1.39
3 "	5 "	0.6 "	1.39
4 "	5 "	0.7 "	1.62
5 "	5 "	1.00 "	2.32
6 "	5 "	1.45 "	3.36
7 "	5 "	1.8 "	4.18
8 "	5 "	1.3 "	3.02
9 "	5 "	1.65 "	3.82
10 "	5 "	1.75 "	4.06

*Acidez.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N	Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	0.3 c.c.	0.18%
1 "	5 "	0.3 "	0.18%
2 "	5 "	0.3 "	0.18%
3 "	5 "	0.3 "	0.18%
4 "	5 "	0.3 "	0.18%
5 "	5 "	0.3 "	0.18%
6 "	5 "	0.3 "	0.18%
7 "	5 "	0.3 "	0.18%
8 "	5 "	0.3 "	0.18%
9 "	5 "	0.3 "	0.18%
10 "	5 "	0.3 "	0.18%

*Reacción de Kreis.*

Negativa en todas las muestras.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*

Negativa en todas las muestras.

*Resumen de la muestra de manteca núm. 2.*

Indice de peróxido: aumento progresivo, muy lento, hasta la séptima hora; después disminución para luego volver a aumentar.

Acidez: constante en todas las determinaciones.

Reacciones de Kreis y de Vintilescu y Popescu: negativas.

### MUESTRA DE MANTECA NUM. 3.

#### Indice de Peróxido.

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	3.2703 gramos.	0.3 c.c.	1.06 1.06
1 "	5.0 "	0.75 "	1.74
1 "	4.8484 "	1.6 "	3.82 2.78
2 "	2.7328 "	0.8 "	3.39
2 "	6.2125 "	1.4 "	2.61 3.00
3 "	5.0 "	1.2 "	2.784
3 "	5.03 "	2.45 "	5.64 4.21
4 "	5.0 "	1.5 "	3.48
4 "	3.3277 "	1.2 "	4.25
4 "	6.0325 "	3.3 "	6.33
4 "	5.0431 "	3.35 "	7.75 5.41
5 "	5.0 "	2.75 "	6.38
5 "	5.4046 "	2.8 "	6.00 6.19
6 "	5.0 "	3.44 "	8.00
6 "	5.2095 "	2.95 "	6.56 7.28
7 "	5.0 "	2.89 "	6.72
7 "	3.844 "	2.85 "	8.67 7.69
8 "	5.0 "	3.44 "	8.00
8 "	6.984 "	4.8 "	9.13 8.56
9 "	5.0 "	4.4 "	10.22 10.22
10 "	3.86 "	5.1 "	15.32 15.32

#### Acidez.

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N	Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	0.3 c.c.	0.18%
1 "	5 "	0.3 "	0.18%
2 "	5 "	0.3 "	0.18%
3 "	5 "	0.3 "	0.18%
4 "	5 "	0.3 "	0.18%
5 "	5 "	0.3 "	0.18%
6 "	5 "	0.3 "	0.18%
7 "	5 "	0.3 "	0.18%
8 "	5 "	0.3 "	0.18%
9 "	5 "	0.3 "	0.18%
10 "	5 "	0.3 "	0.18%

*Indice de Iodo.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.306 N	Indice de Iodo.
0 Horas.	0.569 gramos.	24.00 c.c.	16.39
1 "	0.853 "	35.4 "	16.12
2 "	0.937 "	44.75 "	16.40
3 "	0.6425 "	27.0 "	16.33
4 "	0.562 "	24.31 "	16.8
5 "	0.5 "	21.25 "	16.26
6 "	0.4321 "	17.65 "	15.87
7 "	0.617 "	25.65 "	16.23
8 "	0.836 "	38.53 "	16.0
9 "	0.5038 "	20.8 "	16.65
10 "	0.596 "	24.85 "	16.21

*Reacción de Kreis.*

Ligeramente positiva en la muestra de 10 horas.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*

Negativa en todas las muestras.

*Resumen de la muestra de manteca núm. 3.*

Indice de peróxido: aumento progresivo.

Acidez: Constante en todas las determinaciones.

Reacción de Kreis ligeramente positiva cuando el índice de peróxido es de 15 mg, después de 10 horas, de calentamiento.

Reacción de Vintilescu y Popescu: negativa en toda las determinaciones.

Olor de la grasa: natural hasta la 5a. hora de calentamiento, moderado hasta la 8a. hora de calentamiento y rancio desde la 9a. hora.

MUESTRA DE MANTECA NUM. 4.

*Reacción de Kreis.*

Positiva desde la muestra calentada 12 horas.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*

Positiva desde la muestra calentada 13 horas.

*Indice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N		Indice de Peróxido.
0 Horas.	4.3924 gramos.	0.6	c.c.	1.58
1 "	5.534 "	0.9	"	1.88
2 "	5.078 "	2.05	"	4.68
3 "	5.0988 "	2.1	"	4.72
4 "	5.095 "	1.1	"	3.43
5 "	5.626 "			4.94
6 "	4.1898 "			6.09
7 "	5.442 "			6.60
8 "	6.293 "			8.11
9 "				7.21
10 "	7.2075 "	5.4	"	11.20
12 "	5.000 "	5.5	"	12.76
13 "	5.000 "	6.5	"	15.08
14 "	5.000 "	7.0	"	16.24

*Acidez.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N		Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	0.4	c.c.	0.24%
1 "	5 "	0.5	"	0.30%
2 "	5 "	0.5	"	0.30%
3 "	5 "	0.5	"	0.30%
4 "	5 "	0.5	"	0.30%
5 "	5 "	0.5	"	0.30%
6 "	5 "	0.5	"	0.30%
7 "	5 "	0.5	"	0.30%
8 "	5 "	0.5	"	0.30%
9 "	5 "	0.5	"	0.30%
10 "	5 "	0.5	"	0.30%

*Resumen de la muestra de manteca núm. 4:*

Indice de peróxido: aumento progresivo.

Acidez: constante en todas las determinaciones.

Reacción de Kreis: positiva cuando el índice de peróxido es de 15 mg. y después de 13 horas de calentamiento.

Reacción de Vintilescu y Popescu: positiva cuando el índice de peróxido es de 15 mg., después de 13 horas de calentamiento.

MUESTRA DE MANTECA NUM. 5.  
(Del comercio).

*Reacción de Kreis.*

Desde la muestra original fué francamente positiva.

*Reacción de Vintilescu y Popescu.*

En la muestra original ligeramente positiva, en las demás muestras francamente positiva, aumentando en intensidad a mayor oxidación.

*Indice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	4.8 c.c.	10.67
1 "	5 "	8.5 "	19.72
2 "	5 "	12.4 "	28.77
3 "	5 "	18.5 "	42.92
4 "	5 "	24.9 "	57.77
5 "	5 "	25.1 "	58.23
10 "	5 "	100.9 "	234.08
15 "	5 "	136.5 "	316.68

*Acidez.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N	Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	0.45 c.c.	0.26%
1 "	5 "	0.5 "	0.30%
2 "	5 "	0.5 "	0.30%
3 "	5 "	0.5 "	0.30%
4 "	5 "	0.5 "	0.30%
5 "	5 "	0.5 "	0.30%
10 "	5 "	0.8 "	0.48%
15 "	5 "	1.1 "	0.66%

*Resumen de la muestra de manteca núm. 5, proveniente del comercio.*

Indice de peróxido bastante alto desde la muestra original.  
Acidez: constante hasta la 5/a. hora, ligeramente variable hasta la 15/a. hora, de calentamiento.

Reacción de Kreis: positiva desde la muestra original.

Reacción de Vintilescu y Popescu: positiva desde la muestra original. Sin período de inducción.

Olor bueno de la manteca en la muestra original, olor rancio después de una hora de calentamiento.



## MUESTRA DE MANTECA NUM. 6.

### *Reacción de Kreis.*

Positiva hasta las 20 horas de calentamiento.

### *Reacción de Vintilescu y Popescu.*

Positiva hasta las 20 horas de calentamiento.

### *Índice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Índice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	1.65 c.c.	3.8
4 "	5 "	2.3 "	5.3
8 "	5 "	3.35 "	7.79
12 "	5 "	4.05 "	9.39
16 "	5 "	5.1 "	11.83
20 "	5 "	6.5 "	15.08

### *Acidez.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na OH 0.1073 N	Acidez.
0 Horas.	5 gramos.	0.5 c.c.	0.30%
4 "	5 "	0.5 "	0.30%
8 "	5 "	0.5 "	0.30%
12 "	5 "	0.5 "	0.30%
16 "	5 "	0.5 "	0.30%
20 "	5 "	0.5 "	0.30%

En vista de que la oxidación fué muy lenta ya que hasta las 20 horas se obtuvo un índice de peróxido de 15, se hizo otra oxidación aumentando la velocidad del aire, correspondiente a 9 litros de agua por minuto. Así mismo se efectuaron otras dos oxidaciones una con frasco claro y otra con frasco oscuro a la misma velocidad de las otras muestras, (6.5 lts. de agua por minuto), para ver la influencia de la luz.

*Indice de Peróxido.*

(Pasando 9 lts. de agua por min).

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	1.6 c.c.	3.71
4 "	5 "	3.3 "	7.65
8 "	5 "	6.5 "	15.08

(Pasando 6.5 lts. de agua por min).  
Frasco claro.

0 Horas.	5 gramos.	1.6 c.c.	3.71
4 "	5 "	3.1 "	7.1
8 "	5 "	3.62 "	8.3

(Pasando 6.5 lts. de agua por min).  
Frasco Oscuro.

0 Horas.	5 gramos.	1.6 c.c.	3.71
4 "	5 "	2.5 "	5.8
8 "	5 "	3.39 "	7.8

*Resumen de la muestra de manteca núm. 6.*

Indice de peróxido: aumento progresivo. lento.

Acidez: constante en todas las determinaciones.

Reacción de Kreis: positiva cuando el índice de peróxido es de 15, y después de 20 horas. de calentamiento.

Reacción de Vintilescu y Popescu: positiva cuando el índice de peróxido es de 15 y después de 20 horas. de calentamiento.

Olor de las grasas: natural hasta las 9 horas de calentamiento, rancio desde las 12 horas de calentamiento con índice de peróxido de 9.39.

MUESTRA DE MANTECA NUM. 7.

*Indice de Peróxido.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	1.7 c.c.	3.9
1 "	5 "	3.3 "	7.7
4 "	5 "	23.9 "	55.4
8 "	5 "	74.3 "	172.4
9.5 "	5 "	92.5 "	214.6

*Indice de Iodo.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.306 N	Indice de iodo.
0 Horas.	0.742	29.2 c.c.	138.6
4 "	0.6325	32.8 "	140.5
8 "	0.5394	37.0 "	134.3
9.5 "	0.867	26.1 "	131.8

*Resumen de la muestra de manteca núm. 7:*

Indice de peróxido alto.

Indice de iodo: varía ligeramente cuando el índice de peróxido es alto.

La finalidad buscada con esta muestra fué la de estudiar el índice de iodo, para ver si hay variaciones cuando el índice de peróxido es mayor de 85, pues se ha visto en los cuadros anteriores que es constante cuando no ha pasado de esta cantidad. Para efectuar una oxidación más rápida que en las muestras anteriores se elevó la temperatura a 120° en baño de aceite, y se aumentó la velocidad de burbujeo del aire en la grasa usando un motor de  $\frac{1}{4}$  H. P. para hacer la succión.

MUESTRA DE MANTECA NUM. 8.

*Indice de peróxido sin usar antioxidante.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	0.7 c.c.	1.624
1 "	5 "	0.8 "	1.85
2 "	5 "	1.3 "	3.01
3 "	5 "	2.0 "	4.6
4 "	5 "	2.6 "	6.03

*Indice de peróxido usando resorsina.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	0.7 c.c.	1.6
1 "	5 "	0.5 "	1.8
2 "	5 "	1.0 "	2.32
3 "	5 "	1.2 "	2.78
4 "	5 "	1.5 "	3.4

*Indice de peróxido usando pirogalol.*

Duración del paso del aire.	Peso de la grasa.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0145 N	Indice de Peróxido.
0 Horas.	5 gramos.	0.7 c.c.	1.6
1 "	5 "	0.9 "	2.1
2 "	5 "	0.9 "	2.1
3 "	5 "	0.9 "	2.1
4 "	5 "	0.8 "	1.85

Para ver el efecto de los antioxidantes en la manteca de cerdo, se preparó esta muestra. Como antioxidantes se usó la resorcina y el pirogalol en la concentración de  $1.2 \times 10^{-5}$  mol. Como se deseaba ver su acción en el proceso de enranciamiento o autooxidación experimental de la manteca, se efectuó el enranciamiento en tres muestras, una sin usar antioxidante, otra usando la resorcina y la tercera usando pirogalol. Se autoxidaron a la temp. de 100° y la corriente de oxígeno fué constante pues se usó para hacer el vacío un motor de  $\frac{1}{4}$  de H.P. Cuatro horas duró el paso del aire y a cada hora se fué tomando una muestra de 20 grs.; habiendo puesto al principio 80 grs.

Haciendo un resumen comparativo de los índices de peróxido obtenidos en las tres muestras mencionadas se tiene:

En la muestra libre de antioxidante se efectúa una autooxidación como en todas las muestras que se han determinado anteriormente, pues la absorción de oxígeno, lenta al principio, va aumentando a medida que pasa el tiempo.

En la muestra que tiene resorcina también se verifica una oxidación sólo que ésta se efectúa más lentamente.

En cambio en la manteca que contiene el pirogalol no se efectúa la oxidación de una manera suficientemente neta para ser revelada experimentalmente.



---

## RAZONAMIENTOS

### 1.—REPRESENTACION GRAFICA DE LOS RESULTADOS COMO TIPOS.

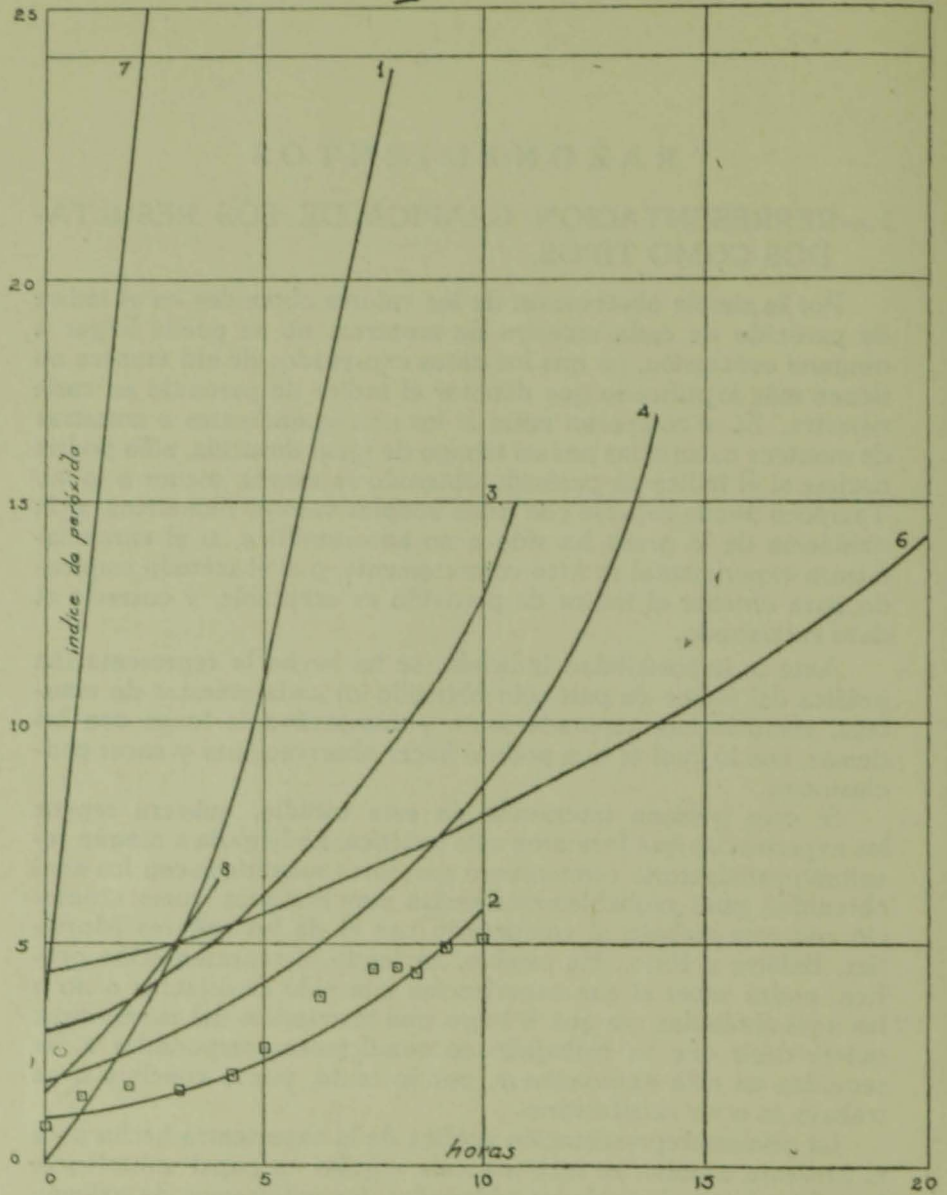
Por la simple observación de los valores obtenidos en el índice de peróxido de cada muestra de manteca, no se puede llegar a ninguna conclusión, ya que los datos expresados de esa manera no tienen más significado que denotar el índice de peróxido en cada muestra. Si se comparan entre sí los correspondientes a muestras de manteca calentadas por un tiempo de igual duración, sólo podría decirse si el índice de peróxido obtenido es mayor, menor o igual. Tampoco puede saberse con estos simples valores numéricos, si la oxidación de la grasa ha sido o no autocatalítica, si el enranciamiento experimental se hizo correctamente, o si el método empleado para obtener el índice de peróxido es aceptable, y correcto el dato encontrado.

Ante la imposibilidad indicada, se ha hecho la representación gráfica del índice de peróxido obtenido en cada muestra de manteca, estudiándola separadamente y comparándola luego con las demás, con lo cual se han podido hacer observaciones y sacar conclusiones.

Si otra persona interesada en este estudio, quisiera repetir las experiencias que formaron esta práctica, no llegaría a ningún resultado satisfactorio comparando sus datos numéricos con los aquí obtenidos, pues probablemente serían muy distintos, como aconteció con este trabajo al compararlo con el de los señores Morvillez, Balâtre y Pujo. En cambio, haciendo la representación gráfica, podrá saber si sus experiencias han sido semejantes o no a las aquí obtenidas, ya que si logra una inscripción del mismo tipo, quiere decir que ha trabajado en condiciones comparables a las seguidas en esta exposición y, por lo tanto, podrá concluir si su trabajo es o no satisfactorio.

La primera representación gráfica de la experiencia hecha para el presente estudio, se hizo a escala regular en papel milimétrico, inscribiendo en el eje de las ordenadas, los miligramos de oxígeno

Figura # 1.-



absorbidos por cada 100 gramos de la grasa, y el eje de las abscisas, las horas que duró el calentamiento y el paso del aire.

Se nota desde luego que el índice de peróxido de cada muestra de manteca está representado por una curva diferente, lo que no es de extrañar debido a que las condiciones experimentales difieren de una ejecución a la otra.

Para trazar las curvas, se inscribieron primero los puntos correspondientes a cada determinación del índice de peróxido, tal y como aparecen en la gráfica núm. 2, y luego se dibujó la curva media, siguiendo la sucesión de los puntos experimentales.

Examinando la curva 2 de dicha gráfica, parece que hay mucha discrepancia entre el trazo gráfico y los puntos experimentales; pero propiamente no existen si se toma en cuenta la precisión de cada medida.

Como una orientación acerca de tal precisión, se plantea el desarrollo de estas experiencias, en la muestra de la manteca núm. 3, donde, para cada punto de las abscisas, se ha procedido a efectuar varios análisis consecutivos. En el cuadro núm. 3 se ve, por ejemplo, que para la abscisa de 4 horas corresponderían 3.48 4.25, 6.33 y 7.75, lo que demuestra que en las decenas de miligramo se encuentran variaciones experimentales hasta de cuatro unidades.

Como en las cuatro experimentaciones no se observó ningún error particular que afectara alguna de las medidas, se hizo indispensable tomar la media aritmética como el valor más probable.

En la muestra de manteca núm. 3, todos los puntos estuvieron sujetos al mismo procedimiento de determinación de la media aritmética, que sirvió para el trazo definitivo de la curva. (Véase fig. No. 3 y 1).

Si se observa la curva núm. 3 que se trazó siguiendo la dirección que marcan los puntos obtenidos de las medias aritméticas de cada abscisa, se nota que dicha curva corresponde a la media de todos los puntos obtenidos como ordenadas, sin tomar en consideración los correspondientes a la medias aritméticas. Véase la Fig. 3).

En las demás muestras de manteca, no se han hecho varias determinaciones de las ordenadas para cada abscisa, promediándolas después para trazar la curva respectiva; sino que sólo se ha efectuado una determinación única del índice de peróxido, por cada hora de calentamiento y luego se ha trazado la curva media indicada por la sucesión de los puntos, pues como se ve en la gráfica 3, la dicha curva media corresponde a la que hubiera resultado de haberse determinado las medias ariméticas.

Observando la forma de las curvas trazadas, se verá que son del mismo tipo de las que representan en físico-química, una reac-



Figura No. 2

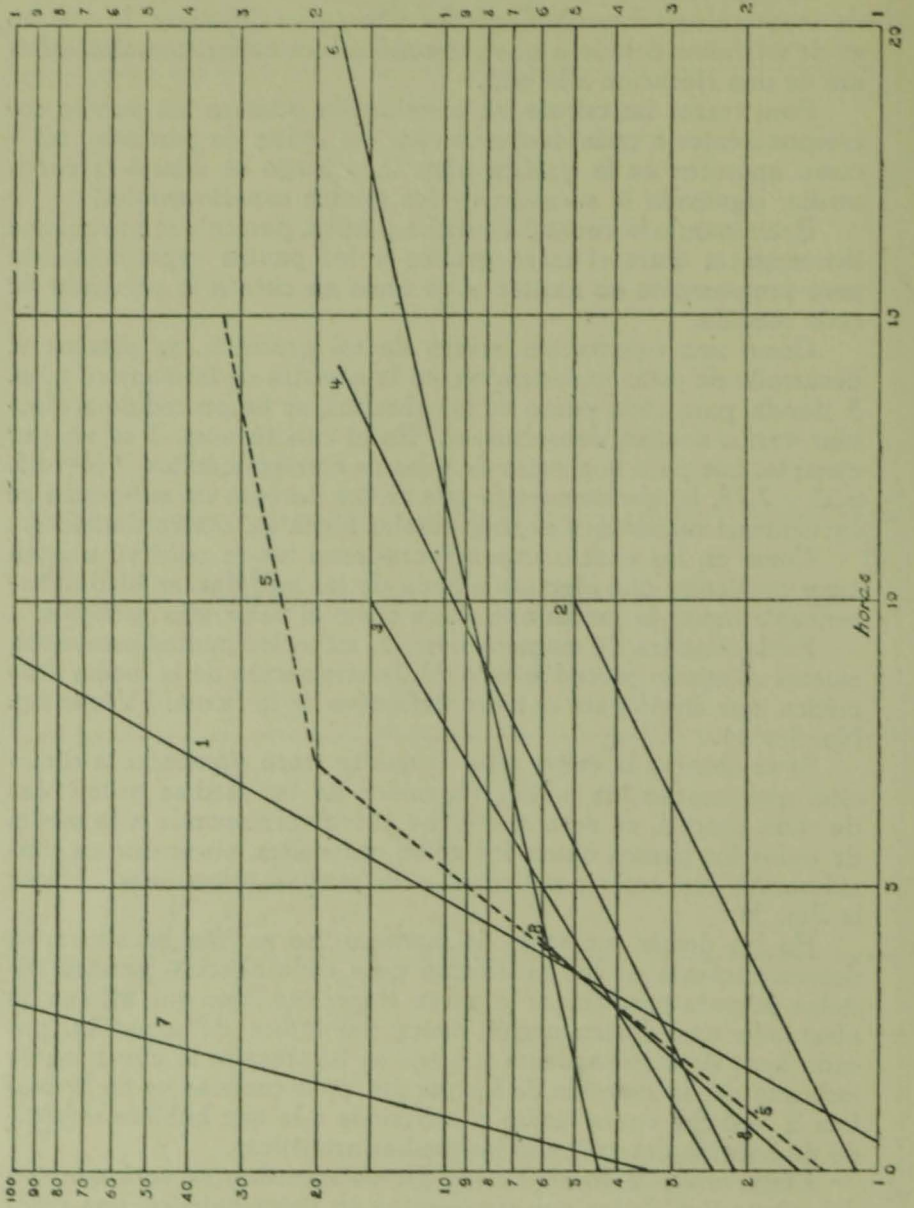


Figura #3.-

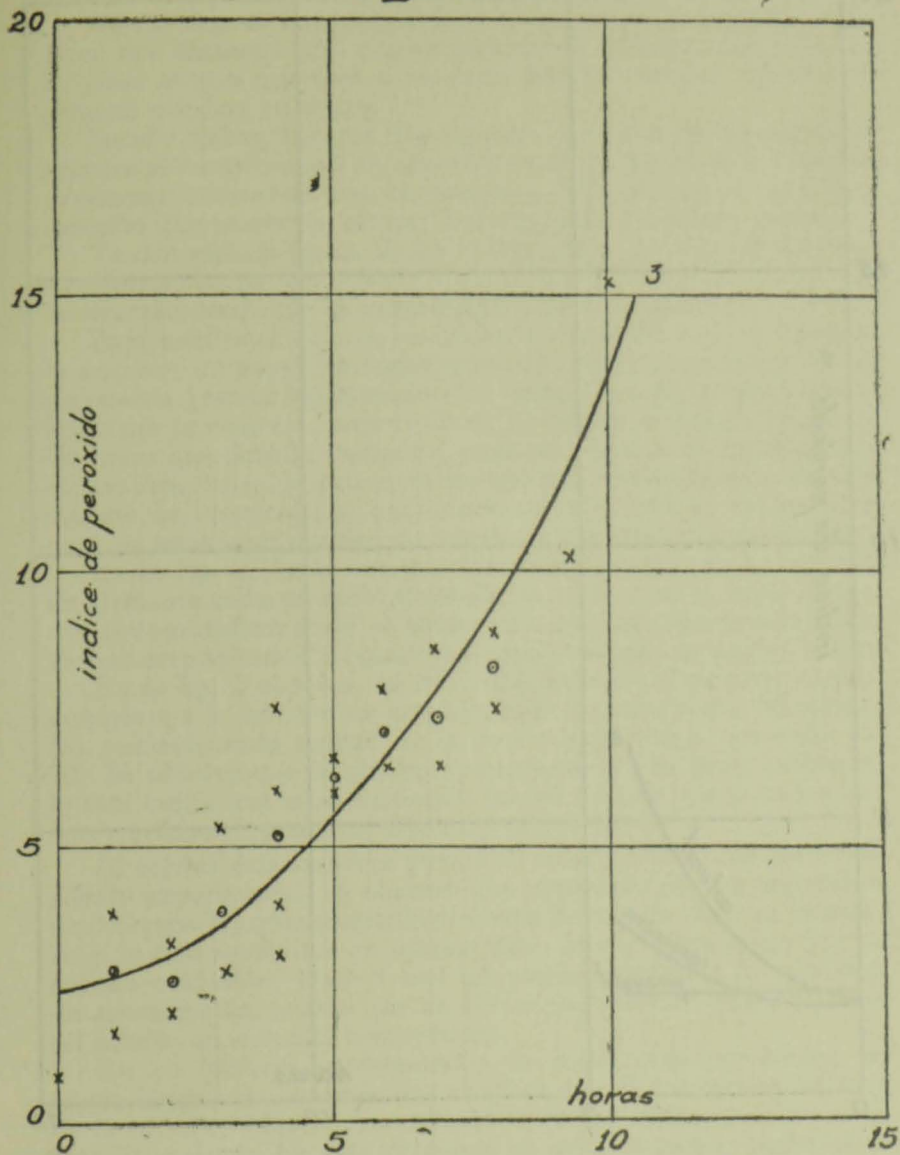
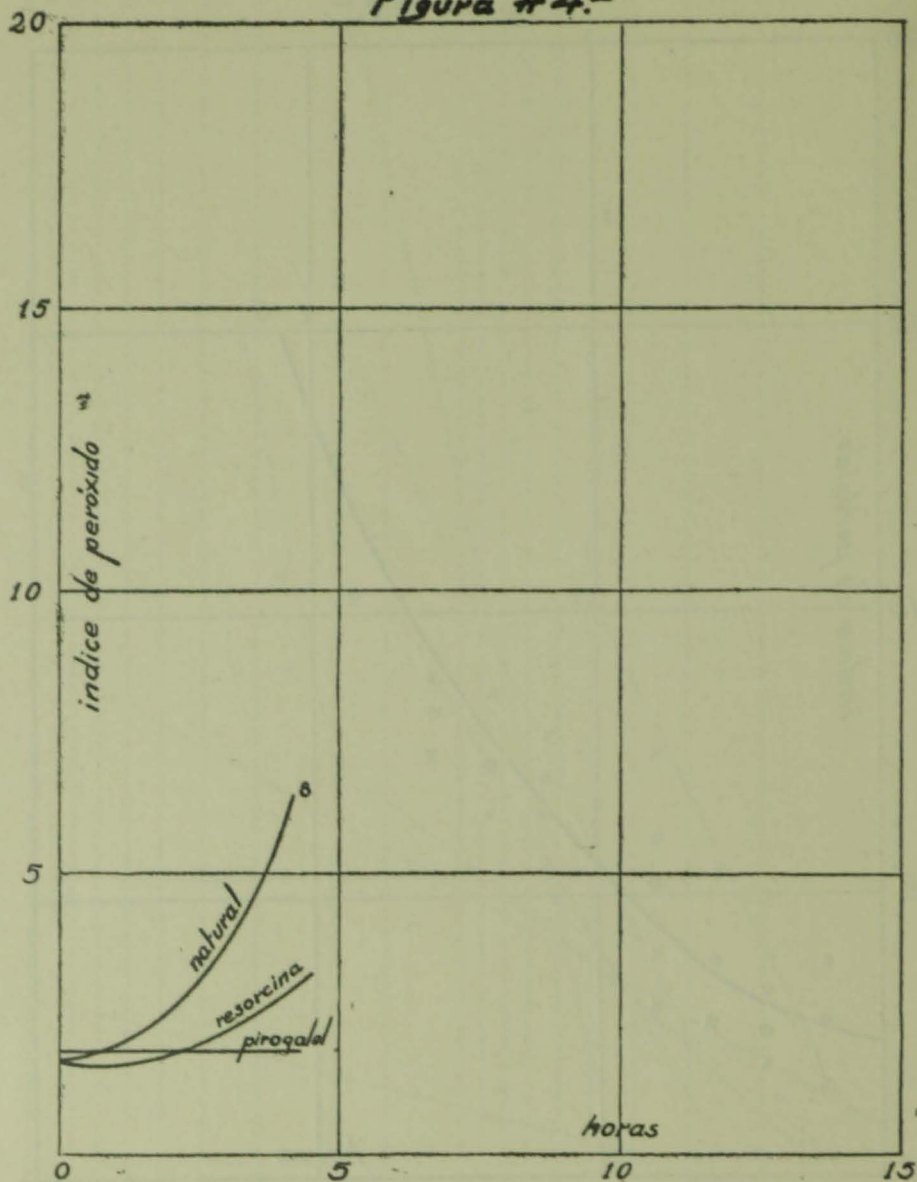


Figura #4.-



ción autocatalítica. Sin embargo, no puede por este simple hecho, deducirse definitivamente que el proceso de oxidación de las muestras, sea autocatalítico; pero sí puede tomarse como una orientación.

Ahora bien, en la reacción de la oxidación de la manteca, aparecen dos factores: uno que comprende el conjunto complejo de la grasa y otro que está constituido por la cantidad infinita de oxígeno que hay en el aire.

Siendo ambos factores dos especies químicas de las cuales la primera se transformara en cantidad variable, mientras la segunda permanece constante; nos encontramos indudablemente ante una reacción que pertenece al tipo fisico-químico de primer orden.

Ya con esto, la forma de las curvas obtenidas deja de ser una simple orientación, para convertirse en la conclusión teórica de que la reacción verificada es autocatalítica de primer orden.

Para confirmar esto se ha hecho la representación gráfica de la reacción, en papel semilogarítmico, inscribiendo en el eje de las ordenadas (escala logarítmica), los miligramos de oxígeno absorbidos por la manteca, y en el eje de las abscisas (escala regular), las horas que duró la oxidación, pues se sabe que en fisico-química, las reacciones de primer orden quedan representadas, en este sistema de coordenadas, por una línea recta que es descendente para las reacciones simples y ascendente para las autocatalizadas.

En la fig. 2, hecha en papel semilogarítmico, se ha inscrito los datos de cada muestra, trazando en cada caso la recta media, con cuya transformación se comprueba que las experimentaciones hechas corresponden a reacciones autocatalíticas de primer orden.

En la fig. 2 aparece, en trazo discontinuo, el proceso correspondiente a la muestra de manteca núm. 5, procedente del comercio, tomando cada unidad de la escala logarítmica, con valor de 10. Se observa que la gráfica corresponde a una línea quebrada, lo cual indica que la autooxidación no fué sencilla, como en las demás muestras de manteca, sino muy compleja.

Al sujetar esta manteca núm. 5 al mismo proceso de enranciamiento experimental, se observó que aparentemente se separaban dos cuerpos líquidos inmiscibles y otro dentro de ellos en suspensión, lo cual constituye un sistema típicamente heterogéneo que ha sufrido oxidación, y en el que no puede estudiarse la velocidad de autooxidación, puesto que en fisico-química sólo puede hacerse tal estudio en sistemas homogéneos.

En las gráficas representadas en papel semi-logarítmico, se puede hacer otra observación, a saber: que el coeficiente angular de la recta es diferente en cada caso, lo que indica que la absorción de oxígeno ha sido diferente en cada muestra, pudiéndose

notar que mientras mayor es la cantidad de oxígeno absorbido en un tiempo dado, mayor es la pendiente de la recta.

2.—*Temperatura usada en el enranciamiento experimental.*—La temperatura de enranciamiento en estas experiencias, ha sido como sigue: hasta la muestra núm. 6, la de ebullición del agua en México, empleando baño de agua; para la muestra núm. 7, la de 120°, con baño de aceite; y para la muestra núm. 8, la de 100°, también con baño de aceite.

3.—*Volumen de aire seco que burbujea durante un tiempo fijo, en un peso determinado de la manteca fundida.*—Este ha sido el punto más difícil de controlar en las pruebas efectuadas. Los errores notables en la autoxidación se debieron a la falta de un exacto control en la cantidad de aire que burbujeaba en el seno de la grasa.

Para un buen control estaba indicado un gasómetro o una compresora, tomando lecturas cada diez minutos; pero a falta de estos aparatos, hubo de usarse el dispositivo descrito en el capítulo anterior. Ante la imposibilidad de contar el número de burbujas por minuto, a causa de su rapidez, se midió la cantidad de agua que pasaba por la trompa en un minuto. Es indiscutible que esto no podía ser un verdadero control de la cantidad de aire que pasaba por la grasa, pues la presión del agua aumentaba o disminuía, según la cantidad del líquido que había en el tinaco, el número de llaves de agua que se abría y el tiempo que duraban abiertas.

Por tal motivo, la oxidación resultó muy variable en todas las muestras, sin encontrar relación entre ellas. Era de suponer que en las mantecas donde ya existían inicialmente un índice de peróxido mayor de 10, la oxidación ocurriera con mayor rapidez.

Hay que advertir que las muestras 7 y 8, se enranciaron en otra forma, pues se utilizó un motor de  $\frac{1}{4}$  H.P. para hacer la succión. Aunque tampoco se pudo medir la cantidad de aire burbujeado, sí se sabía que era constante, puesto que en todo momento era igual la fuerza con que trabajaba el motor.

4.—*Estudio de la manteca de cerdo, fresca y pura.*—El índice de peróxido en la manteca de cerdo puede indicar si está alterada, en vías de alteración o recién preparada.

Ya se dijo más arriba que siempre se ha considerado como enranciada una grasa que sabe y huele de manera peculiar desagradable, aunque esta apreciación varíe en cada observador. *A priori*, no se puede afirmar que una grasa no rancia esté recién preparada o próxima a enranciarse; en cambio, la determinación de su índice de peróxido es una guía excelente para conocer el estado que guarda.

Respecto de la técnica seguida, ideada por Fourmont, aunque proporciona datos bastante aproximados respecto de la cantidad de oxígeno absorbido por la grasa, no es precisa, pues en dos determinaciones efectuadas simultáneamente en la misma muestra, no se lograron resultados exactamente iguales.

No obstante, siguiendo esa técnica que, por otra parte, es bastante sencilla, se logra un resultado lo suficientemente preciso para formarse una idea del estado de alteración que guarda la manteca. Más para evitar, hasta donde sea posible, los errores en la valuación del índice, se necesita hacer la pesada con la manteca sólida, procurando la mayor precisión que sea dable.

5. *Acidez.*— Respecto de la acidez, se han hecho dos observaciones: 1a. Que cuando el índice de peróxido es bajo y la grasa comienza apenas a enranciarse, permanece constante, pero a medida que la autoxidación avanza, varía ligeramente; y 2a. Que la manteca es más susceptible a la autoxidación mientras mayor es el número de funciones ácidas libres, efectuándose más fácilmente la fijación del oxígeno a la doble ligadura, en el ácido graso no saturado, cuando está libre, que cuando se halla esterificado con la glicerina.

6. *Índice de Yodo.*— Por lo que toca al índice de yodo, es dato que no puede normar el criterio acerca del grado de alteración de la manteca, pues dicho índice permanece constante, aun cuando el valor del oxígeno peróxido sea mayor de 50, y sólo empieza a variar en una o dos unidades, cuando la cantidad de dicho oxígeno es mayor de 100. En consecuencia, no es el índice de yodo un método sensible para medir el enranciamiento.

7. *Reacciones de Kreis y de Vintilescu y Popescu.*— En las experiencias realizadas, las reacciones de Kreis y de Vintilescu y Popescu, sólo fueron positivas cuando ya la manteca estaba rancia, y por tanto, no demuestran ninguna especificidad anterior a los datos que aporta el índice de peróxido.

8. — *Bosquejo de la influencia de los antioxidenos, en los procesos anteriores.*— En estas prácticas se examinó la influencia que ejercen la resorcina y el piragalol. Al efecto, se usó una concentración de  $1.2 \times 10^{-5}$  molal, tomando como peso molecular de la manteca, el de la trioleina. Este peso se escogió arbitrariamente, pues es sabido que la manteca no tiene fórmula química definida, y de aquí, que no tenga P.M. propiamente dicho.

Observando la gráfica núm. 4, en que se ha estudiado la acción del índice de peróxido inicial, como si el antioxideno hubiera arrebatado a la manteca, parte del oxígeno peroxídico. En la resorcina, hay un ligero aumento en el índice de peróxido que apenas varía entre una hora y la siguiente. La resorcina impide que la manteca

tome todo el oxígeno que está a su disposición, pero el pirogalol es más eficaz como antioxidante, ya que quita a la grasa más oxígeno que la resorcina, y además, impide que la manteca absorba mayor cantidad. Esto se demuestra porque el índice de peróxido es constante.

Todavía no se ha explicado de manera satisfactoria, el modo como actúan los antioxidantes, pues mientras unos autores dicen que con la presencia de aquellos se forma un cuerpo nuevo por su avidéz de oxígeno impide que éste se fije en el glicérido, otros opinan que el antioxidante fija directamente el oxígeno sin formación de nuevo cuerpo. Mattill y Olcott afirman que estos antioxidantes se destruyen durante el período de inducción.

Sea como fuere, el hecho es que el antioxidante retarda bastante la autoxidación de la manteca, de modo que si un enranciamiento espontáneo tarda mucho en aparecer, más puede retardarse con la ayuda de un antioxidante. La concentración de éste es tan pequeña que probablemente no ejerce influencia nociva alguna en el organismo, cuando se le use para conservar la manteca destinada a preparaciones culinarias.

### OBSERVACIONES FINALES

Como el enranciamiento de la manteca es en muchos casos cuestión apreciativa, pudiera suceder que una persona cuyos nervios olfativos y gustativos sean menos sensibles que los de otra, niegue que está enranciada una grasa que, en opinión contraria, sí lo está; pero si un estudio científico demuestra que están presentes las características de la manteca rancia, habrá que dar la razón a quien sostiene que hay ranciedad.

Es verdad que el enranciamiento de las grasas no está definido de un modo preciso, pues no se conoce su verdadera naturaleza; pero es inconcuso que existen y que puede señalarse.

Quizá pudiera observarse que el estudio motivo de esta tesis, debía de haberse efectuado en grasas procedentes del comercio y no en manteca fabricada al efecto. A esto se puede argüir que, como ya se dijo anteriormente, la manteca de cerdo es objeto de tan múltiples adulteraciones que, prácticamente, cada comercio expende una manteca diversa. Esta multiplicidad obliga a rehuir la experimentación sobre tales productos y a buscar, para el objeto, la manteca de cerdo pura que, como también se ha dicho, se obtiene directamente del unto.

De esta manera se ha podido llegar a conclusiones generales que parten de un producto genérico que puede y debe servir de base a toda clase de preparaciones hechas con manteca de cerdo pura, a fin de evitar todo lo que pueda ser nocivo a la salud.

## CONCLUSIONES

Del estudio que abarca esta tesis, se concluyen los siguientes puntos:

- 1º REACCION DE KREIS.—No es útil porque cuando es positiva, ya está enranciada la grasa.
- 2º REACCION DE VINTILESCU Y POPESCU.—Tampoco es útil por la misma razón precedente.
- 3º ACIDEZ.—Su determinación es inútil para medir el grado de enranciamiento de la manteca, por falta de sensibilidad.
- 4º INDICE DE IODO.—Sólo varía ligeramente cuando la manteca está muy rancia. No es, por lo tanto, aplicable para medir el grado de alteración de la manteca.
- 5º INDICE DE PEROXIDO. (Técnica de A. Fourmont).—Es el método más sensible para medir el grado de alteración de la manteca. Conduce a lo siguiente:  
*Manteca fresca y pura.* Índice de peróxido medio de 2, máximo de 4; si al dato máximo se le acepta el error máximo encontrado para las determinaciones, conducirá a un índice máximo de oxígeno peroxídico para la manteca fresca de 8. El límite del periodo de inducción queda limitado por el mismo dato máximo.  
Un índice de peróxido superior a 9 indica que la manteca ya salió de su periodo de inducción y ha comenzado a enranciarse.
- 6º CONDICIONES EXPERIMENTALES MAS ACEPTABLES. Una observación a la fig. 1, indica que las condiciones experimentales mejores son las que corresponden a la muestra de manteca núm. 8, porque en cinco horas se obtienen cinco datos diferentes que marcan muy bien la zona de la gráfica.  
En cambio, la oxidación ha sido muy lenta en las otras muestras (gráficas 2, 3, 4 y 6), o muy rápida (gráficas 1 y 7).
- 7º ANTIOXIGENOS.—Las condiciones prescritas en la consideración anterior son capaces de revelar la presencia de antioxidenos, obteniéndose una curva netamente diferenciada.
- 8º Cuando se sospecha adulteración en la manteca, se puede llevar el estudio a 15 horas, y de la observación de la gráfica de oxidación, obtener las conclusiones, como en el caso de la curva núm. 5.



## BIBLIOGRAFIA.

- Cásares Gil José.—«Tratado de Analisis Químico».—Tomo II.—1927.
- Coe Mayne R. and J. A. LeClerc.—«Photochemical Studies of Rancidity». — Industrial Engineering Chemistry. — 1934. (425-248).
- Cristol P.—«Presis de Chimie Biologique Medicale» 1935. (333-334).
- Glimm E.—«Fette u Seifen».—1939-46, (348-350).
- Greenbank G. R. and G. E. Holm.—«Photochemical Oxidation of Cottonseed Oil».—Journal Of Industrial Engineering Chemistry 1933. (167-168).
- Greenbank G. R. and G. E. Holm.—«Measurement of Susceptibility of Fats Oxidation».—Journal of Industrial Engineering Chemistry.—1925. (625).
- Greenbank G. R. and G. E. Holm.—«Antioxidants Fats and Oils».—Industrial Engineering Chemistry.—1934. (243).
- Halmiton L. A. and Olcott H. S.—«Antioxidants and the Autoxidation of Fats».—Journal of Industrial Engineering Chemistry.—1935. (724-728).
- Halmiton L. A. and Olcott H. S.—«Antioxidants and the Autoxidation of Fats».—Industrial Engineering Chemistry.—1937. (217).
- Halmiton L. A. and Olcott H. S.—«Antioxidants and the Autoxidation of Fats».—J. Am. Soc. Chem.—1934. (2492-2493).
- Harrow Benjamin.—«Textbook of Biochemistry».—1943. Saunder Co. W. B.—Philadelphia & London.
- Holm G. E. and Greenbank G. R.—«Quantitative Aspects of the Kreis Test».—Industrial Engineering Chemistry.—1923. (1051-1053); y 1924, (518).
- Holm G. E. and Greenbank G. R.—«Some Factors Concerned in the autoxidation of Fats».—J. of Industrial Engineering Chemistry.—1924. (598-601).
- Hari Paul.—«Química Fisiológica».—1935. (120-124) y (340).
- Morvilles, Balatre y Pujó.—«Journal Pharmacie et Chemie».—1938.
- Rondoni P.—«Compendio de Bioquímica».—1935. (76-79) y (66-669).
- Ross Aiken Gortner.—«Outlines of Biochemistry».—1938.
- \*Saunder Co. W. B.—«Textbook of Biochemistry».—1943. Philadelphia & London.
- Smith W. B.—«The Kreis Reaction of Cottonseel-Oil products».—Industrial Engineering Chemistry.—1920. (764-766).
- Thorpe.—«Enciclopedia de Química Industrial».—1922. (Tomo IV, cap. de grasas).
- Ullmann Fritz.—«Enciclopedia de Química Industrial».—1935. (grasas).