

4a
2oje



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Propuesta para la Substitución de Antioxidantes mediante
el uso de Nitrógeno en el Proceso de la Elaboración de
Aceites y Grasas Comestibles

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS
PRESENTADA POR
MARIA JADWIGA DEGELIS MACIAK
DAVID DIAZ NAVA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

DICIEMBRE DE 1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAINE KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Propuesta para la sustitución de antioxidantes mediante el uso de Nitrógeno en el proceso de la elaboración de aceites y grasas comestibles.

que presenta la pasante: María Jadwiga Decelis Maciak

con número de cuenta: 8347914-8 para obtener el TITULO de:

Ingeniero en Alimentos ; en colaboración con :

David Díaz Nava

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de Enero de 1994

PRESIDENTE I.Q. Jorge Martínez Peniche

VOCAL Dr. Alberto Tecante Coronel

SECRETARIO Dra. Patricia Martínez Padilla

PRIMER SUPLENTE Dr. José Luis Arjona Román

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Gloria Cruz León

[Handwritten signatures and date]
17/01/94



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Propuesta para la sustitución de antioxidantes mediante el uso de Nitrógeno en el proceso de la elaboración de aceites y grasas comestibles.

que presenta el pasante: David Díaz Nava
con número de cuenta: 8347916-2 para obtener el TITULO de:
Ingeniero en Alimentos ; en colaboración con :
María Jadwiga Decelis Maciak

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de Enero de 1994

PRESIDENTE	<u>I.Q. Jorge Martínez Peniche</u>
VOCAL	<u>Dr. Alberto Tecante Coronel</u>
SECRETARIO	<u>Dra. Patricia Martínez Padilla</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. José Luis Arjona Román</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q.F.B. Gloria Cruz León</u>

[Firma]
[Firma]
[Firma]
[Firma]
17/01/94 *[Firma]*

A mis padres con todo mi cariño:

Rafael Decelis y Contreras

Jadwiga Teresa Maciak Mlnarska

A mi amigo Tim Thexton que me impulso con este tema

A mis hermanos y a mi Facultad

gracias.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	5
MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE OXÍGENO EN LOS ACEITES ..	6
DEAERACIÓN EN VACÍO	6
DESOXIGENACIÓN POR INSUFLACIÓN DE NITRÓGENO	7
ANTIOXIDANTES	8
ANTIOXIDANTES QUE TERMINAN CON LOS RADICALES LIBRES	15
AGENTES REDUCTORES O ELIMINADORES DE OXÍGENO	20
AGENTES QUELANTES	23
ANTIOXIDANTES SECUNDARIOS	25
LÍPIDOS	25
ÁCIDOS GRASOS	26
CAPÍTULO 2: DISOLUCIONES. CONCEPTOS FUNDAMENTALES	30
FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD	30
CONCENTRACIÓN	31
TIPOS DE DISOLUCIONES	32
DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS	33

LEY DE HENRY	34
CAPÍTULO 3: CÁLCULOS Y CONSIDERACIONES	36
DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN NITRÓGENO - PRODUCTO	36
SELECCIÓN DEL TIPO DE DIFUSOR Y EL DIÁMETRO DE SUS POROS	38
FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DESOXIGENACIÓN	40
LONGITUD DE RECORRIDO DE UNA BURBUJA DE GAS Y DIÁMETRO DEL MICROPORO	42
CAPÍTULO 4: RECOPIACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS EN LAS PRUEBAS INDUSTRIALES	47
METODOLOGÍA UTILIZADA EN LAS PRUEBAS INDUSTRIALES	47
DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	47
MÉTODOS Y TÉCNICAS APLICADAS	49
PRIMERA PRUEBA	50
SEGUNDA PRUEBA	50
DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES	50
HIPÓTESIS A CONTRASTAR	51
RESULTADOS DE LAS PRUEBAS	52
ANÁLISIS TÉCNICO Y ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	54
CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE COSTOS	58
ANTIOXIDANTE	58
NITROGENO	58
AHORRO PARA EL CLIENTE	59
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	60
CONCLUSIONES	60

RECOMENDACIONES.....	61
APÉNDICE A: TECNOLOGÍA DE LAS GRASAS Y LOS ACEITES ALIMENTICIOS.....	LXII
APÉNDICE B ANÁLISIS QUÍMICOS.....	LXX
MÉTODO DEL OXÍGENO ACTIVO (ESTABILIDAD).....	LXX
ÍNDICE DE PERÓXIDOS.....	LXX
APÉNDICE C RESUMEN DE LA NOTACIÓN UTILIZADA.....	LXXII
REFERENCIAS.....	LXXIV
BIBLIOGRAFÍA.....	LXXVII

Resumen

Se realizaron pruebas piloto para la sustitución del antioxidante TBHQ por Nitrógeno en la industria accitera. Para la inyección de Nitrógeno se utilizó un difusor de acero inoxidable con poros de 5μ colocado en la línea de proceso después del deodorizador. Se tomaron muestras del producto a las que se les hicieron las pruebas de peróxidos y estabilidad. Los resultados muestran una mejoría notable en la estabilidad del producto final, siendo en algunos casos hasta del 57%. También se muestra que, independientemente de las variaciones en la calidad de la materia prima, el Nitrógeno ayuda a homogeneizar la calidad del producto final y por ende a aumentar su vida de anaquel.

INTRODUCCIÓN

El Oxígeno es la principal causa de deterioro de los productos alimenticios.

La atmósfera contiene alrededor de 21% en volumen de Oxígeno que se disuelve en los productos alimenticios por contacto. Dependiendo del tipo de producto, el Oxígeno puede causar oxidación, rancidez, degradación de sabores o colores; o reducción en el contenido de vitamina C. Estos cambios también pueden darse en aquéllos productos contaminados con aire o con vapor de agua (humedad).

Las reacciones de deterioro disminuyen significativamente si se reduce la concentración de Oxígeno y la humedad del producto, dando como resultado un producto superior y prolongando el tiempo de conservación del mismo. Una de las maneras de lograrlo es mediante el burbujeo en el producto líquido de un gas inerte, principalmente Nitrógeno. Parte del gas disuelto sale del líquido y permite la entrada de las burbujas.

La inyección del Nitrógeno se hace mediante un difusor poroso colocado en la línea donde los productos fluyen. Este método permite un desplazamiento efectivo del Oxígeno disuelto sin existir alguna pérdida en la calidad del producto.

El Nitrógeno gaseoso posee además, una gran capacidad para desplazar los componentes como el Oxígeno y el vapor de agua que deben ser removidos del alimento.

El uso de Nitrógeno como sustituto de antioxidantes puede ser una solución, tanto de salud, como comercial; resolviendo así los problemas de producción y de calidad en la industria aceitera.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Demostrar que el Nitrógeno substituye efectivamente a los antioxidantes, tanto desde un punto de vista técnico, como económico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Probar el método de inyección de burbujas de gas a presión (sparging) con algunos tipos de aceites y grasas vegetales.
2. Determinar la cantidad en volumen de Nitrógeno necesaria para desplazar el Oxígeno por volumen de producto a tratar.
3. Seleccionar el tipo de difusor.
4. Determinar el diámetro del orificio del difusor.
5. Evaluar la relación costo - beneficio del uso de Nitrógeno contra el antioxidante TBHQ.
6. Evaluar los beneficios técnicos de la aplicación del Nitrógeno.
7. Evaluar la vida de anaquel del aceite y la grasa vegetales.

HIPÓTESIS

El Nitrógeno puede substituir a los antioxidantes manteniendo las características de calidad de la grasa y el aceite vegetales.

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

El uso de Nitrógeno para reducir la concentración o eliminar el Oxígeno es una técnica ya conocida en la fabricación y almacenamiento de jugos de frutas. En 1915 Gore (L'air Liquide, 1979) realizó estudios en jugos de frutas, demostrando la importancia del Oxígeno como un factor de deterioro en la calidad de los jugos. En 1916 McDermont (L'air Liquide, 1979) hizo lo mismo pero únicamente en jugo de naranja. Estos autores observaron que el color del jugo era mucho más estable en la ausencia de Oxígeno.

Matthew (L'air Liquide, 1979) realizó estudios en muestras conservadas en atmósfera sin Oxígeno y observó que estas muestras almacenadas a 35 °C no se obscurecían pasado un año.

Posteriormente se realizaron otros trabajos de investigación para establecer la relación entre el porcentaje de Oxígeno en el producto y en la atmósfera alrededor del mismo, y su vinculación con la pérdida de sabor, color y aroma.

Joslyn (L'air Liquide, 1979) indicó que el contacto del aceite con el Oxígeno daba lugar a la formación de peróxidos en las fracciones de linolécicos y por lo tanto en los lípidos. Indicando además, que los peróxidos pueden ser una fuente de Oxígeno el cual causa cambios, alterando el producto.

Otras fuentes de contaminación por Oxígeno son la corrosión interna de los contenedores metálicos y la concentración de Oxígeno en la atmósfera que rodea al líquido en el contenedor.

MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE OXÍGENO EN LOS ACEITES

Existe un método químico, que consiste en la adición de un antioxidante, y dos métodos físicos: la deaeración en vacío y la insuflación de Nitrógeno en el aceite. En estos dos casos, la técnica consiste en la reducción de la presión parcial del gas que está en contacto con el líquido, además se puede reducir la solubilidad del gas elevando la temperatura

DEAERACIÓN EN VACÍO

Se han hecho numerosos estudios de deaeración en vacío, sin embargo en la industria sólo se conocen tres tipos de equipos:

- Deaerador Centrifugo.
- Cambiador de pulverización.
- Deaerador de película.

Eliminando el Oxígeno de la atmósfera que se encuentra en contacto con el producto o desplazando el Oxígeno disuelto en él, se consigue detener, e incluso, suprimir la mayoría de las degradaciones prolongando el tiempo de conservación del producto. En el caso particular de los aceites comestibles, lo que se logra es disminuir la formación de peróxidos.

El principio del proceso es muy simple. Se basa en la Ley de Henry: "La cantidad de gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión parcial de dicho gas en la atmósfera que lo contiene". Por consiguiente la adición de Nitrógeno puro al aceite que se quiere desoxigenar, determina toda una sucesión de equilibrios entre presiones parciales del

Oxígeno contenido y el Nitrógeno inyectado, siempre en el sentido de reducir la concentración de Oxígeno en el seno del aceite.

Si se burbujea Nitrógeno en el aceite se aumenta considerablemente el área interfacial entre el gas inerte y el líquido, lo que implica una difusión mucho más rápida del Oxígeno a la superficie. En este caso, existe un desplazamiento constante del Oxígeno disuelto hacia las burbujas de Nitrógeno que las van arrastrando para restablecer en ellas el equilibrio de presiones parciales que se rompe constantemente con la entrada de nuevas burbujas de Nitrógeno.

Si se considera una gota de líquido, la molécula del Oxígeno deberá difundirse a través de la superficie del líquido y la velocidad de difusión del Oxígeno será proporcional a la concentración del Oxígeno en el líquido, y al área de superficie de la gota.

En la mayoría de los deaeradores comerciales, se puede obtener una producción efectiva introduciendo el líquido dentro del cambiador al vacío a una temperatura un poco mayor que la temperatura de saturación correspondiente a la presión total. Esta puede producirse por la caída eventual de la presión parcial sobre el líquido, de cualquier manera este incremento en la extracción del Oxígeno crea una evaporación de los componentes volátiles y del agua, lo cual es una inconveniencia importante cuando los productos volátiles son los principales responsables del aroma.

DESOXIGENACIÓN POR INSUFLACIÓN DE NITRÓGENO

Kefford (L'Air Liquide, 1979) fue el primero en tener interés por la remoción de Oxígeno mediante la insuflación de Nitrógeno.

El primer estudio concerniente a la desoxigenación por Nitrógeno fue a través del uso de columnas verticales en donde el aceite se trataba con Nitrógeno en contracorriente. Este proceso es efectivo, pero se abandonó debido a los siguientes inconvenientes:

- Las dimensiones de la columna para tratar gran cantidad de producto son considerables (6 m altura × 70 cm diámetro) y por lo tanto, el costo de estas columnas es muy elevado.
- La espuma que se forma en lo alto de las columnas es muy difícil de limpiar.

El problema se resolvió mediante el uso de inyectores pequeños que permitan tratar el aceite directamente en la línea y con un flujo importante a la salida.

La desoxigenación puede estar acompañada por insuflación de muchas burbujas pequeñas de Nitrógeno en el aceite durante su bombeo o manipulación.

El gas inerte se encuentra sobre el aceite saturado. Cuando el líquido y el gas llegan al tanque a una presión atmosférica el Nitrógeno continúa escapando hasta que la presión del gas en el líquido se iguala a la presión del líquido.

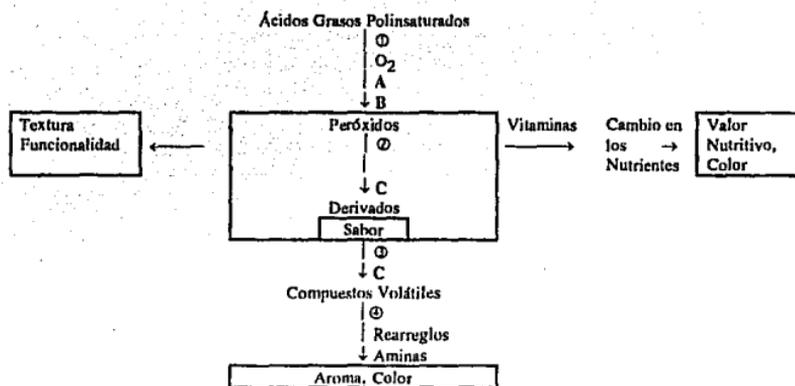
PRODUCTO	DIFUSOR		COLUMNA	
	Oxígeno disuelto/cm en [ml/l]		Oxígeno disuelto/cm en [ml/l]	
	Inicial	Final	Inicial	Final
AGUA	5.2	0.25	5.7	0.23
ACEITE	4.6	0.20	4.4	0.20

Tabla 1. Comparación de la eficiencia en la desoxigenación entre la columna y el difusor (L'air Liquide, 1979).

ANTIOXIDANTES

Los antioxidantes están definidos por la Agencia de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) como sustancias usadas para preservar el alimento mediante la retardación de su deterioro, rancidez o decoloración debida a la oxidación.

Las reacciones naturales de oxidación ocurren en aquéllos alimentos en los que existe remoción de electrones en los átomos o moléculas y permiten la reducción en los componentes del recipiente. Algunos de los resultados más efectivos incluyen el desarrollo de olores y sabores rancios en grasas, aceites y lípidos contenidos en los alimentos, posibles oxidaciones tóxicas en los productos, decoloración de los pigmentos, pérdidas de sabores y olores del producto, cambios de textura, y pérdida en los valores nutricionales debidos a la destrucción de las vitaminas A, D y E y los ácidos grasos (por ejemplo: el ácido linoléico).



Catalizadores Prooxidantes

- ⊕ Lipoxigenasa, hemoproteínas, trazas de metales, productos de la oxidación de lípidos volátiles
- ⊕ Hidroperóxido isomerasa
- ⊕ Hidroperóxido liasa
- ⊕ *Cis-3, trans-2-enal* isomerasa, alcohol dehidrogenasa

Antioxidantes

- A Superóxido dismutasa, glucosa oxidasa - catalasa
- B Antioxidantes verdaderos (v.g. tocoferoles), sinergistas, flavonoides, compuestos fenólicos
- C Productos de la reacción de Maillard

Figura 1. Productos de reacciones con ácidos grasos polinsaturados que producen cambios cualitativos y nutricionales en alimentos - los catalizadores se designan con números y los antioxidantes con letras - (Eriksson, 1982).

La oxidación de las grasas ocurre en los grupos insaturados de los triglicéridos y es una reacción en cadena autocatalizada que se puede representar por una secuencia de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Los productos de la oxidación catalizan la reacción, de tal forma que la velocidad de la reacción aumenta con el tiempo.

De esta reacción en cadena se generan aldehídos y cetonas los cuales son responsables de los sabores y olores desagradables.

Además, la oxidación es catalizada por un gran número de factores tales como el Oxígeno, la luz, el calor, los metales pesados, los pigmentos, las condiciones alcalinas y el grado de insaturación (Buck, 1985).

También están implicados como prooxidantes: la lipoxigenasa (una enzima presente en vegetales tales como frijoles y chícharos) y las hemoproteínas (estructuras de porfirina que contienen un átomo de Hierro central) (Eriksson, 1982).

Quando se desea reducir estos efectos durante el proceso comercial y de envasado o empacado se hace uso de antioxidantes y otro tipo de conservadores químicos.

Los antioxidantes se han usado en los Estados Unidos desde 1947 para estabilizar a las grasas. Su efecto inhibitor se atribuye a la donación de electrones de Hidrógeno a la grasa que contiene radicales libres formando un complejo entre el antioxidante y las cadenas de la grasa (Stuckey, 1972). Para que éste sea efectivo, debe ser añadido al inicio del proceso de manufacturación o a la grasa terminada.

Los antioxidantes no pueden hacer reversible la oxidación de un aceite rancio, ni son efectivos para suprimir la rancidez hidrolítica la cual es una hidrólisis enzimática de las grasas.

No hay un antioxidante que sea una panacea para el deterioro oxidativo de todos los productos alimenticios. La selección del antioxidante apropiado se determina por su compatibilidad y los resultados de efectividad en ciertas grasas, ésto es, grasas animales o aceites vegetales, su aplicación debe estar aprobada por la Reglas Federales de los Estados Unidos (FDA), y debe contemplar su solubilidad en la grasa o en la fase acuosa del producto, buena dispersión a través del alimento, un factor mucho más importante en alimentos con bajo contenido de grasa, y su estabilidad o afinidad después de procesada. Buck (1985) define el *acarreo* (carry through) como la habilidad del antioxidante a ser

añadido a un componente del alimento, y de no degradarse en los pasos del proceso tales como freído o cocido, y pueda así impartir estabilidad al alimento o producto terminado.

Las reglas de la FDA requieren que los antioxidantes sean declarados en los ingredientes del producto, seguidas de una explicación de su propósito.

Aquí se describirán los siguientes tipos de antioxidantes:

1. Compuestos que interceptan las cadenas de radicales libres en la oxidación de lípidos (Figura 2).
2. Reductores de Oxígeno (Figura 3).
3. Agentes quelantes (Figura 4).
4. Antioxidantes secundarios cuya función es la de romper los hidroperóxidos (Figura 5).

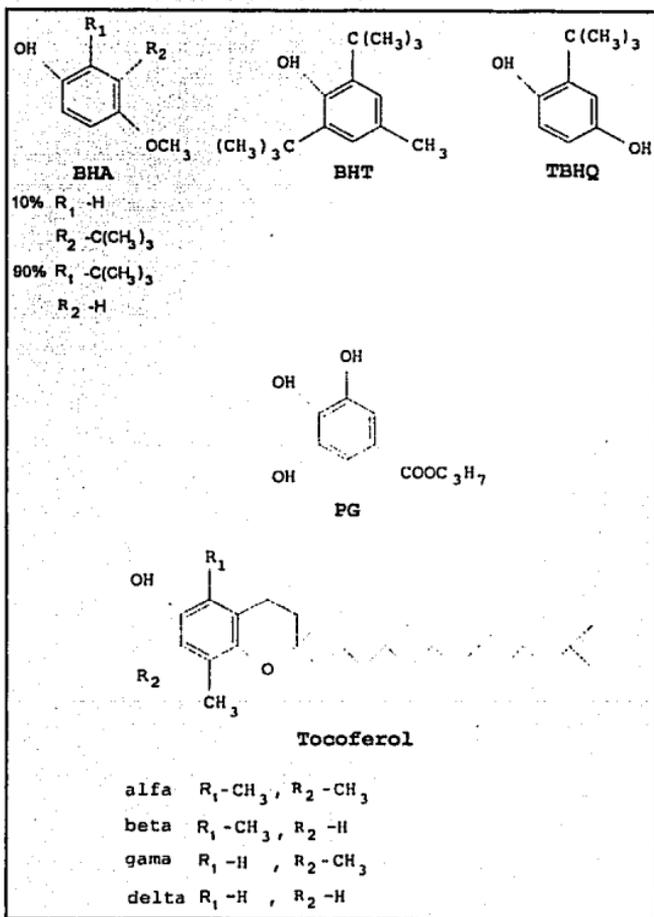


Figura 2. Estructuras químicas de algunos antioxidantes interceptores de radicales libres (Dziezak, 1986).

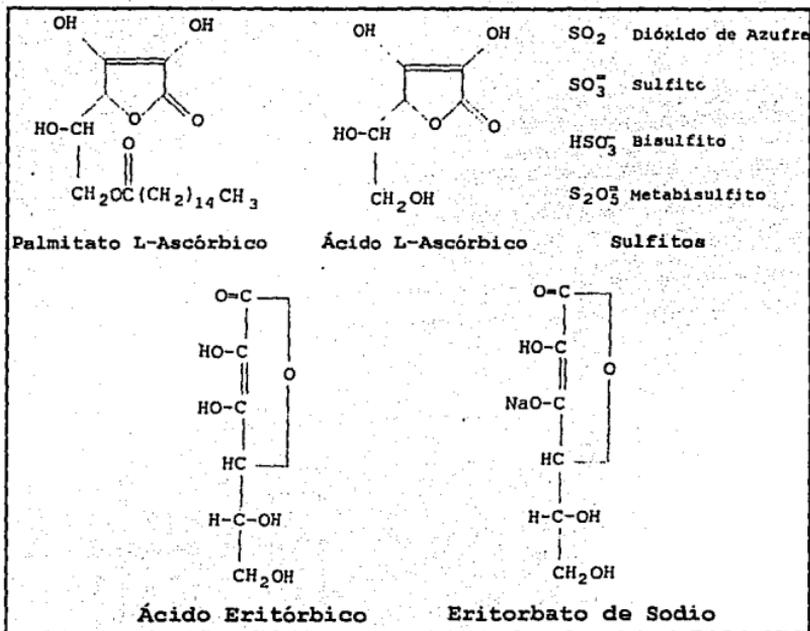


Figura 3. Estructuras químicas de algunos agentes reductores (Dziezak, 1986).

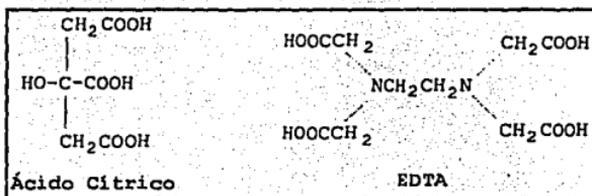


Figura 4. Estructuras químicas de algunos agentes quelantes (Dziezak, 1986).

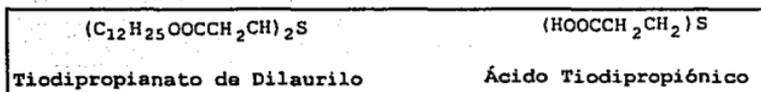


Figura 5. Estructuras químicas de algunos antioxidantes secundarios (Dziezak, 1986).

ANTIOXIDANTES QUE TERMINAN CON LOS RADICALES LIBRES

Se cree que éstos interrumpen las cadenas con radicales libres en las reacciones de oxidación contribuyendo con Hidrógeno proveniente de los grupos hidroxifenólicos formando radicales libres estables los cuales no pueden iniciar la oxidación de lípidos (Sherwin, 1978).

1. Butil Hidroxianisol (BHA) y Butil Hidroxitolueno (BHIT)

El BHA y el BHT son, al parecer los conservadores que mayor aceptación han tenido en la industria alimentaria.

El BHA es una mezcla de dos isómeros (3-tributil-4-hidroxianisol) con el componente comercial incluyendo como mínimo el 90% de 3-tri BHA (Buck, 1985). El BHA se consigue en forma de hojuelas.

El BHT se consigue en forma cristalina blanca. Ambos compuestos son extremadamente solubles en la grasa e insolubles en agua como se muestra en la Tabla 2.

SOLVENTE	BHT	BHA	TBHQ	PG
Agua	Insoluble	Insoluble	< 1	< 1
Glicerol	Insoluble	1	cercana a 5	25
Propilen glicol	Insoluble	70	30	55
Metil linol	Muy soluble	Muy soluble	> 10	1
Aceite de maíz	40	30	10	Insoluble
Manteca de cerdo	50	40	5	1

Tabla 2. Solubilidad de los antioxidantes, % de la relación en peso a 23°C (Ragnarsson, 1977).

El BHA es mejor estabilizador que el BHT.

Debido a que el BHA y el BHT son muy volátiles, es importante su presencia en el material de empaque del cual migran hacia el alimento, y por lo tanto se añaden directamente a las ceras o al empaque como emulsión.

El BHA es más efectivo en grasas animales que en aceites vegetales. Se usa además para proteger el sabor y color de los aceites esenciales; de hecho es el antioxidante más efectivo en esta aplicación (Stuckey 1972).

El BHA se usa particularmente para controlar la oxidación de cadenas cortas de ácidos grasos tales como los contenidos en aceites de coco y palma que se usan en cereales y productos de confitería, como se muestra en la Tabla 3 (Dziezak, 1986)

Allimento	BHA ^{a, b}	BHT ^{b, c}	PG ^d	TBHQ ^e
Papa desmenuzada deshidratada	50	50	---	---
Levadura activa seca	1000 ^f	---	---	---
Bebidas y postres preparadas de mezclas secas	2 ^f	---	---	---
Cereales secos para desayuno	50	50	---	---
Fruta glaseada cortada seca	32 ^f	---	---	---
Mezclas secas para bebidas y postres	90 ^f	---	---	---
Estabilizadores en emulsión para mantecas	200	200	---	---
Papa en hojuelas	50	50		
Papa granulada	10	10		
Papa dulce en hojuelas	50	50	---	---
Productos avícolas ^g	100 ^f	100 ⁱ	100	100
Salchicha seca ^h	30 ^f	30 ⁱ	30	30
Salchicha fresca ^h	100 ^f	100 ⁱ	100	100
Carnes secas ^h	100 ^f	100 ⁱ	100	100

^a 21 CFR 172.110

^b Los valores mostrados representan el total de BHA y BHT

^c 21 CFR 172.115

^d 21 CFR 184.1660

^e CFR 172.185

^f solo BHA

^g 9 CFR 381.147 (f) (3)

^h 9 CFR 318.7 (c) (4)

ⁱ solo BHT

Tabla 3. Niveles máximos de antioxidante permitidos por la FDA en PPM, utilizados en aplicaciones específicas. Ref: Código de Reglas Federales (CFR). 1985

2. Terbutil Hidroquinona (TBHQ)

Se conoce como el mejor aditivo para proteger de su oxidación a los aceites para freír, y al igual que el BHA y el BHT, provee una buena estabilidad al producto terminado (Buck 1984).

La Eastman Chemical Products, Inc. (1983) propone al TBHQ como un sustituto en la hidrogenación del aceite incrementando la estabilidad oxidativa.

La adición de 200 ppm de TBHQ produce una estabilidad de 50 AOM (Método de Oxígeno activo).

La cantidad de TBHQ requerida para reemplazar o substituir la hidrogenación se puede estimar a partir de una curva de concentración de TBHQ contra índice de peróxidos (Sherwin, 1978).

El TBHQ es soluble en aceite y grasa (Tabla 2) y no forma complejos con el Hierro y Cobre pero sí con el Propil galato.

Debido a sus excelentes propiedades de estabilidad en aplicaciones de freído, es relativamente poco efectivo en aplicaciones de cocido u horneado (Buck 1985).

La FDA permite usarlo en concentraciones máximas de 0.02% o 200 ppm, basado en el contenido de grasa, incluyendo aceites esenciales (volátiles) del alimento.

3. Propil Galato (PG)

El PG es un antioxidante sintético que ha ido ganando simpatía desde que fue aprobado por la FDA en 1947. Se prepara comercialmente mediante la esterificación del ácido gálico con alcohol propílico, seguida de una destilación para remover el exceso de alcohol.

Funciona muy bien como estabilizante de grasas animales y aceites vegetales pero en estos últimos en grado menor que el TBHQ. A 148 °C pierde su efectividad y por lo tanto no es bueno en las aplicaciones de freído que involucran temperaturas por arriba de 190 °C. Debido a que sus iones de quelatos de Hierro forman complejos azul-negro, se usa siempre con un quelato cítrico para eliminar la pre-oxidación de los iones Hierro y Cobre.

La FDA permite su uso en concentraciones no mayores al 0.02% del contenido de grasa o aceite incluyendo el contenido de aceites esenciales del alimento.

4. Tocoferoles

Los tocoferoles son quizá los mejores antioxidantes naturales. Están presentes en los tejidos de las plantas como mezcla de homólogos δ y α . Su actividad antioxidante decrece de δ hasta α , β y γ (Figura 3) y la vitamina E aumenta.

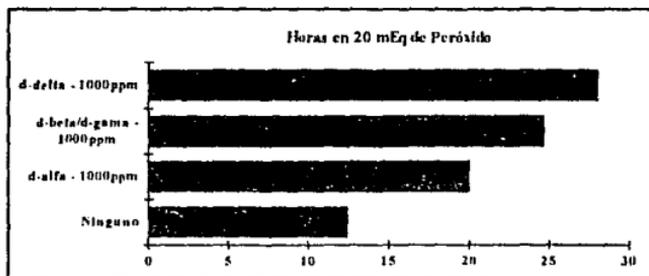


Figura 6. Actividad de estabilización de diferentes formas del d-tocoferol sobre grasa de cerdo (Henkel, 1986).

Dugan (1980) indicó que los tocoferoles eran efectivos como antioxidantes en varios productos, incluyendo tocino, mantequilla, margarina, y aceite de girasol.

Su mayor potencia como antioxidantes la tienen en grasas animales, carotenoides, y vitamina A (Cort, 1974). Los aceites vegetales insaturados con contenidos inherentes de tocoferol no se ven muy beneficiados con la adición de éstos.

La concentración permitida de su uso va de 0.01 - 0.02%.

Los tocoferoles son más estables en grasas animales que en los aceites vegetales.

Debido a su sensibilidad al calor, los tocoferoles se pierden generalmente durante el refinamiento, deodorizado y las operaciones de proceso.

Se pueden obtener tocoferoles mediante la destilación de varios productos; Sin embargo la mayoría de los tocoferoles disponibles son sintetizados. Debido a su cadena alquímica son altamente miscibles en grasas y aceites, asegurando una dispersión fácil.

AGENTES REDUCTORES O ELIMINADORES DE OXÍGENO.

Los agentes reductores tienen la función de retardar la rancidez mediante la transferencia de átomos de Hidrógeno.

1. Palmitato Ascórbico

El Palmitato Ascórbico se caracteriza por su olor a cítrico. Es quizá uno de los agentes más efectivos para la eliminación del Oxígeno (Porter, 1972). La posición 2 de su cadena no puede ser substituída asegurando la actividad en el barrido del Oxígeno.

El Palmitato Ascórbico no tiene restricciones en cuanto a niveles de concentración, incrementa la vida de anaquel de los aceites vegetales cuando se usa al 0.01%. De acuerdo con Cort (1974), el Palmitato Ascórbico al 0.01% es más efectivo que el BHA y el BHT al 0.02% en la acción inhibitoria de la rancidez. Al igual que otros antioxidantes estabiliza los aceites vegetales como también las papas que son frías en este aceite.

Este compuesto es muy poco soluble en agua (0.00018 g/100 ml), es más soluble en grasas, por ejemplo en aceite de coco la solubilidad es 0.12 g/100 ml, y es mucho más soluble en etanol: 12.5 g/100 ml (Cort, 1974).

La actividad del antioxidante se puede detectar en niveles del 0.003 - 5.0%, estos niveles exceden su solubilidad.

Los sistemas con Palmitato Ascórbico incluyen generalmente Ácido Cítrico para promover la gelificación y como emulsificante.

Se pueden utilizar concentraciones mayores del 10% con emulsificantes.

2. Sulfitos

Los sulfitos representan otro grupo de compuestos que tienen propiedades antioxidantes, sin embargo se usan más en la actividad antimicrobiana. Los más utilizados son el Dióxido de Azufre, el Sulfito de Sodio, el Bisulfito de Potasio y el Bisulfito de Sodio.

Los sulfitos controlan efectivamente el oscurecimiento no enzimático como también algunas reacciones enzimáticas. Se usan en frutas, en vegetales, sin embargo deben añadirse en concentraciones muy pequeñas (10 ppm) y no excederse.

3. Ácido Ascórbico

El Ácido Ascórbico también tiene la función de eliminar el Oxígeno, haciéndolo particularmente en productos embotellados o en latas conteniendo un espacio de aire.

Se requieren cerca de 3.5 mg de Ácido Ascórbico para desplazar 1 cm³ de Oxígeno por espacio libre (Cort, 1982).

Para ser activo, el Ácido Ascórbico requiere que las posiciones 2 y 3 de sus cadenas no estén substituídas y permitan formar uniones con el Oxígeno. Se oxida como Ácido Dehidroascórbico dando lugar a la no oxidación del producto. Es mejor que el BHA y BHT para retardar la rancidez, pero en menor grado que el TBHQ y el Propil galato en sistemas de aceite con contenidos altos de tocoferol.

Su habilidad para reducir componentes se puede extender a los antioxidantes. El Ácido Ascórbico y su sal de sodio, ascorbato de sodio, son en hipótesis regeneradores de antioxidantes fenólicos mediante la contribución de átomos de Hidrógeno a los radicales fenoxilícos producidos por la oxidación lipídica (Lindsay, 1976). Packer, et al, (1979),

encontraron que los tocoferoles se recirculaban de sus estados oxidados a expensas del Ácido Ascórbico cuando éste era añadido al sistema.

El Ácido Ascórbico es soluble en agua, por lo cual tiene una actividad como antioxidante muy difícil. Cuando se usa en combinación con otros antioxidantes, funciona sinérgicamente promoviendo los efectos antioxidantes.

El Ácido Ascórbico se usa como conservativo y no tiene restricciones en las cantidades a utilizar.

Se usa en vinos, cerveza, fruta, vegetales, bebidas, mantequilla, carne curada y productos de pescado.

4. Glucosa Oxidasa

La Glucosa Oxidasa es una enzima que controla la rancidez removiendo el Oxígeno disuelto. La enzima cataliza una reacción entre el Oxígeno y la Glucosa, uniendo el Ácido D-glucónico y el Peróxido de Hidrógeno. La Catalasa, un constituyente de los sistemas comerciales de la Glucosa Oxidasa, previene la acumulación del Peróxido de Hidrógeno en el alimento ya que lo hidroliza en agua y Oxígeno. La reacción se da hasta que los sustratos de Glucosa y Oxígeno se agotan.

La enzima se obtiene de diversos organismos, la principal fuente es el *Aspergillus niger* (Finnsugar Biochemicals, 1986).

La Glucosa Oxidasa se utiliza en los procesos de transformación del huevo para remover la Glucosa de la Albúmina y en huevos enteros. Da estabilidad a los huevos deshidratados evitando su oscurecimiento.

Su uso principal es como estabilizador de bebidas cítricas que contengan jugos naturales y aceites.

La Glucosa Oxidasa fue sancionada en 1958 por la Food Additives Amendment calificándola como un ingrediente alimenticio y no como aditivo. Se encuentra activa en los rangos de pH de 2.5 a 7.0 y a una temperatura de 50 °C.

La Glucosa Oxidasa no se usa mucho en la industria de alimentos debido a su costo y a la renuencia de los productores para su fabricación y para ser añadida a los alimentos no dulces.

5. Ácido Eritórbico

El Ácido Eritórbico y su sal sódica son agentes fuertemente reductores, actúan como eliminadores de Oxígeno y reducen el Oxígeno molecular.

El Ácido Eritórbico se usa como conservador alimentario.

Los eritorbatos son más estables en condiciones ácidas que bajo condiciones neutras.

Se pueden usar el Ácido Eritórbico y el Cítrico como alternativa a los sulfitos. Esta combinación particular se usa para retardar la rancidez y decoloración en alimentos del mar, ensalada de vegetales y manzanas. Cuando se usan concentraciones de 150 - 200 ppm, tanto del ácido como de su sal suprimen el deterioro oxidativo de las frutas congeladas (Pfizer, 1986).

El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) permite el uso del ácido y la sal sólo en conjunto con agentes curantes en el puerco y cortes de carne.

AGENTES QUELANTES.

Los agentes quelantes no son antioxidantes, sino forman complejos con los iones metálicos prooxidativos tales como el Hierro y el Cobre y desempeñan un papel muy

importante como estabilizadores de alimentos. Estos agentes tienen un par no compartido de electrones en su estructura molecular promoviendo la formación de compuestos de coordinación.

Los quelantes más usados son el Ácido Cítrico y sus sales, fosfatos y las sales del Ácido Etilenediamintetraacético (EDTA):

1. Ácido Cítrico

El Ácido Cítrico es un buen quelante que se usa mucho en la industria alimenticia. En productos pesqueros el ácido cítrico se usa sinérgicamente con el Ácido Ascórbico en solución para coordinar prooxidantes de la rancidez e inactivar ciertas enzimas que permiten el deterioro. Esta combinación sinérgica permite el uso de una menor concentración de ambos ácidos: 0.25%.

Combinado con otros antioxidantes, el Ácido Cítrico previene la rancidez oxidativa de las salchichas (0.003%) y carnes secas (0.01%).

El Ácido Cítrico secuestra iones metálicos en los aceites y grasas contenidos en los alimentos cuando se usa en concentraciones del 0.005 - 0.02% (Pfizer, 1982).

2. Polifosfatos

Los polifosfatos se derivan del Ácido Fosfórico y también se coordinan con los iones metálicos.

Los que muestran la mejor habilidad secuestrante son los polifosfatos de cadena corta particularmente el Ácido Pirofosfórico y el tripolifosfato de Sodio, con una disminución en la eficiencia cuando el pH se incrementa (FMC, 1986).

3. EDTA

El EDTA es otro agente quelante permitido como conservador. Forma complejos muy estables por su acción secuestrante con el Hierro, Cobre y Calcio.

Su mayor eficiencia como secuestrante se logra a pH altos en donde los grupos carboxílicos se disocian.

ANTIOXIDANTES SECUNDARIOS.

Dentro de estos antioxidantes se encuentran el Ácido Tiodipropiónico y el tiodipropionato dilauril. Éstos descomponen al Peróxido de Hidrógeno durante la oxidación de lípidos en productos finales estables. Además ambos componentes están aprobados por la FDA como conservadores químicos. Se ha reportado (Lindsay, 1976) que estos conservadores se usan más como estabilizadores de resinas poliolefinicas que en alimentos.

LÍPIDOS.

Los lípidos son un grupo de compuestos de estructura heterogénea muy abundantes en la naturaleza, del que las grasas y los aceites son los representantes más importantes. Están formados por Carbono, Oxígeno e Hidrógeno y en ciertos casos también pueden contener Fósforo y Nitrógeno. Dentro de los compuestos clasificados como lípidos existe una gran variedad de sustancias que presentan poca similitud en su estructura química, pero todos tienen la particularidad de que son solubles en disolventes orgánicos e insolubles en agua; de hecho, esa es la caracterización de lípidos: compuestos solubles en éter, cloroformo y otros disolventes no polares, pero insolubles en agua. La distinción

genérica que existe entre un aceite y una grasa es que los aceites son líquidos a temperatura ambiente, mientras que las grasas son sólidas. Normalmente, los aceites son de origen vegetal (soya, algodón, cacahuete, cártamo, ajonjolí, etc.), mientras que las grasas son de origen animal (cerdo, oveja, etc).

ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos son los componentes más abundantes de los lípidos, aunque generalmente no se encuentran en estado libre como tales, sino en forma esterificada como parte constituyente de los diferentes acilglicéridos, que según el sistema de que se trate, puede ser positiva o negativa para la calidad organoléptica de cada producto.

La gran mayoría de los ácidos grasos de los alimentos son lineales y monocarboxilados, varían en la longitud de su cadena y grado de insaturación y contienen normalmente un número par de átomos de Carbono ya que su metabolismo y aprovechamiento biológico se lleva a cabo a través de moléculas de Carbonos pares, como es la acetil coenzima A. Sin embargo, también existen ácidos grasos con un número impar de átomos de Carbono, pero se encuentran en concentraciones muy bajas en grasas animales y vegetales.

Los ácidos grasos se han dividido en dos grandes grupos: saturados e insaturados, dependiendo de la presencia o ausencia de dobles ligaduras en su molécula.

Ácidos Grasos Saturados

Los ácidos grasos saturados varían de C_4 a C_{20} , siendo los más comunes el ácido palmítico (C_{16}) y el ácido esteárico (C_{18}), aunque algunas grasas también contienen cantidades razonables de C_{20} y de ácidos de una cadena mayor. El punto de fusión del

ácido graso saturado es directamente proporcional al tamaño de su cadena de átomos de Carbono, por lo que los de C_4 a C_8 son líquidos entre 20 y 25°C, mientras que los de C_{10} en adelante son sólidos en el mismo rango. Por otra parte, la solubilidad de los ácidos grasos disminuye a medida que aumentan la longitud de la cadena y el peso molecular de la molécula, como ocurre con el ácido butírico (C_4) que es completamente miscible en agua, mientras que del C_{12} en adelante son inmiscibles.

Ácidos Grasos Insaturados

Los ácidos grasos insaturados tienen una mayor reactividad química que los saturados debido a la presencia de dobles ligaduras. Estos ácidos predominan sobre los saturados, especialmente en los aceites vegetales y en las grasas de animales marinos que viven a bajas temperaturas. Su punto de fusión disminuye a medida que aumenta el grado de insaturación y su sensibilidad a las reacciones de oxidación es mayor cuanto más insaturado sea el ácido; los puntos de fusión de los ácidos insaturados son menores que los de los saturados para una misma longitud de la cadena de átomos de Carbono. Los ácidos grasos que contienen solo una doble ligadura se llaman monoinsaturados o monoenoicos, y a los de más de una se les denomina poliinsaturados o polienoicos. La mayoría de los ácidos monoinsaturados presentan su doble ligadura entre los átomos de Carbono 9 y 10, mientras que los poliinsaturados tienen una ligadura entre los Carbonos 9 y 10 y las restantes están desplazadas hacia el extremo metileno terminal de la cadena.

Debido a sus dobles ligaduras, los ácidos grasos insaturados presentan dos tipos de isomerismo:

- a) geométrico cis-trans, y

- b) posicional, causado por la diferencia en la localización de las dobles ligaduras en la cadena de átomos de Carbono.

La mayoría de los ácidos grasos en la Naturaleza son del tipo cis, mientras que los trans se encuentran en grasas hidrogenadas comerciales y en algunas provenientes de rumiantes. El ácido oleico se puede transformar en su isómero trans, llamado ácido eláídico, a través de una reacción de hidrogenación catalizada con óxido nítrico o selenio. En términos generales, los ácidos grasos insaturados con una configuración cis tienen puntos de fusión menores que los trans para el mismo tamaño de molécula.

La presencia de los diferentes isómeros geométricos de los ácidos grasos influye considerablemente en las características físicas y químicas de las grasas que los contengan y su determinación se puede llevar a cabo usando métodos espectroscópicos en el infrarrojo.

Triacilglicéridos

Los triacilglicéridos son los acilglicéridos más abundantes en la naturaleza y los principales constituyentes de todas las grasas y aceites ya que suman más de 90% de los lípidos totales.

Las características físicas y químicas de los triacilglicéridos dependen fundamentalmente del tipo, la concentración y la forma de distribución de los ácidos grasos en las tres posiciones del glicerol.

Las propiedades físicas y químicas de las grasas y los aceites están directamente relacionadas con los triacilglicéridos que contengan, y éstos a su vez dependen de sus ácidos grasos. Las características más importantes de los ácidos grasos son el grado de insaturación, la forma isomérica y la longitud de la cadena; además de estos factores

intrínsecos, el polimorfismo de los triacilglicéridos es otro aspecto de mucha importancia que influye decisivamente en las propiedades de los lípidos.

El polimorfismo se debe a la capacidad de las grasas para adquirir diferentes formas cristalinas, que dependen de cómo se orienten en el estado sólido sus acilglicéridos constituyentes. El polimorfismo es de gran importancia debido a que cada forma cristalina de los triacilglicéridos tiene diferentes propiedades y características, lo que se refleja en el comportamiento global de la grasa. Los triacilglicéridos que presentan el fenómeno de polimorfismo son aquellos que tienen ácidos grasos de distintas longitudes de cadena y grados de insaturación.

Durante el almacenamiento, las grasas comerciales sufren cambios en sus formas cristalinas, lo que trae consigo modificaciones en sus puntos de fusión. La velocidad de este cambio depende de la composición de la grasa, de las condiciones de cristalización, de la temperatura y del tiempo de almacenamiento; la agitación mecánica y los tratamientos térmicos durante el procesamiento y almacenamiento aceleran la velocidad de transformación de los cristales. La forma del cristal tiene un efecto muy marcado en el punto de fusión y la funcionalidad de la grasa, lo que afecta sus aplicaciones industriales.

CAPÍTULO 2: DISOLUCIONES. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Una disolución verdadera se define como una mezcla físicamente homogénea de dos o más sustancias. Esta definición no tiene restricción en el estado de agregación o de las cantidades relativas de los constituyentes y consecuentemente una disolución puede ser gaseosa, líquida o sólida y puede variar en su composición con grandes márgenes. Los compuestos puros no se consideran disoluciones.

En general, la sustancia que se disuelve se llama soluto y la sustancia en donde se lleva a cabo la disolución se llama disolvente.

Cuando se habla de solubilidad de sólidos en líquidos no es difícil saber que el sólido es el soluto y el líquido el disolvente, sin embargo cuando se trata de la solubilidad en líquidos tales como acetona y agua o dioxano y agua, los cuales se disuelven en todas sus proporciones es difícil diferenciar cual es el disolvente y cual es el soluto.

FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

El que una sustancia se disuelva en otra varía dependiendo de la naturaleza del soluto y del disolvente, la temperatura, y la presión. En general el efecto de la presión en la solubilidad es menor a menos que se trate de gases. De cualquier manera, el efecto de la temperatura es usualmente el más importante. La dirección en la cual la solubilidad de una sustancia en un disolvente cambie con la temperatura dependerá del calor de disolución.

CONCENTRACIÓN.

La concentración de los constituyentes de una disolución se puede expresar en diferentes formas, siendo las más comunes:

- Porcentaje en peso.
- Porcentaje en volumen.
- Peso del soluto por peso definido del disolvente.
- Peso del soluto por peso definido de la disolución.
- Molaridad (número de moles del soluto por litro de la disolución).
- Normalidad (número de equivalentes del soluto por litro de la disolución).
- Molalidad (número de moles del soluto por 1000 gramos de disolvente).
- Fracción molar.

La fracción molar de cualquier constituyente de una disolución está definida como el número de moles de la sustancia particular presente dividida por el número total de moles de todos los constituyentes de la solución.

$$x_n = \frac{n_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} \quad (1)$$

Si en lugar del número de moles se tienen los pesos de los constituyentes, entonces las fracciones molares se podrán calcular con ayuda de los pesos moleculares:

$$x_a = \frac{W_a / M_a}{W_a / M_a + W_b / M_b + \dots + W_n / M_n} \quad (2)$$

donde W_i representa el peso de todas las especies y M_i sus respectivos pesos moleculares.

El método para expresar las concentraciones depende enteramente de la conveniencia y de los propósitos que se tengan. Las concentraciones expresadas tomando como base el volumen, como los porcentajes por volumen, normalidad, y molaridad, pueden variar con la temperatura de manera dependiente con la expansión térmica de la solución en volumen.

TIPOS DE DISOLUCIONES.

Se pueden preparar disoluciones con muchos componentes, sin embargo aquí sólo se mencionarán disoluciones binarias, es decir disoluciones conteniendo dos compuestos únicamente. Estas disoluciones pueden ser:

- Gas en un gas.
- Líquido en un gas.
- Sólido en un gas.
- Gas en un sólido.
- Líquido en un sólido.
- Sólido en un sólido.
- Gas en un líquido.
- Sólido en un líquido.
- Líquido en un líquido.

Para los propósitos que este trabajo tiene nos referiremos únicamente a las disoluciones de gases en líquidos.

DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS.

Los gases se disuelven en los líquidos para formar disoluciones verdaderas. El grado de solubilidad depende de la naturaleza del gas, la naturaleza del disolvente, la presión, y la temperatura. Los gases como el Nitrógeno, Hidrógeno, Oxígeno y el Helio, se disuelven en el agua sólo en un grado ligero, mientras que los gases como el Ácido Clorhídrico y el Amoníaco son muy solubles. La mayor solubilidad en estos casos se puede explicar por medio de una reacción química con el disolvente para formar ácido hidroclorehídrico e hidróxido de amonio, respectivamente. En los gases mencionados inicialmente no existe una interacción química entre el soluto y el disolvente, la solución se formará de acuerdo al efecto de atracción entre las moléculas del disolvente y las moléculas del soluto.

La solubilidad depende en su mayoría de la naturaleza del disolvente. Los gases como el Nitrógeno, y el Monóxido de Carbono son mucho más solubles en alcohol etílico que en agua a la misma presión y temperatura, mientras que el sulfuro hidrogenado y el Amoníaco son más solubles en agua que en alcohol etílico. Frecuentemente, la afinidad que se tiene entre el soluto y el disolvente permite una mayor solubilidad, como es evidente el caso en que los vapores del hidrocarburo se disuelven más rápidamente en un hidrocarburo y otros disolventes orgánicos que en agua. Sin embargo no sólo la similitud química es un criterio infalible en la solubilidad. Por ejemplo, el Acetileno, cuyas características químicas son diferentes a las del agua, se disuelve más en ella a 0°C que en Oxígeno.

LEY DE HENRY

La dependencia de la concentración de soluto con la presión está dada, para las soluciones ideales diluidas por la Ley de Henry:

$$p_j = x_j K_j \quad (3)$$

donde p_j es la presión parcial del soluto j ,

x_j es la fracción molar del soluto j en la disolución, y

K_j es una constante conocida como la constante de Henry.

Si se conoce la constante de Henry para el gas en cuestión, se puede calcular la solubilidad del mismo. En la Tabla 4 se presentan los valores de la constante de Henry para algunos gases.

Gas	$K \rightarrow$ [Torr]
H ₂	5.34×10^7
N ₂	6.51×10^7
O ₂	3.30×10^7
CO ₂	1.25×10^7

Tabla 4. Valor de la constante de Henry para algunos gases en agua a 298 °K (Atkins, 1991).

La solubilidad de los gases en la mayoría de los líquidos disminuye con el incremento de la temperatura, como ejemplo, se presenta la siguiente tabla de coeficientes de solubilidad a diferentes temperaturas. El coeficiente de solubilidad de un gas está definido como el volumen en centímetros cúbicos del gas, referido a condiciones estándar, que se disuelve en 1cm³ de disolvente a una temperatura dada y bajo una presión de 1 atm.

Gas	0°C	10°C	25°C	50°C	100°C
CO ₂	1.713	1.194	0.759	0.436	---
H ₂	0.02148	0.01955	0.01754	0.01608	0.0160
N ₂	0.02354	0.01861	0.01434	0.01088	0.0095
O ₂	0.04758	0.03802	0.02831	0.02090	0.0170

Tabla 5. Coeficientes de Solubilidad Estándar de Gases en Agua a Diferentes Temperaturas (Maron y Prutton, 1963).

Ya que la solubilidad disminuye a temperaturas muy altas, los líquidos que contienen muchos tipos de gases disueltos pueden ser purgados haciéndolos hervir. Pero éste no es siempre el caso. Hay algunos gases que son más solubles a altas temperaturas que a bajas, y por lo tanto no pueden ser removidos por calentamiento, como es el caso del Cloruro de Hidrógeno en agua.

CAPÍTULO 3: CÁLCULOS Y CONSIDERACIONES

DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN NITRÓGENO - PRODUCTO

Tomando como base la ley de Henry, se tiene que en el equilibrio, la cantidad de gas disuelto (solute) en el líquido es directamente proporcional a la presión parcial del mismo gas por encima de la superficie.

El tiempo para alcanzar el equilibrio es muy largo en la mayoría de los casos, por lo que no es económicamente atractivo. La velocidad para alcanzar el equilibrio se puede incrementar aumentando el área superficial de las burbujas (área interfacial entre el gas inerte y el líquido) y disminuye con la solubilidad del gas en el líquido.

Además, para una cantidad específica de gas el área superficial de las burbujas es inversamente proporcional a su diámetro (d) debido a esto, es importante el poder generar burbujas pequeñas para lograr un área de contacto mayor entre las burbujas y el líquido y realizar el proceso en menos tiempo (Dahlqvist, et al., 1985).

La ecuación de Henry también se puede expresar de la siguiente manera (Dahlqvist, et al., 1985):

$$n = k \times m \quad (4)$$

donde n es la fracción en volumen (moles) del Oxígeno en la fase gaseosa,

k es una constante de Henry modificada, y

m es la fracción volumen del Oxígeno en el líquido.

Haciendo un balance de volumen para el soluto:

$$V_g \times n + V_l \times m = V_l \times m_0 \quad (5)$$

donde V_g es el volumen del gas inerte,

V_l es el volumen del líquido, y

m_0 es la fracción volumen del Oxígeno (gas) en el líquido antes de inyectar el Nitrógeno.

combinando 4 y 5:

$$m = \frac{m_0}{1 + (V_g/V_l)k} \quad (6)$$

donde V_g/V_l es la relación de volumen del gas inerte en el líquido.

La solubilidad del Oxígeno en la mayoría de los aceites vegetales corresponde a 50 ppm (0.05 g/litro) y suponiendo que la densidad del aceite es 1.0 g/l a 20 °C, se da un nivel de saturación para Oxígeno de 3.5 % en volumen, en equilibrio con aire al 21 % de Oxígeno en volumen. Con estas suposiciones, $m_0 = 0.035$ y de la ec. (4): $k = n/m$, $k = 0.21/0.035$ y por lo tanto, $k = 6$.

Siguiendo con el ejemplo, si 1 m³ de aceite vegetal se asperja idealmente con 2 m³ de Nitrógeno puro, el nivel final de Oxígeno se calcula mediante la ecuación (6): $m = 0.035 / 1 + 2 \times 6$, es decir, $m = 0.00269$.

Con lo anterior, lo que quedaría en el líquido en el equilibrio sería cerca de 0.27 % en volumen de Oxígeno u 8% de la cantidad original, lo que significa que el 92% del Oxígeno sería removido.

Investigaciones experimentales han demostrado que se puede lograr una eficiencia, prácticamente del 85% de volumen de Oxígeno removido, con una relación de flujo de dos a uno. Es decir, el doble en Nitrógeno gas por líquido en Volumen (Dahlqvist, I., 1985).

SELECCIÓN DEL TIPO DE DIFUSOR Y EL DIÁMETRO DE SUS POROS.

El burbujeo de Nitrógeno a contracorriente puede ser logrado mediante 3 métodos:

- A) Columnas empacadas.
- B) Columnas de burbujeo.
- C) Inyección de burbujas de gas a presión (*sparging*).

En una columna, el gas que entra por el fondo fluye hacia arriba en contra corriente del líquido que se trata de desoxigenar.

En el caso de una columna empacada, ésta contiene un gran número de empaques orientados al azar. Esto proporciona una gran área de contacto entre el líquido y el gas, lo que hace posible obtener concentraciones del componente volátil usando cantidades pequeñas de gas inerte. La desventaja en el uso de este método es que el equipo es muy costoso y necesita de un cuidadoso diseño para trabajar adecuadamente.

Una columna de burbujeo consiste de un tanque conteniendo el líquido y una unidad de inyección de gas colocada en el fondo. Este equipo es muy poco eficiente en comparación con una columna empacada. Sin embargo su uso es muy común debido a su simplicidad. Estos equipos operan ya sea por lotes o continuamente.

El método mas usado para el burbujeo es el llamado "Sparging" el cual es muy económico y de fácil aplicación. En este método, una unidad especial es usada para inyectar el Nitrógeno en el flujo del líquido a una presión tal que exceda a la de este.

La figura 7 muestra un inyector típico colocado en la línea de flujo, donde el líquido entra a una alta velocidad y el Nitrógeno es inyectado a través de un difusor. El equipo que se ha usado en este trabajo es de este tipo y un esquema típico de estas instalaciones es mostrado en la figura 8.

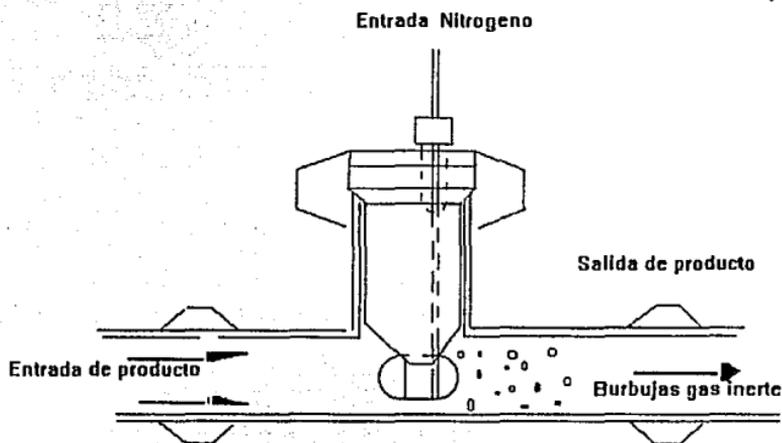


Figura 7. Esquema de un Inyector Típico.



Figura 8. Instalación Típica para el "Sparging" de Nitrógeno.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DESOXIGENACIÓN

La eficiencia, es decir, la cantidad en volumen de Oxígeno eliminado por una cantidad dada de Nitrógeno depende de varios factores que han sido determinados por una serie de experimentos a nivel piloto. Algunos de estos factores son fijos debido al tipo de construcción, y los resultados no pueden cambiar debido a las características ya especificadas de los inyectores disponibles en el mercado. Se pueden involucrar otros factores como la selección de material adicional, el ensamblaje de la instalación o en su funcionamiento.

Los factores principales que influyen en la desoxigenación son (L'air Liquide, 1979):

1. La naturaleza del líquido, principalmente su viscosidad. Experimentos llevados a cabo con agua pura y con agua azucarada (100 g/l) han demostrado que el incremento de viscosidad es favorable para la desoxigenación. Aunque lo anterior no siempre es válido, ya que dependerá de las propiedades fisicoquímicas de producto.

2. El tiempo de contacto. Entre más grande es la relación gas/líquido en volumen, mayor es la cantidad de Oxígeno obtenida después de 1.5 m de tubería que en aquellas de entre 10 y 20 m. Prácticamente esta diferencia es del orden de 4 a 10% para una relación gas/líquido de 0.2 y cae a menos del 2% y generalmente tiende a cero para relaciones de burbuja mayores a 0.7.

Si es posible, la longitud de la tubería entre el inyector y el tanque de recepción debe ser tal que el tiempo de contacto esté entre los 10 y los 30 segundos. En los casos donde las cantidades de Nitrógeno sean mayores, se puede reducir este tiempo a entre 2 y 5 segundos.

3. El diámetro de los poros (tamaño de burbuja). Como se mostró en el capítulo anterior un pequeño decremento en el tamaño de burbuja incrementa considerablemente la superficie de contacto entre el gas y el líquido lo cual permite un equilibrio mucho más rápido entre las presiones parciales de las fases gaseosa y líquida.

Una gran velocidad del líquido que pasa a nivel del difusor y la turbulencia que se crea por el ángulo de posición de éste son los dos elementos que favorecen la formación de pequeñas burbujas y el rápido intercambio entre las fases gaseosa y líquida. De hecho, una rápida remoción de las burbujas de la superficie del difusor evitarán su rápida coalescencia y prevendrá su rápido crecimiento más allá del diámetro de expulsión como se puede observar al inyectar gas en un líquido estático.

4. El número de etapas. Para la misma cantidad de gas, la cantidad en volumen de Oxígeno será mayor si la operación de desoxigenación es llevada a cabo varias veces

(varios pasos en la misma línea, por medio de insuflación de gas por varios inyectores) separado por un eyector de aire para su evacuación.

5. La cantidad de Oxígeno disuelto. Es evidente que a mayor cantidad de Oxígeno, se necesitará más Nitrógeno. Un aspecto importante para la determinación del diseño del difusor de Nitrógeno es el cálculo de la longitud que recorrerá una burbuja de gas de diámetro indeterminado.

LONGITUD DE RECORRIDO DE UNA BURBUJA DE GAS Y DIÁMETRO DEL MICROPORO

Las características de la superficie o de la interfase guardan relación con la formación, propiedades físicas y estabilidad de las dispersiones; por lo que es fundamental tomar en cuenta los conceptos básicos de tensión superficial (Treybal, 1980, Glasstone, 1976).

La solubilidad y la viscosidad están relacionadas con la energía libre superficial que puede interpretarse como el trabajo necesario para aumentar en un cm^2 la superficie, por lo tanto, la tendencia de los líquidos a contraerse se refleja en una disminución de la energía libre. Como consecuencia de lo anterior, una superficie se comporta como si estuviera en un estado de tensión al que se puede atribuir un valor definido llamado tensión superficial, que es la misma en cada punto y en todas direcciones a lo largo de la superficie del líquido, y se define como la fuerza que actúa sobre un línea de un cm de longitud de superficie: $\tau = F / L$, o:

$$F = \tau \times L \quad (7)$$

donde: F es la fuerza necesaria para vencer la tensión superficial,

τ es la tensión superficial de la fase continua, y

L es la longitud de alcance con F determinada.

También se tiene que tomar en cuenta la variación de la tensión superficial con la temperatura (Glasstone, 1976). La tensión superficial generalmente disminuye al elevarse la temperatura.

La ecuación de Eötvös es una forma de expresar la relación tensión superficial - temperatura, que se basa en el Principio de Estados Correspondientes y que indica que la velocidad de cambio de la energía superficial molar con la temperatura es la misma para todos los líquidos independientemente de la temperatura inicial.

En 1893 W. Ramsay y J. Shields (Glasstone, 1976), encontraron que a temperaturas no cercanas al punto crítico se debe modificar la ecuación de Eötvös y expresar la dependencia de la tensión superficial con la temperatura como sigue:

$$\tau \times [M / \rho]^{(2/3)} = k_e \times (T_c - T - 6) \quad (8)$$

donde: M es el peso molecular del líquido,

ρ es la densidad del líquido,

M/ ρ es el volumen molar,

k_e es la constante de equilibrio, aproximadamente 2 para líquidos como el agua y triglicéridos, y

T_c es la Temperatura crítica del líquido.

Así mismo incluyendo la energía superficial necesaria para dilatar 1 cm²:

$$E_s = \tau \cdot (T \times [\Delta\tau/\Delta T]) \quad (9)$$

donde: T es la temperatura en [°K],

$T \times [\Delta\tau/\Delta T]$ es la cantidad de energía calorífica que se ha de suministrar,

E_s es la energía superficial en [erg/cm²], y

τ está dada en [dinas/cm].

Los diámetros de burbuja pueden variar en el caso de espumas o dispersiones gas-líquido desde 1 μ a varios centímetros.

Cálculo del tamaño de burbuja (Perry, 1973):

Para un régimen individual de burbuja, es decir, para la formación individual de burbujas a través de un orificio de tamaño conocido, los factores que determinan el tamaño de la burbuja son: la tensión interfacial líquido-gas y las densidades del líquido y del gas, de acuerdo con la siguiente relación (Perry, 1973):

$$D^3 = (6D\tau) / (g\rho_l)$$

$$R^3 = (3 \times \tau \times r) / (2 \times g \times \rho) \quad (10)$$

donde: r es el radio del orificio del difusor,

R es el radio de la burbuja,

g es la aceleración de la gravedad, y

ρ es la densidad de la solución.

$$\text{De (8)} \quad \tau = k_v \times (T_c - T - 6) / [M/\rho]^{(2/3)}$$

$$\text{De (7): } L = F / \tau$$

Y sabiendo que:

$$F = P \times A \quad (11)$$

donde P es la presión de alimentación del gas, y

A es el área de la burbuja.

Obtenemos:

$$L = P \times A / \tau \quad (12)$$

$$A = \pi \times R^2 \quad (13)$$

y con (10)

$$A = \pi \times [(3 \times \tau \times r) / (2 \times g \times \rho)]^{(2/3)} \quad (14)$$

Substituyendo 14 en 12 y 8, tenemos:

$$L = (P \times \pi \times [(3 \times \tau \times r) / (2 \times g \times \rho)]^{(2/3)}) / \tau \quad (15)$$

con

$$\tau = (k_c \times (T_c - T - 6)) / (M/\rho_2)^{(2/3)} \quad (16)$$

donde: L es la distancia que asciende la burbuja,

τ es la tensión superficial del medio continuo,

r es el radio del orificio,

g es la aceleración de la gravedad,

ρ_1 es la densidad de la solución dispersora,

ρ_2 es la densidad del medio continuo

P es la presión de alimentación,

k_e es la constante de equilibrio (aproximadamente 2 para agua y triglicéridos),

T_c es la temperatura crítica del líquido,

T es la temperatura de operación, y

M es el peso molecular del líquido.

Notas:

1. La ecuación (16) se usará cuando no se tenga un valor de τ .
2. La presión de alimentación normalmente es de 1 a 5 kg/cm².
3. Los diámetros de los orificos de los difusores comunmente usados oscilan entre valores de 1 a 5 μ , o algún otro valor comercial.

CAPÍTULO 4: RECOPIACIÓN DE DATOS Y RESULTADOS EN LAS PRUEBAS INDUSTRIALES.

METODOLOGÍA UTILIZADA EN LAS PRUEBAS INDUSTRIALES.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El difusor seleccionado fue fabricado especialmente para estas pruebas, teniendo las siguientes características:

Material	Acero Inoxidable 316
Tipo de difusor	Bridado en sus extremos
Longitud del difusor	10 cm
Diámetro del difusor	3 in
Diámetro de la malla porosa	5 μ

La instalación del difusor se hizo después del deodorizador (Apéndice A) y antes de llegar al tanque de almacenamiento, cerca de una válvula de paso de la que se tomó la muestra y se analizó en el laboratorio.

La tubería utilizada fue de Cobre de 1/2" de ϕ .

Los accesorios consistieron en válvulas de paso hacia el panel de control y una válvula de no retroceso antes del difusor.

La instrumentación consistió en un rotámetro para Nitrógeno y un regulador de presión colocado antes del rotámetro.

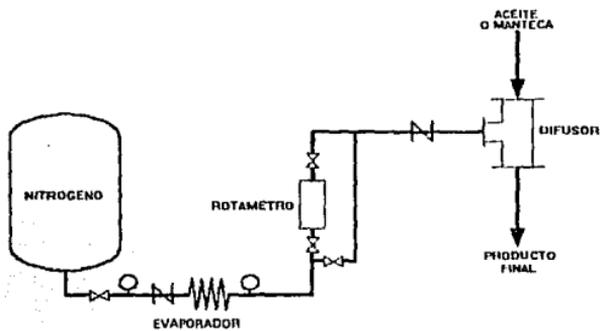


Figura 3. Diagrama de la Instalación Experimental.

MÉTODOS Y TÉCNICAS APLICADAS

Las pruebas se realizaron a lo largo de dos meses del año productivo de la industria accitera. Se realizaron pruebas en los siguientes productos:

- Aceite de maíz deodorizado
- Aceite de maíz envasado
- Manteca deodorizada
- Manteca envasada

Se tomó una muestra del producto al final de cada ciclo de procesamiento por lotes. Dicha muestra se tomó después del deodorizador, antes de llegar a los tanques de almacenamiento.

La muestra se analizó en el laboratorio de dos diferentes maneras (Apéndice B).

- Índice de peróxidos, y
- estabilidad (prueba del Oxígeno activo).

Los resultados se analizaron mediante el método estadístico de t-Student y χ^2 .

Los pasos que se siguieron para el control de la prueba en campo fueron:

1. Mantener abierta la válvula del termo de Nitrógeno líquido.
2. Abrir válvula para permitir el paso del gas por el rotámetro, manteniendo cerrada la válvula del by-pass.
3. Ajustar el regulador de presión a 6 Kg/cm².
4. Controlar el flujo en el rotámetro entre 8 y 9 m³ por hora (5 ft³/min).

5. Tomar las muestras de producto.
6. Analizar la muestras en el laboratorio.

PRIMERA PRUEBA

Se inyectó Nitrógeno en una relación de 2:1 bajo las siguientes condiciones: presión de 6 kg/cm² y con un flujo de 8 a 9 m³/h.

El Nitrógeno se aplicó primero en el aceite, y posteriormente en la manteca. Debido a algunos problemas de la operación por lotes intercalados de aceite y manteca, en algunas ocasiones el operario en turno no abrió la alimentación del Nitrógeno.

Dado lo anterior, los resultados de esta prueba no son absolutamente confiables.

SEGUNDA PRUEBA

En esta segunda prueba se trató de asegurar que no se presentaran los problemas de operación mediante la inyección de Nitrógeno bajo las mismas condiciones anteriores, pero de manera continúa.

DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES

La medición del oxígeno es indirecta y se obtiene a través del índice de peróxidos y de la estabilidad del producto terminado. El diseño experimental permite que todos los demás factores permanezcan constantes, en particular, la cantidad de antioxidante (Nitrógeno), la presión y la temperatura.

HIPÓTESIS A CONTRASTAR

Se puede substituir el uso de TBHQ por Nitrógeno como antioxidante manteniendo las características de calidad de la grasa y el aceite vegetales.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS

Primera Prueba (Valores de peróxido en ppm de enero a junio con antioxidante y junio con N₂)

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	0.391	0.349	0.401	0.397	0.491	0.502	0.376
σ	0.086	0.119	0.090	0.189	0.177	0.189	0.104

Tabla 6. Aceite deodorizado.

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	0.639	0.664	0.662	0.733	0.764	0.734	0.643
σ	0.131	0.155	0.194	0.217	0.154	0.175	0.151

Tabla 7. Aceite envasado.

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	64.2	63.9	65.6	42.3	72.5	47.6	42.7
σ	36.4	39.1	38.0	33.7	50.0	33.2	30.1

Tabla 8. Estabilidad del aceite.

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	0.191	0.179	0.197	0.112	0.109	0.144	0.144
σ	0.138	0.105	0.141	0.120	0.129	0.178	0.157

Tabla 9. Manteca deodorizada.

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	0.432	0.357	0.384	0.365	0.383	0.401	0.314
σ	0.141	0.142	0.120	0.155	0.180	0.235	0.163

Tabla 10. Manteca envasada.

Etapa	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	N ₂
Media	109.0	36.8	30.4	56.5	44.7	23.1	15.5
σ	79.7	14.5	22.4	39.6	50.3	16.3	9.35

Tabla 11. Estabilidad de la manteca.

Segunda Prueba (Valores de peróxido en ppm de julio a octubre con antioxidante y octubre con N₂)

Etapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	0.417	0.449	0.455	0.416	0.345
σ	0.119	0.111	0.146	0.091	0.091

Tabla 12. Aceite deodorizado.

Etapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	0.503	0.767	0.824	0.724	0.641
σ	0.579	0.148	0.143	0.453	0.117

Tabla 13. Aceite Envasado.

Etapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	47.4	41.2	45.9	46.9	43.2
σ	41.1	34.3	25.9	22.7	12.4

Tabla 14. Estabilidad del aceite.

Etapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	0.147	0.196	0.202	0.207	0.133
σ	0.145	0.139	0.130	0.113	0.095

Tabla 15. Manteca deodorizada.

Etapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	0.413	0.398	0.513	0.435	0.401
σ	0.165	0.141	0.167	0.163	0.163

Tabla 16. Manteca envasada.

Etiapa	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	N ₂
Media	26.8	22.1	32.2	26.3	17.2
σ	40.4	21.8	31.6	17.1	12.2

Tabla 17. Estabilidad de la manteca.

Se presentan en forma condensada, los resultados promedio de la pruebas estadísticas en ppm de peróxido.

Tipo	TBHQ Prueba 1 (Enero a Junio)	N ₂ (Junio)	TBHQ Prueba 2 (Julio a Octubre)	N ₂ (Octubre)
Maiz Deodorizado	0.421	0.376	0.434	0.345
Maiz Envasado Peróxidos	0.699	0.643	0.779	0.641
Maiz Envasado Estabilidad	59.3	42.7	45.3	43.2
Manteca Deodorizada	0.155	0.144	0.189	0.133
Manteca Envasada Peróxidos	0.367	0.314	0.439	0.400
Manteca Envasada Estabilidad	50.0	15.5	26.8	17.2

Tabla 18. Datos proporcionados por el cliente.

ANÁLISIS TÉCNICO Y ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

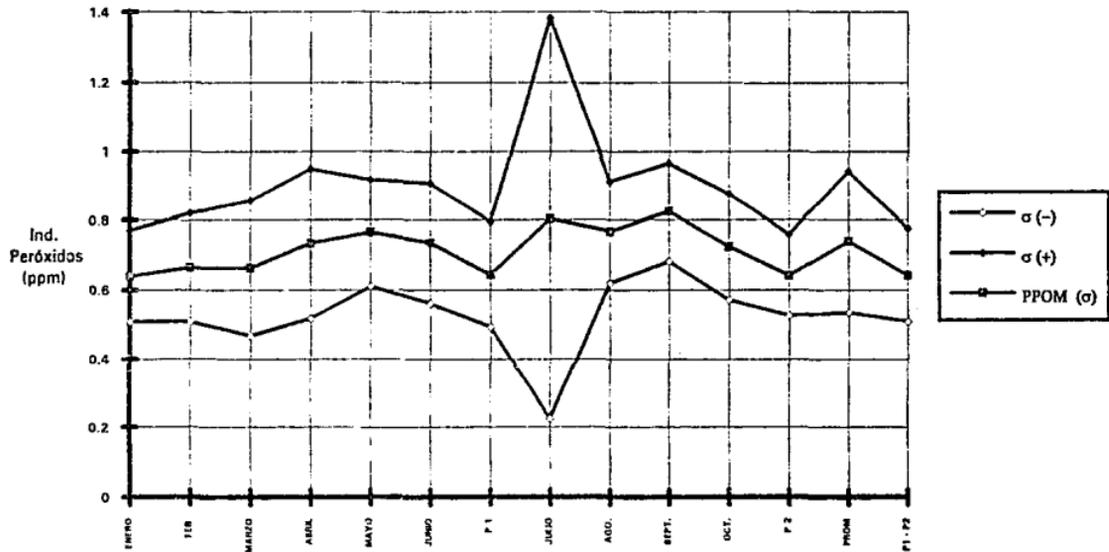
De los datos estadísticos, se obtuvieron el promedio y la variancia, y se vió la reducción de peróxido en forma porcentual. Como se muestra en las gráficas de las páginas siguientes.

La línea intermedia representa los promedios obtenidos de peróxido o de estabilidad, según sea el caso, por mes, por prueba y los promedios de las pruebas con TBHQ y con Nitrógeno.

Las mismas gráficas se presentan en forma de gráfica de barras para darnos una imagen más sencilla de los resultados. Comparando el promedio de los meses sin Nitrógeno,

contra el promedio de las pruebas con Nitrógeno (P1-P2) observamos que el promedio con Nitrógeno es más pequeño que el promedio sin Nitrógeno (TBHQ). La altura de la barra es la variancia, que es una medida de dispersión, que representa el porcentaje en promedio que se alejan los valores obtenidos del valor promedio, es decir, que tan pareja es la calidad del producto.

SPARGING MAIZ DE ENVASE



Comparación de índice de peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

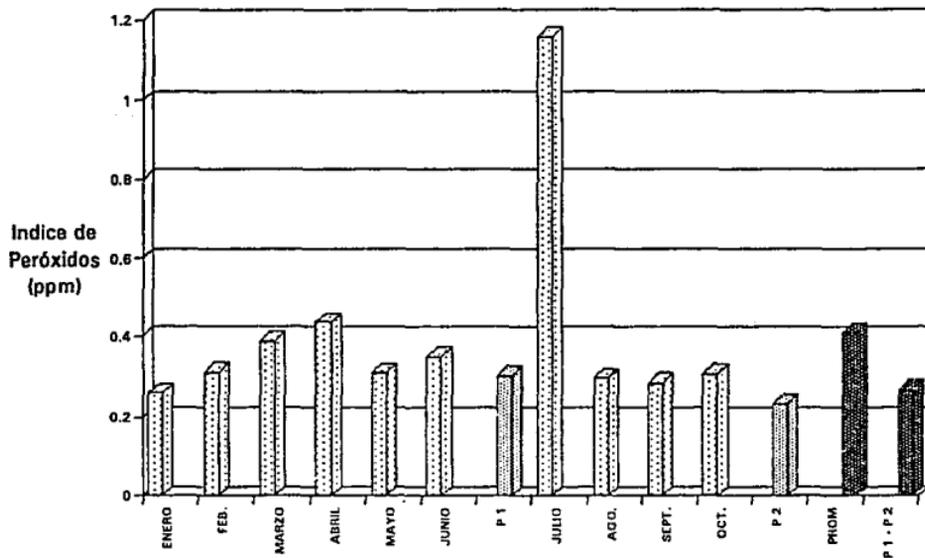
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1-P2 : Suma de promedios con nitrógeno

SPARGING MAIZ ENVASADO



Comparación de Índice de Peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

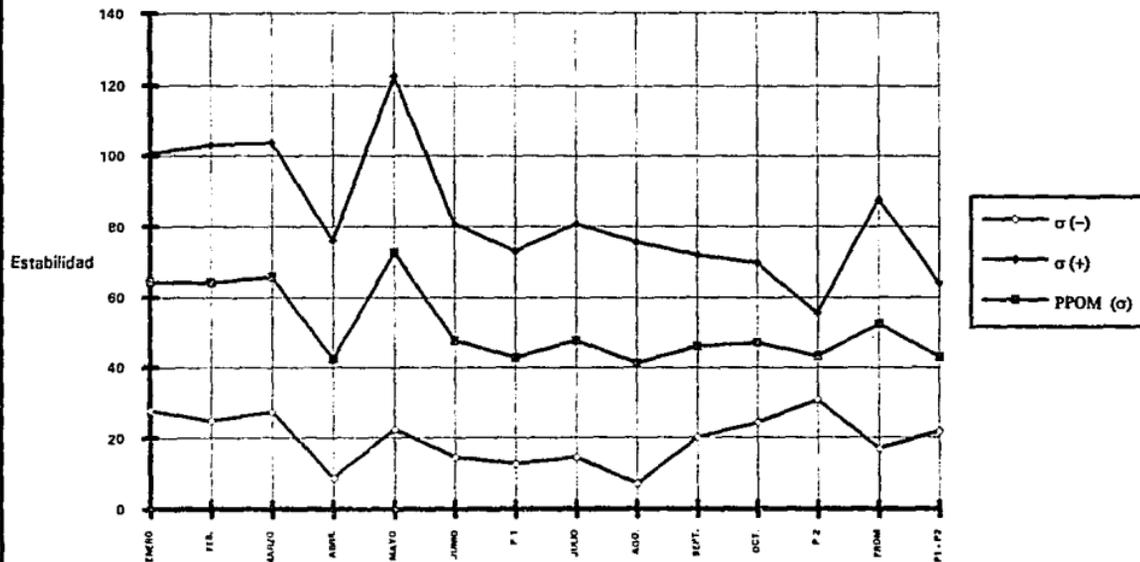
P 1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P 2 : Segunda prueba con nitrógeno

P 1- P 2 : Suma de promedios con nitrógeno

SPARGING MAIZ ENVASADO EST.



Comparación de la estabilidad Nitrógeno vs TBHQ

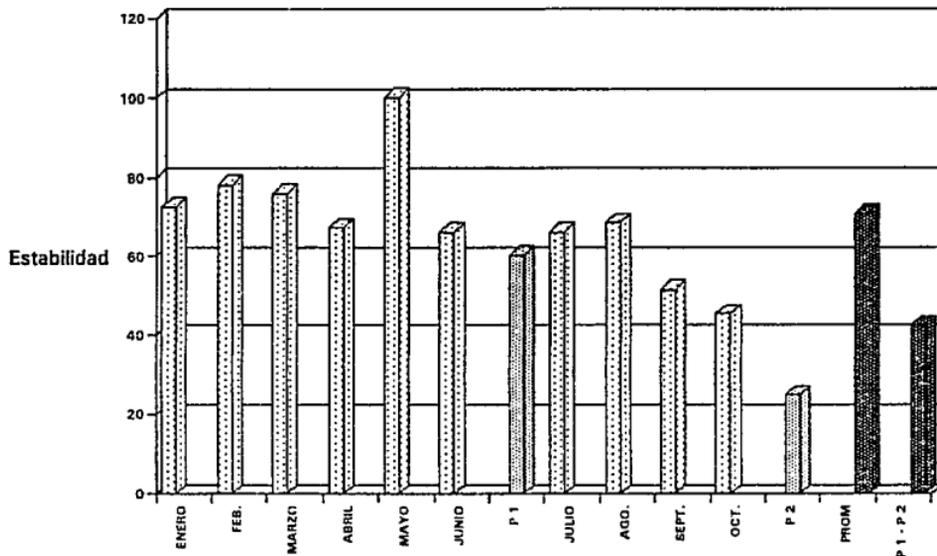
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

**SPARGING
MAIZ ENVASADO EST.**



Comparación de la estabilidad Nitrógeno vs TBHQ

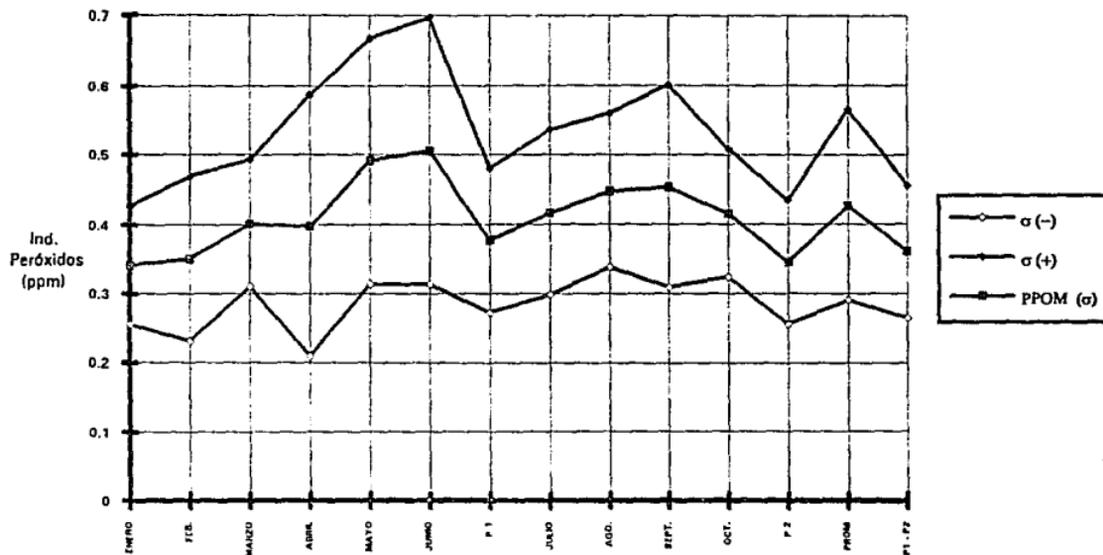
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno .

SPARGING MAIZ DEODORIZADO



Comparación de índice de peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

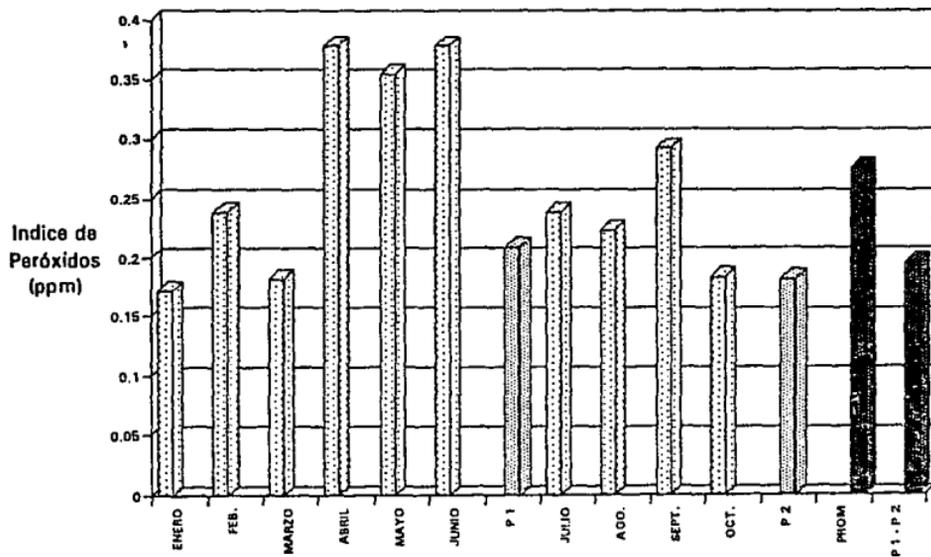
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

**SPARGING
MAIZ DEODORIZADO**



Comparación de Indice de Peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

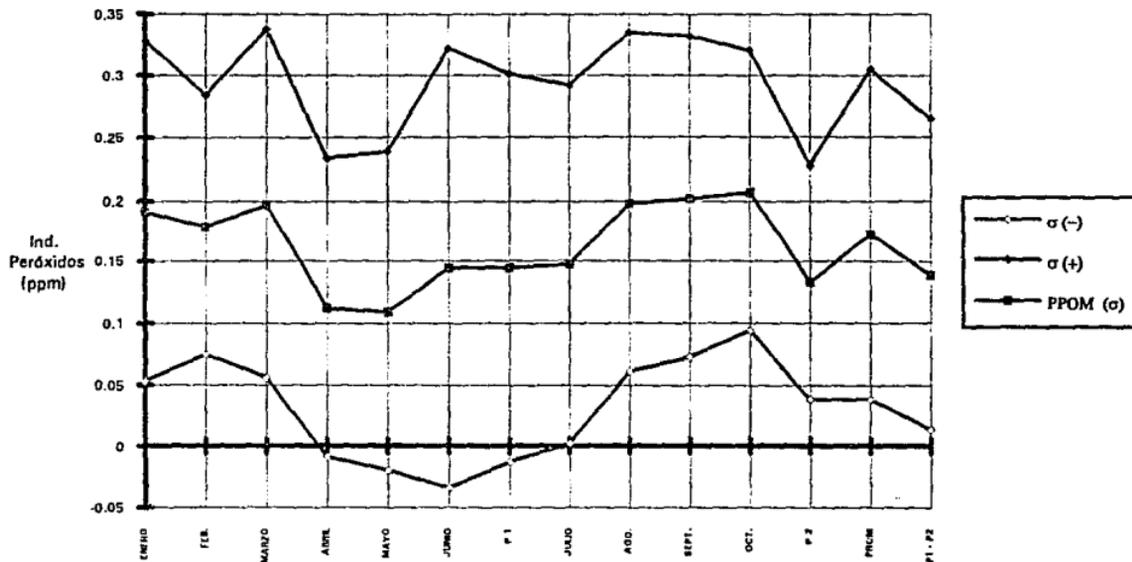
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

SPARGING MANTECA DEODORIZADA



Comparación de índice de peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

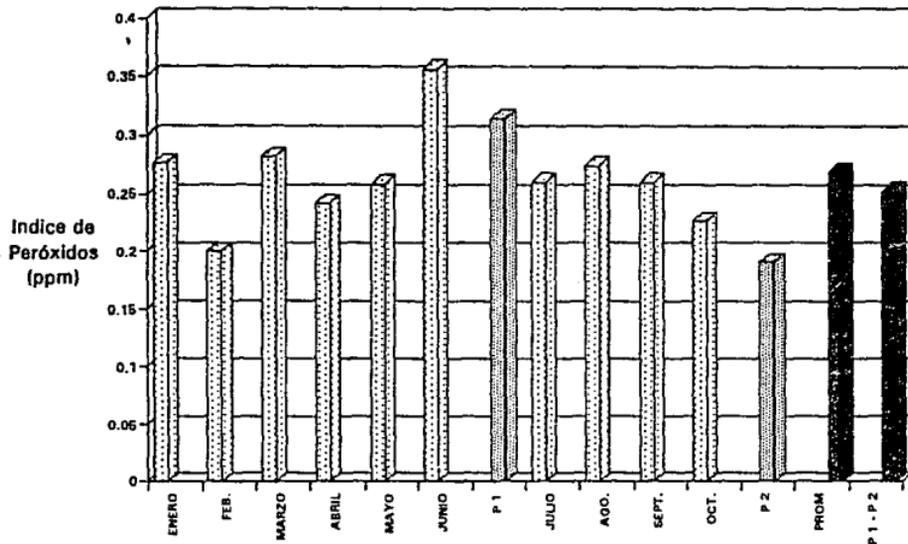
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno .

SPARGING MANTECA DEODORIZADA



Comparación de Índice de Peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

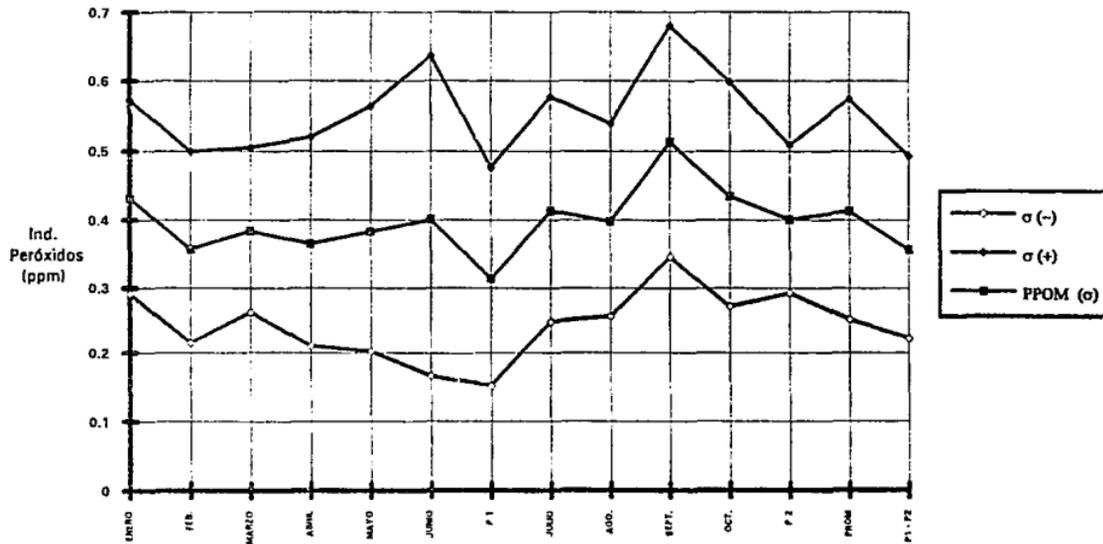
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

SPARGING MANTECA ENVASADA



Comparación de índice de peróxidos Nitrógeno vs TBHQ

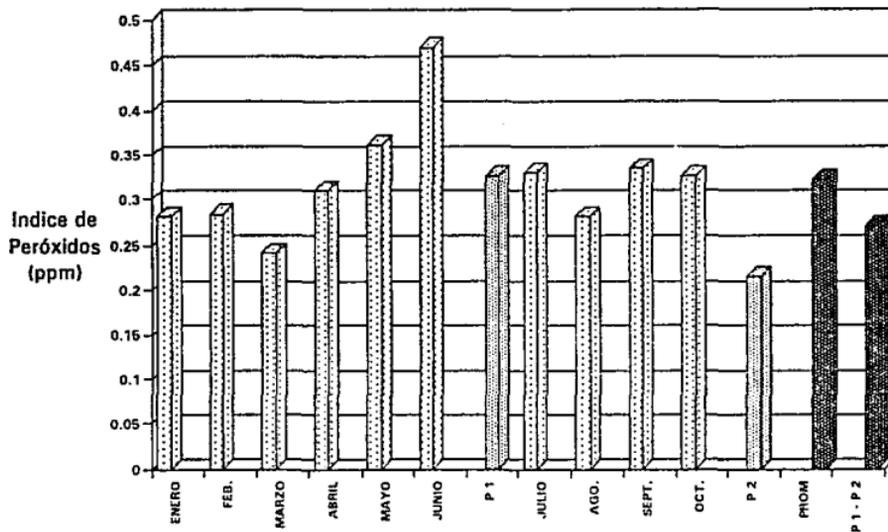
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno .

SPARGING MANTECA ENVASADA



Comparación de Indice de Peróxidos Nitrógeno vs TBHQ.

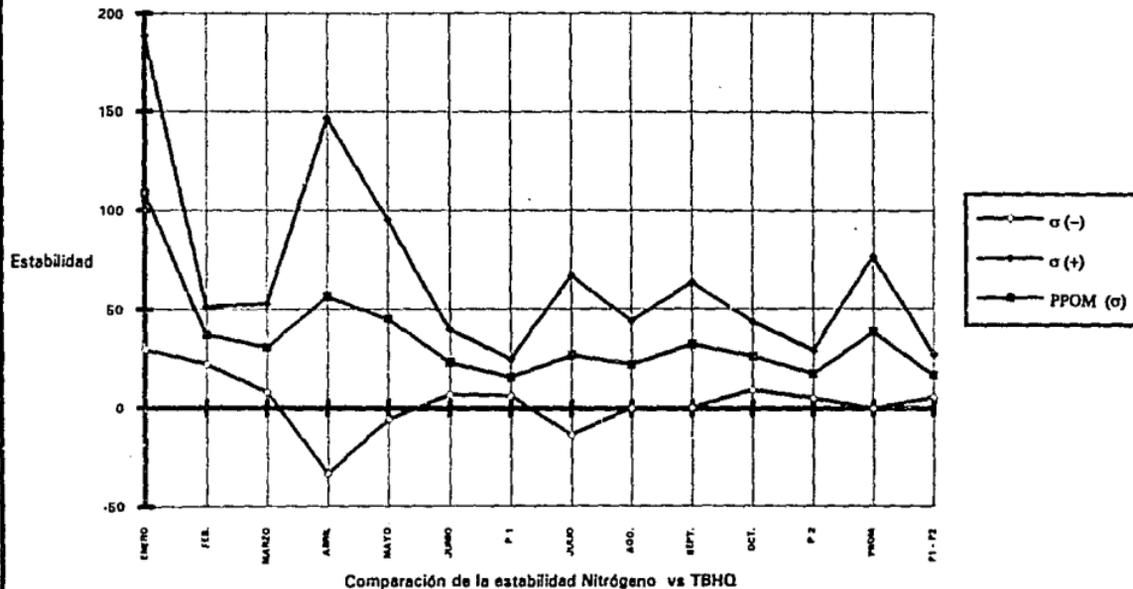
P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno .

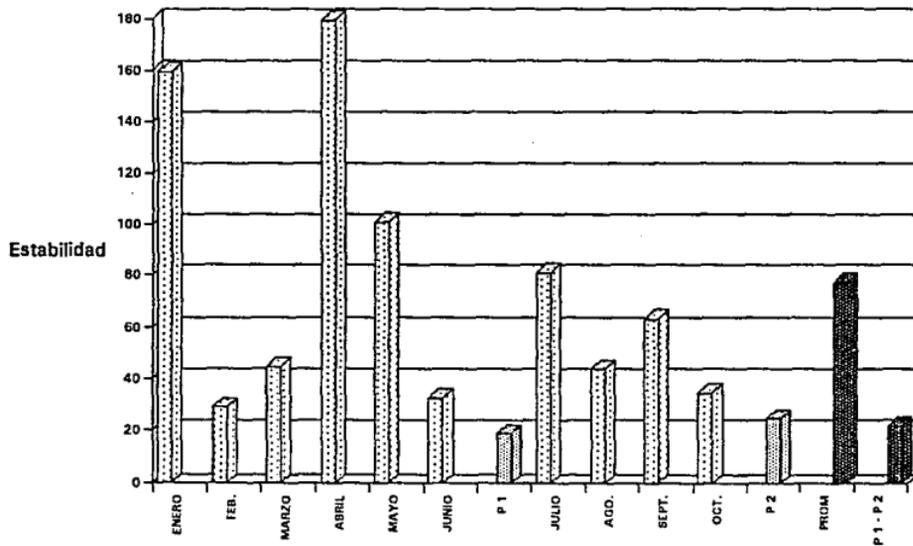
SPARGING MANTECA ENV. EST.



P1 : Primera prueba con nitrógeno
P2 : Segunda prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ
P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

SPARGING MANTECA ENVASADA EST.



Comparación de la estabilidad Nitrógeno vs TBHQ

P1 : Primera prueba con nitrógeno

PROM : Suma de promedios ene.- oct. con TBHQ

P2 : Segunda prueba con nitrógeno

P1- P2 : Suma de promedios con nitrógeno

TIPO	Σx_{prom} Enero a Octubre (TBHQ)	Σx_{prom} P1-P2 (N_2)	$\Sigma \sigma^2$ Enero a Octubre (TBHQ)	$\Sigma \sigma^2$ P1-P2 (N_2)	% de Mejora
Maíz Deodorizado	0.428	0.361	0.138	0.098	15.67
Maíz Envasado Peróxidos	0.739	0.642	0.205	0.134	13.12
Maíz Envasado Estabilidad	52.30	42.95	35.46	21.25	17.87
Manteca Deodorizada	0.172	0.139	0.134	0.126	19.24
Manteca Envasada Peróxidos	0.413	0.357	0.161	0.136	13.55
Manteca Envasada Estabilidad	38.40	16.35	38.37	10.75	57.42

Tabla 19. Mejoras en la Calidad del Producto.

Se estableció el porcentaje de mejora como una relación usual de promedios de la siguiente manera:

$$\% \text{ Mejora} = 1 - [\Sigma(P1-P2)/\Sigma(\text{Ene-Oct})] \times 100 \quad (17)$$

y se obtuvieron los resultados que se comentan a continuación:

- La estabilidad de la Manteca Envasada se mejoró en un 57.42%
- La Manteca Deodorizada se mejoró en un 19.24%
- La estabilidad del Maíz Envasado se mejoró en un 17.87%
- El Maíz Deodorizado se mejoró en un 15.67%
- El nivel de peróxidos de la Manteca Envasada se mejoró en un 13.55%
- El nivel de peróxidos del Maíz se mejoró en un 13.12%

Existen mejoras en la calidad de todos los productos, siendo en algunos casos muy notorias. Éstas mejoras van desde un 13% hasta un 57% cuando se aplica Nitrógeno en lugar de TBHQ. Cabe mencionar que se tiene mayor estabilidad en grasas hidrogenadas que en aceites (grasas no hidrogenadas).

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE COSTOS

Producción	3,000 l/h
Horas de Trabajo	24 h/día
Flujo del odorizador a tanques	43 gal/min = 162.77 l/min
Días de trabajo	24 días/mes.
	$162.77 \text{ l/min} \times 60 \text{ min/h} = 9766.2 \text{ l/h}$

ANTIOXIDANTE

Precio del antioxidante TBHQ	N\$ 25.63 /kg
Aplicación del antioxidante TBHQ	200 ppm = 0.2 g/l
	$9766.2 \text{ l/h} \times 0.2 \text{ g/l} \times 1 \text{ kg}/1000\text{g} \times 25.63 \text{ /kg} = \text{N\$ } 50.06 \text{ /h} =$
	$\text{N\$ } 1\ 201.48 \text{ /día} = \text{N\$ } 28\ 835.45 \text{ / mes de antioxidante.}$

NITROGENO

Precio del Nitrógeno	N\$ 1.00 /m ³
Flete	N\$ 0.20
Renta del termo / mes	N\$ 1 000.00 /mes
Flujo de Nitrógeno	5 scfm = 8.495 m ³ /h

$\text{N\$ } 1.20/\text{m}^3 \times 8.495 \text{ m}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/día} \times 24 \text{ días/mes} = \text{N\$ } 5\,871.75 / \text{mes.}$

$\text{N\$ } 5\,871.75/\text{mes} + \text{N\$ } 1\,000.00 = \text{N\$ } 6\,871.75 / \text{mes de Nitrógeno.}$

AHORRO PARA EL CLIENTE

$\text{N\$ } 28\,835.45 - 6\,871.75 = \text{N\$ } 21\,963.70 / \text{mes.}$ Si se utiliza Nitrógeno en lugar de antioxidante.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. La variación observada en la calidad final del producto se debe principalmente a que la materia prima no procede de una sola fuente y por lo tanto no tiene una calidad homogénea.

Con la adición de Nitrógeno se puede mejorar el producto y la estabilidad del mismo, pues el contenido de peróxidos se mantendrá en valores menores a los que el cliente tendría con el uso de antioxidante, aumentando así la vida de anaquel y teniendo calidades más homogéneas para el producto terminado.

2. El Nitrógeno no presenta los problemas que tiene o puede tener el antioxidante tales como:

- a) Dispersión incompleta.
- b) Concentración inadecuada.
- c) Incompatibilidad con las grasas y aceites.
- d) Cambios químicos del antioxidante.
- e) Adición del antioxidante fuera de tiempo.

que en un momento dado pueden alterar las características deseables en el producto. Además, toda técnica que disminuya la cantidad de antioxidante a utilizar será siempre bien acogida.

3. El costo del Nitrógeno es menor que el del antioxidante.

RECOMENDACIONES

Algunas recomendaciones para mejorar todavía más la estabilidad del producto serían:

- a) Instalar el difusor en los tanques de almacenamiento.
- b) Instalar el difusor en la línea de carga de aceite a las pipas, siempre y cuando éstas estén bien selladas.
- c) Inyección de Nitrógeno para barrido de líneas y equipos substituyendo de esta manera el aire (promotor de la oxidación del aceite).
- d) Automatizar el sistema de inyección de Nitrógeno para disminuir mermas, disminuyendo así los costos de producción.

APÉNDICE A: TECNOLOGÍA DE LAS GRASAS Y LOS ACEITES ALIMENTICIOS.

La refinación es un tratamiento purificador al que se someten los aceites con el propósito de eliminar de los ácidos grasos neutros todas las impurezas, ácidos grasos libres, fosfátidos y gomas, materiales colorantes, insolubles e insaponificables misceláneos. Cuando se calienta el aceite en operaciones posteriores de su elaboración, estas impurezas pueden hacer que el producto cambie de color, que haga humo o espuma o que se ponga turbio debido a los sólidos precipitados.

La química y la producción de diversos tipos de aceites comestibles varía dependiendo de los tipos de grasas y aceites con los que se trabaje y el destino que tengan.

La Refinación puede ser:

- Química
- Física.

1. REFINACIÓN QUÍMICA

Casi todo el aceite comestible se refina con alguna sustancia alcalina, casi siempre sosa cáustica, en un sistema de proceso continuo. Cuando se agrega una solución alcalina al aceite crudo y desgomado, se producen reacciones químicas y cambios físicos. El álcali se combina con los ácidos grasos libres del aceite para formar jabones; los fosfátidos y las gomas absorben el álcali y se coagulan por hidratación y degradación; gran parte de la materia colorante es degradada, absorbida por las gomas o solubilizada en agua, y las

materias insolubles son atrapadas por los demás materiales coagulables. Si se usa demasiada cantidad del cáustico, una exposición prolongada al calor dará por resultado la saponificación del aceite, y la consecuente merma del producto final.

2. REFINACIÓN FÍSICA.

El proceso de refinación física con vapor tiene la ventaja de eliminar la refinación cáustica y la acidulación del material jabonoso. Los ácidos grasos contenidos en el aceite crudo se pueden extraer fácilmente en una unidad de desodorización con vapor en la refinería (Gavin, 1978); sin embargo, cualquier fosfatido que esté presente en el material de alimentación se carboniza a las altas temperaturas que se usan en la refinación y desodorización al vapor. Se ha dicho que se puede preparar un aceite adecuado para refinación y desodorización al vapor mediante un desgomado con agua seguido de un tratamiento con ácido fosfórico.

a) DESGOMADO CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

Actualmente se recomienda un pretratamiento de los aceites crudos con ácido fosfórico antes de la desacidificación y desodorización con la refinación al vapor (Sullivan, 1955; 1976). El aceite desgomado con agua se bombea a un tanque de mezclado en donde es agitado a 95 °C con 0.1-0.5% por peso de ácido fosfórico. Después la mezcla de ácido y aceite se bombea a un tanque de lechada en donde se agrega 1-2% de tierra activada y medios de filtración. La filtración y el blanqueado al vacío producen un aceite relativamente libre de fosfatidos para su refinación al vapor.

b) REFINACIÓN AL VAPOR

En este proceso, el aceite pretratado se desodoriza en tres operaciones efectuadas al alto vacío y elevada temperatura. Los ácidos grasos libres son extraídos por contacto a contracorriente con el vapor en múltiples etapas. Después se convierten los pigmentos a una forma incolora por retención del aceite mediante contacto adicional con el vapor a contracorriente y múltiples etapas.

El proceso se realiza para alcanzar los siguientes objetivos.

1. Reducción de los ácidos grasos libres de 5.0% a 0.03% o menos.
2. Producción de un aceite totalmente desodorizado.
3. Operación sin mucho más consumo de servicios que una unidad normal de desodorización.
4. Extracción de los ácidos grasos en el vapor de aspersion.

El proceso normal es de la siguiente manera:

El ácido pretratado se bombea continuamente a través de un filtro y se rocía al deaerador, bajo vacío para extraer el aire disuelto y atrapado. El ácido deaerado es después bombeado al desodorizador refinador, en el cual pasa por serpentines en la sección de recuperación de calor y de ahí a la sección calefacción en la parte superior del desodorizador. En esa sección se calienta el aceite hasta la temperatura necesaria para el proceso por serpentines calentados con vapor del vaporizador, o por cualquier otro medio adecuado de calefacción. El aceite entonces fluye hacia abajo a la sección de refinado en donde pasa encima de una serie de charolas a contracorriente del flujo de vapor de separación que se inyecta por debajo de la charola inferior.

El aceite refinado después fluye hacia abajo, a la sección de retención en donde permanece el tiempo necesario para su blanqueado por calor, y después baja a la sección de desodorización. En esta sección el aceite nuevamente pasa sobre una serie de charolas a contracorriente del vapor de separación ascendente. El aceite totalmente desodorizado fluye hacia abajo a través de la sección de recuperación de calor para transferir su calor al material de alimentación y de ahí fluye a la sección de enfriamiento. En esa sección el aceite se enfría hasta la temperatura de descarga necesaria y sale por un filtro de pulido. Al descargarse el aceite a su lugar de almacenamiento se inyectan cantidades dosificadas de solución del tanque de antioxidante.

Una cantidad importante de aceite es hidrogenado para obtener manteca, aceite de margarina y aceite parcialmente hidrogenado e invernado. El contenido de ácidos grasos libres del aceite de soya crudo afecta el proceso de hidrogenación catalítica, de manera que es necesario refinar con vapor el aceite antes de su hidrogenación. La hidrogenación imparte un sabor y olor desagradable, por lo que el aceite requiere una desodorización final.

c) **BLANQUEADO.**

Aunque los fosfátidos, los ácidos grasos libres y algunos pigmentos son extraídos con el tratamiento previo de ácido fosfórico, el desgomado o la refinación caústica, el aceite aún contiene cuerpos de color, olores y diferentes impurezas que deben removerse para que el aceite terminado sea de sabor y color aceptables para el cliente. El grado de blanqueado varía un poco según el tipo de producto final que se desea obtener. En la elaboración de la manteca vegetal típica de aspecto blanco se usa un aceite muy blanqueado, en los aceites usados para margarinas, aceites de cocina para ensalada y aderezos se puede permitir más color, con un matiz de amarillo brillante.

Otra función del blanqueado es la de extraer cantidades minúsculas de material que podrían ocasionar problemas en pasos posteriores del proceso de elaboración. El adsorbente puede remover los iones metálicos prooxidantes que están en forma de jabones metálicos. También remueve compuestos sulfúricos, descompone peróxidos y adsorbe los aldehídos y cetonas resultantes de la descomposición de los peróxidos.

d) **HIDROGENACIÓN.**

Una reacción importante en el procesamiento del aceite es la hidrogenación catalítica. Se practica la hidrogenación parcial de los aceites comestibles para lograr un cambio en dos aspectos importantes de calidad: el paso del rango de fusión a temperaturas más altas y la mejoría de la estabilidad de los productos a la oxidación y el deterioro del sabor. Además de efectuar una reducción de no saturación, la hidrogenación parcial hace que se formen isómeros geométricos y de posición. Estos fenómenos simultáneos resultan en un endurecimiento físico del aceite, es decir, en un aumento del punto de solidificación (una medida de la temperatura de solidificación de una grasa). Los aceites levemente hidrogenados permanecen líquidos pero muestran mejor estabilidad al usarse a altas temperaturas y se venden como aceites de doble propósito, para cocinar y para ensaladas. El aceite endurecido se usa para la fabricación de margarinas, grasas para repostería, dulces y mantecas vegetales.

e) **DESODORIZACIÓN.**

La desodorización es el último paso en la serie de procesos usados para mejorar el sabor, olor, color y la estabilidad de los aceites, por medio de la eliminación de sustancias

indeseables. La desodorización principalmente elimina sustancias volátiles y convierte el aceite en un líquido brillante, transparente y de sabor suave.

Los materiales eliminados por la desodorización incluyen ácidos grasos libres; diversos compuestos de sabor y olor clasificados en su mayoría como aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos; y otros compuestos formados por la descomposición al calor de peróxidos y pigmentos.

Un aceite recientemente desodorizado tiene un sabor suave o casi suave y, aún después de calentarse momentáneamente a 177 °C no tiene casi olor.

Estudios de investigación llevados a cabo en aceites de maíz y cacahuete han demostrado que la desodorización no puede restaurar totalmente la calidad original de los aceites deteriorados, debido a que los antioxidantes naturales se han agotado parcialmente en dichos aceites y por lo tanto éstos se deterioran más rápido la segunda vez. (Bailey y Feuge, 1944; Baldwin, 1948).

Con la desodorización, el fabricante de aceites comestibles trata de producir un aceite suave que cumpla o mejore las especificaciones del cliente.

D) PROTECCIÓN DEL ACEITE CONTRA LA OXIDACIÓN.

El procesador de aceites comestibles protege al aceite de su oxidación utilizando algunas o todas las medidas siguientes:

- Exclusión de aire durante el procesamiento.
- Enfriamiento del aceite desodorizado a una temperatura adecuada antes de exponerlo a la atmósfera.
- Protección del aceite desodorizado de la atmósfera inertizando con Nitrógeno
- Agregando productos químicos que sirven como purificadores de metales y antioxidantes.

1.- Evitar el contacto con el aire.

El aceite debe protegerse escrupulosamente del aire a través de toda la operación de desodorización.

A temperaturas de desodorización, el aceite reacciona muy rápidamente con el Oxígeno, produciendo un efecto decididamente negativo sobre el sabor y estabilidad oxidativa del aceite.

2.- Enfriamiento del Aceite.

El aceite no hidrogenado debe enfriarse a 38-49 °C antes de exponerse a la atmósfera. Los aceites y grasas parcialmente hidrogenadas son un poco más resistentes a la oxidación y deben enfriarse hasta 15 °C de sus puntos de fusión.

Después de la eliminación del aceite seco del desodorizador, el aceite debe enfriarse adicionalmente, a la temperatura adecuada en un intercambiador de calor después del filtro pulidor.

3.- Inertización con Nitrógeno.

El Nitrógeno se utiliza frecuentemente durante el almacenamiento, empaque y envío para proteger al aceite desodorizado.

Algunos productores prefieren enfriar el aceite a 38 °C y omiten la inertización con Nitrógeno. Piensan que este método da mejor protección porque, en su opinión, a menos de que el Nitrógeno sea excepcionalmente puro, la presencia de una pequeñísima cantidad de Oxígeno o NO_x puede producir un efecto dañino.

4.- Efecto de la luz.

El aceite desarrolla sabores raros al exponerse a la luz (Moser y col., 1965). el agregar ácido cítrico (10-50 ppm) no inhibe el deterioro del aceite por la luz (Miyakoshi y col., 1978). Por esta razón, algunas compañías empaacan el aceite en latas o en botellas de vidrio color ambar, aunque la experiencia en los mercados al menudeo indica que el ama de casa prefiere seleccionar aceites empacados en botellas transparentes. Daubert (1950) concluyó que ciertos pigmentos naturales, tales como carotenoides y clorofila, actúan como prooxidantes en un aceite expuesto a la luz, pero son inactivos o actúan como antioxidantes en la obscuridad.

5.- Aditivos.

Frecuentemente se agregan estabilizadores que no son agentes inactivadores de metales al aceite mientras éste se está enfriando en el desodorizador.

Se utilizan como antioxidantes el galatopropílico, butilhidroquinona terciaria (TBHQ), t-butilhidroxitolueno (BHT), y t-butilhidroxianisol (BHA). Los últimos dos se utilizan para mejorar la vida de anaquel del aceite y para proteger contra un escurrimiento a alimentos horneados o cocinados. El galato y el TBHQ aumentan la estabilidad oxidativa del aceite.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

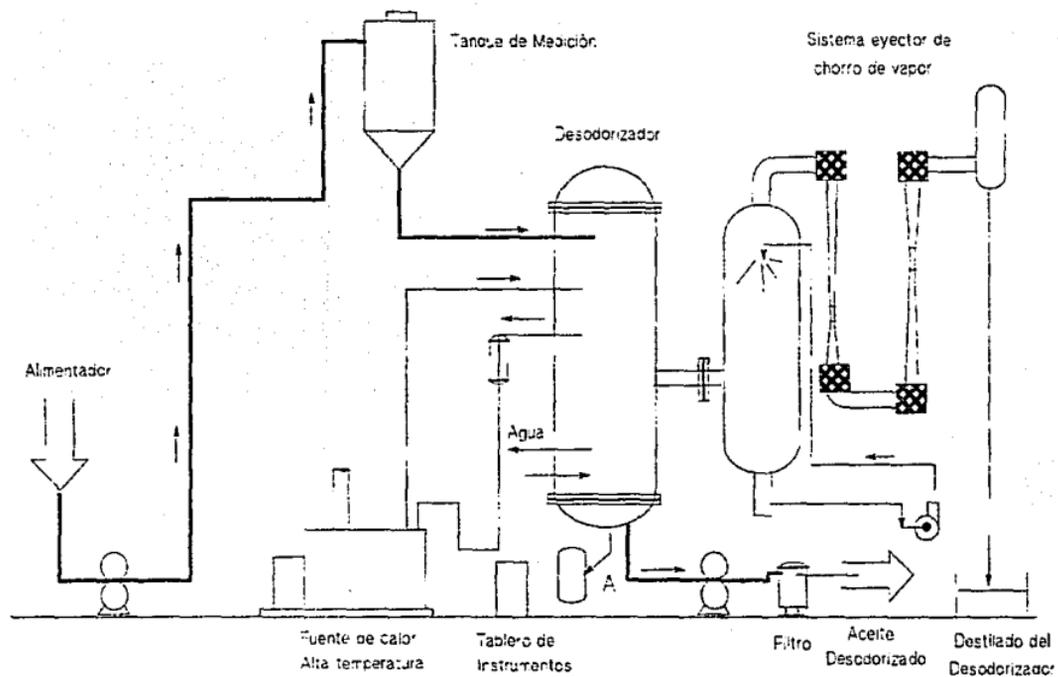


Fig. 5: Diagrama de flujo de una planta desodorizadora

A Tanque de recolección del condensado del drenaje del casco.

APÉNDICE B ANÁLISIS QUÍMICOS

MÉTODO DEL OXÍGENO ACTIVO (ESTABILIDAD)

La prueba consiste en burbujear sobre la muestra a 100 °C una corriente de aire a un flujo determinado. Se determina la rancidez por el olor característico del aire que circula.

Con la aplicación de este método se han establecido diferentes correlaciones, en especial, con la formación de peróxidos y la aparición de olor que caracteriza a la rancidez. Se ha observado que para la manteca de cerdo se detecta rancidez a un índice de peróxidos de 20 y de 70 para los aceites hidrogenados.

Se obtiene mayor objetividad por la determinación de peróxidos a intervalos de tiempo regulares y trazando una gráfica del tiempo en función del valor de los peróxidos; se puede interpolar en ella el valor del tiempo, en horas necesario para alcanzar determinado índice de peróxidos.

ÍNDICE DE PERÓXIDOS

Se toma una muestra a la cual se le agrega una mezcla de Ácido Acético y Cloroformo. Se añade una solución saturada de Ioduro de Potasio y se adiciona agua. Se titula lentamente con una solución estandar de Tiosulfato de Sodio hasta que desaparece el color amarillo. Se agrega el indicador hasta que el color azul desaparece. La determinación se hace simultáneamente con un blanco.

El índice de peróxido se calcula de la siguiente manera:

$$I.P. = (c \times N \times 100) / P.M.$$

donde:

c son los mililitros de Tiosulfato de Sodio gastados menos lo mililitros gastados en el blanco,

N es la normalidad del Tiosulfato de Sodio, y

P.M. es el peso de la muestra.

APENDICE C RESUMEN DE LA NOTACIÓN UTILIZADA

A área de la burbuja [L^2].

c mililitros de Tiosulfato de Sodio gastados menos lo mililitros gastados en el blanco.

E_s energía superficial [F/A^2].

F fuerza necesaria para vencer la tensión superficial [M/A^2].

g aceleración de la gravedad [L/T^2].

k constante de Henry modificada.

k_e constante de equilibrio.

K_j constante de Henry.

L longitud de alcance para una fuerza determinada [L].

m fracción volumen del soluto en el líquido.

M peso molecular del líquido [$M/mole$].

m_0 es la fracción volumen del soluto (gas) en el líquido antes de inyectar el Nitrógeno.

M_i peso molecular de la especie i.

n fracción en volumen (moles) del soluto en la fase gaseosa.

n_i número de moles del componente i.

N normalidad.

P presión [M/L^2].

p_j presión parcial del soluto j [M/L^2].

P.M. es el peso de la muestra [M].

r radio del orificio del difusor [L].

R radio de la burbuja [L].

T temperatura absoluta [T].

T_c temperatura crítica del líquido [L].

V_l volumen del líquido [L³].

V_g volumen del gas inerte [L³].

W_i peso de la especie i [M].

x_i fracción molar del componente i.

ρ densidad [M/L³].

ρ_1 densidad de la solución dispersora [M/L³].

ρ_2 densidad del medio continuo [M/L³].

σ^2 variancia.

τ tensión superficial [F/L].

REFERENCIAS

- Atkins, P. W., *Fisicoquímica*, Tercera Edición, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1991.
- Bailey, A.E. y Feudge, R.O., *Oil Soap*, 21, 286, 1944.
- Baldwin, A.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 25, 33, 1948.
- Buck, *Cereal Foods World*, 29 (5), 301, 1984.
- Buck, *The Mfg. Confectioner*, junio, 1985. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Cort, W.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51 (7), 321, 1974.
- Cort, W.M., en *Advances in Chemistry Series*, No. 200, P.A. Seib y B.M. Tolbert editores, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982.
- Daubert, F.B., *Frijol de Soya y Productos de Soya*, K.S. Markley editor, Vol. 1., Interscience Publishers Inc., N.Y., 1950
- Dugan, L.R., en *Natural Antioxidants*, K.G. Simic y M. Karel editores, Plenum Press, N.Y., 1980.
- Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Eastman Chemical Products, Inc., Publ. Nos. ZG-248 y ZG-184A, Kingsport, 1983. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Eriksson, C.E., *Food Chem.* 9 (1,2), 3, 1982.
- Finnsugar Biochemicals, Inc., FB511-483, Elk Grove Village, 1986. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- FMC Corp., Boletín No. 1, Filadelfia, 1986.
- Gavin, A.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 783, 1978.

- Glasstone, S., *Tratado de Química Física*, Ed. Aguilar, España, 1976.
- Henkel Corp., Publicación 159FC 1-86, Minneapolis, 1986. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- L'air Liquide, *The Displacement by Nitrogen of Oxygen Dissolved in Fruit Juices, Beverages based on Fruit Juices and Concentrates*, División de Industrias Farmacéuticas y Alimentarias, Francia, 1979.
- Lindsay, R.C., en *Principles of Food Science, Part 1: Food Chemistry*, O.R. Fennema editor, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1976.
- Maron, S. H. y C. F. Prutton, *Principles of Physical Chemistry*, MacMillan Company, New York, 1963.
- Miyakoshi, K. y Komoda, M., *Yukagaku*, 27, 381, 1978. Citado por O.L. Brekke, U.S. Department of Agriculture, Peoria.
- Moser, H.A., et. al., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 42, 30, 1965
- Packer, et al, *Nature*, 278, 737, 1979.
- Perry, R.H., *Manual del Ingeniero Químico*, 5a. Edición, pág. 11-68 Mc Graw Hill, 1973.
- Pfizer, Inc., *Citric Acids and Citrates*, Groton, 1982. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Pfizer, Inc., Data Sheet 692, Groton, 1986.
- Porter, 1972. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Ragnarson, J.O., Tesis Doctoral, 1977. Citado por Dziezak, J.D., *Food Tech.*, 40 (9), 94, 1986.
- Sherwin, E.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, (11), 809, 1978.
- Stuckey, B.N., en *CRC Handbook of Food Additives*, 2a. ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland. 1972.

- Sullivan, F.E., U.S. Patent, 2,702,813, 1955. Citado por T.L. Mounts U.S. Department of Agriculture, Peoria.
- Sullivan, F.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 358, 1976
- Treybal, *Mass Transfer Operations*, 3a. ed., Mc Graw Hill, N.Y., 1980.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A.W., *Understanding Physical Chemistry*, 2a. ed., W.A. Benjamin, California, 1969.
- Baduñ, S., *Química de los Alimentos*, 1a. ed., Alhambra, México, 1981.
- Balzhiser, R. E., et. al., *Chemical Engineering Thermodynamics*, 1a. ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1972.
- Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, 2a. ed., Adison Wesley, Filipinas, 1971.
- Dahlgvist, I., et. al., *Nitrochem*, 1a. ed., AGA AB, Estocolmo, 1985.
- Foust, A.S., et. al., *Principios de Operaciones Unitarias*, 16a. ed., Editorial Continental, México, 1984.
- Geankoplis, C.J., *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 1a. ed., Editorial Continental, México, 1982.
- Mounts, T.L., *Refination*, Agricultural Research Science and Education Administration, U.S. Department of Agriculture, Preoria, 1964.