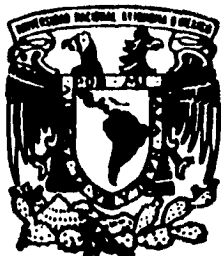


9  
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ACEITES COMESTIBLES, MANTEQUILLAS Y  
MARGARINAS: UN ESTUDIO CALORIMETRICO.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICA DE ALIMENTOS  
P R E S E N T A :  
CRISTINA CRUZ HERNANDEZ**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	PROF. VIADES TREJO JOSEFINA
VOCAL	PROF. GALNARES CAMPOS ADOLFO
SECRETARIO	PROF. MIJANGOS SANTIAGO FAUSTINO
1ER SUPLENTE	PROF. MACOUZET GARCIA MARTIN
2DO SUPLENTE	PROF. VILLASEÑOR GUTIERREZ RUTH

**LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA**  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA, LABORATORIO TM 5

*Faustino Mijangos Santiago*

ASESOR

PROF. Dr. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO

*Rosa María*

SUPERVISOR TÉCNICO

Q.F.B. ROSA MARIA CRUZ HERNANDEZ

*Cruz*

SUSTENTANTE

CRISTINA CRUZ HERNANDEZ

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Química

A mis Profesores

A mis amigos

A mis asesores

Dr. Faustino Mijangos Santiago

L.F.B. Rosa Mra. Cruz Hdz.

Con cariño, admiración y respeto por compartir sus conocimientos, por su tiempo, confianza y ayuda invaluable que ayudan a ser cada vez mejor.

## DEDICATORIAS

A mis padres agradeciendo su cariño y apoyo de toda la vida con gran admiración por ser unos padres excepcionales y creer que la vida es de lucha y superación.

A mis hermanos por su cariño y apoyo

Muy especialmente, a mis hermanas, grandes amigas que aún sin importar la privación de sus metas me apoyan incondicionalmente.

A todas las personas que no menciono porque sería una lista interminable pero que indudablemente contribuyeron a la realización de este trabajo y a mi superación.

## **INDICE**

	Pag.
Nomenclatura. ....	ii
Lista de figuras. ....	iii
Lista de tablas. ....	iv
INTRODUCCION. ....	v

### **CAPITULOS**

1 Aceites. ....	1
1.1 Aceites comestibles. ....	4
2 Grasas. ....	7
2.1 Mantequillas. ....	10
2.2 Margarinas. ....	14
3 Métodos frecuentes de análisis. ....	19
3.1 Métodos de Análisis para Aceites comestibles. ....	22
3.2 Métodos de Análisis para Grasas. ....	25
4 Principios del análisis térmico. ....	28
4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido. ....	28
4.2 Análisis Termogravimétrico. ....	38
4.3 Equipos utilizados en el análisis térmico. ....	39
5 Antecedentes de análisis térmico en aceites comestibles, mantequillas y margarinas. ....	43
6 Materiales y procedimientos. ....	46
7 Resultados y Análisis. ....	49
8 Conclusiones. ....	59
9 Sugerencias. ....	60
10 Bibliografía. ....	61
Apendice. Estadísticas de publicaciones sobre el tema, de 1974 a 1996. ....	64

## NOMENCLATURA

CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
ATG	Análisis Termogravimétrico
TG	Termogravimetría
ADM	Análisis Dinámico Mecánico
ATM	Análisis Termomecánico
ATD	Análisis Térmico Diferencial
AOM	Prueba del Oxígeno Activo
LVDT	Transformador Diferencial Lineal de Voltaje
°C	Grados Celsius
°C/min	Grados Celcius por minuto
$\Delta H$	Entalpía
J/g	Joules por gramo
W/g	Watts por gramo
mg	Miligramos
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
Endo	Endotérmico
Exo	Exotérmico

### MUESTRAS:

AC-1	Aceite de girasol Cristal
AA-2	Aceite de maiz Astro
AC-3	Aceite de canola Cristal
AG-4	Aceite de maiz La Gloria
AH-5	Aceite mixto Hysa
MTA-1	Mantequilla Aurrera
MTF-2	Mantequilla Fern
MTC-3	Mantequilla Chipilo
MTP-4	Mantequilla Alpura
MTG-5	Mantequilla Gloria
MRA-1	Margarina Aurrera
MRI-2	Margarina Imperial
MRB-3	Margarina Iberia



## LISTA DE FIGURAS

	PAGINA
<b>CAPITULO 1</b>	
Figura 1 Clasificación de aceites. ....	2
Figura 2 Proceso General de Extracción de aceites Vegetales Comestibles. ....	4
<b>CAPITULO 2</b>	
Figura 3 Clasificación de Grasas. ....	7
Figura 4 Métodos de Obtención de Aceites y Grasa comestibles. ....	9
Figura 5 Clasificación de la Mantequilla. ....	10
Figura 6 Proceso General de Obtención de Mantequilla. ....	11
Figura 7 Proceso Típico de Producción de Margarinas. ....	16
<b>CAPITULO 3</b>	
Figura 8 Compuestos de descomposición térmica para grasas. ....	21
<b>CAPITULO 4</b>	
Figura 9 Transiciones típicas observadas por CDB para polímeros. ....	29
Figura 10 Esquema para identificar interacción química entre componentes utilizando CDB. ....	34
Figura 11 Entalpía de fusión de una mezcla de dos componentes. ....	35
Figura 12 Termogramas obtenidos para entalpía de fusión de dos componentes. ....	38
Figura 13 Influencia del peso y tasa de calentamiento en las curvas de TGA para maleato de sodio dihidratado. ....	39
Figura 14 Diagrama esquemático de un detector por compensación de potencia. ....	40
Figura 15 Diagrama esquemático de una termobalanza moderna. ....	41
Figura 16 Arreglo de los hornos en la Termobalanza. ....	42
<b>CAPITULO 7</b>	
Figura 17 Efecto de la tasa de calentamiento. ....	49
Figura 18 Efecto del tamaño de muestra. ....	50
Figura 19 Análisis por CDB y ATG para las muestras de aceites comestibles: AC-1, AH-5 y AG-4. ....	51
Figura 20 Análisis por CDB y ATG para las muestras de aceites comestibles AA-2 y AC-3. ....	52
Figura 21 Análisis por CDB y ATG para las muestras de mantequillas MTA-1, MTF-2. ....	53
Figura 22 Análisis por CDB y ATG para las muestras de mantequillas MTC-3, MTP-4, MTG-5. ....	54
Figura 23 Análisis por CDB y ATG para las muestras de margarinas MRA-1, MT1-2. ....	55
Figura 24 Análisis por CDB y ATG para las muestras de margarinas MRB-3. ....	56

## LISTA DE TABLAS Y GRAFICAS

	PAGINA
<b>CAPITULO 1</b>	
Tabla 1	Ejemplo de aceites, de acuerdo a su clasificación por origen. .... 3
<b>CAPITULO 2</b>	
Tabla 2	Composición de la Mantequilla. .... 10
Tabla 3	Principales características de la Margarina. .... 15
<b>CAPITULO 3</b>	
Tabla 4	Métodos de Análisis. .... 19
Tabla 5	Comportamiento del aceite antes y después del proceso de calentamiento. .... 23
Tabla 6	Métodos para determinar oxidación. .... 23
Tabla 7	Métodos nacionales de análisis oficiales para aceites comestibles. .... 24
Tabla 8	Métodos nacionales oficiales de análisis para la mantequilla. .... 26
Tabla 9	Métodos nacionales oficiales de análisis para la margarina. .... 27
<b>CAPITULO 6</b>	
Tabla 10	Aceites comestibles estudiados. .... 46
Tabla 11	Mantequillas estudiadas. .... 46
Tabla 12	Margarinas estudiadas. .... 46
<b>CAPITULO 7</b>	
Tabla 13	Datos obtenidos por CDB para aceites comestibles. .... 52
Tabla 14	Datos obtenidos por CDB para mantequillas. .... 54
Tabla 15	Datos obtenidos por CDB para margarinas. .... 56
Grafica A	Etalpia contra temperatura de inicio para todos los materiales del evento 1. .... 57
Grafica B	Etalpia contra temperatura de inicio para todos los materiales del evento 2. .... 58
<b>APENDICE</b>	
Tabla 16, Gráfica C	Aceites comestibles Frecuencia de artículos en revistas. .... 67
Tabla 17, Gráfica D	Aceites comestibles: Frecuencia de artículos en revistas por país. .... 68
Tabla 18, Gráfica E	Aceites comestibles: Frecuencia de artículos en revistas por lugar. .... 69
Tabla 19, Gráfica F	Aceites comestibles: Frecuencia de artículos por colaboración. .... 69,70
Tabla 20, Gráfica G	Mantequillas: Frecuencia de artículos en revistas. .... 71
Tabla 21, Gráfica H	Mantequillas: Frecuencia de artículos en revistas por país. .... 72
Tabla 22, Gráfica I	Mantequillas: Frecuencia de artículos en revistas por lugar. .... 72,73
Tabla 23, Gráfica J	Mantequillas: Frecuencia de artículos por colaboración. .... 73
Tabla 24, Gráfica K	Margarinas: Frecuencia de artículos en revistas. .... 74
Tabla 25, Gráfica L	Margarinas: Frecuencia de artículos en revistas por país. .... 75
Tabla 26, Gráfica M	Margarinas: Frecuencia de artículos en revistas por lugar. .... 75
Tabla 27, Gráfica N	Frecuencia de artículos publicados. .... 76

## INTRODUCCION

Las grasas y aceites comestibles en los alimentos contribuyen a la textura y en general a las propiedades sensoriales del producto.

Más del 90% de la producción mundial de grasas y aceites comestibles (los principales lípidos en la naturaleza) se obtienen de fuentes vegetales y animales, siendo su procedencia principal tejidos animales y semillas oleaginosas; las frutas y hortalizas presentan normalmente bajas concentraciones, con excepciones como en el caso del aguacate [22].

En los capítulos 1 y 2 se tratan generalidades acerca de la constitución y obtención de aceites y grasas comestibles, ya que ambos están constituidos por uno de los tres nutrimentos (lípidos, proteínas y carbohidratos) que están íntimamente ligados a los procesos vitales.

Asimismo, los lípidos desempeñan muchas funciones en los tejidos, además de que son una fuente energética importante (cada gramo genera 9 Kcal). Muchos de ellos cumplen una actividad biológica, por ejemplo unos son parte estructural de las membranas celulares y también actúan como aislantes naturales en el hombre y en los animales [9].

En general, los lípidos de origen vegetal incluyen cantidades importantes de ácidos grasos poliinsaturados (esenciales para el organismo ya que no los puede sintetizar) y vitamina E, mientras que las de origen animal abundan en ácidos grasos saturados [22].

En México a partir de 1975 la producción de oleaginosas, ha sido insuficiente para cubrir las necesidades de la industria, teniendo que recurrir a importaciones cada vez más significativas de semillas oleaginosas (80-90%), de aceites crudos y pastas proteicas, lo que ha traído como consecuencia el cierre de 44% de los establecimientos destinados a la extracción de aceites en un periodo de 10 años. Lo anterior nos lleva a pensar en los mecanismos con que se pueda satisfacer la demanda de ciertos productos, para el caso de la industria aceitera, cabe la

posibilidad de la adulteración de los productos, con el objeto de satisfacer dicha demanda mediante la sustitución parcial o total del aceite original por otros más económicos [27].

Por otra parte, tanto grasas como aceites comestibles pueden sufrir diferentes deterioros, transformaciones que además de reducir el valor nutritivo del alimento producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores desagradables. Esto se debe a que el enlace éster de los acilglicéridos es susceptible a la hidrólisis química y enzimática y a que los ácidos grasos insaturados son sensibles a reacciones de oxidación [9].

Así pues, debido a que actualmente en la industria alimentaria se realizan una serie de pruebas químicas como control de calidad y control de procesos donde se consumen muchos recursos económicos (lo cual no es una excepción en la industria de los aceites comestibles, mantequillas y margarinas), es necesario establecer procedimientos de caracterización equivalentes que estén validados y que consuman menos recursos económicos y tiempo. En el capítulo 3 se hace referencia a lo métodos más comunes de análisis para estos materiales.

Para el caso de aceites comestibles, mantequillas y margarinas, se propone estudiar la posibilidad de utilizar procedimientos de caracterización propios de calorimetría. Siendo esto posible aún teniendo en cuenta que los aceites comestibles, mantequillas y margarinas no presentan puntos de fusión a temperaturas altas, pero su comportamiento en un rango razonable de 30 a 500°C puede ser característico para cada uno de ellos. En el capítulo 4 se presentan los principios del análisis térmico particularmente CDB y ATG.

Al sufrir algunos de sus componentes descomposición o evaporación esto se puede observar por algún procedimiento calorimétrico.

La importancia de este trabajo es la determinación de la correlación entre el comportamiento calorimétrico de los aceites comestibles, mantequillas y margarinas con su composición, de tal forma que se pueda implementar un procedimiento calorimétrico absoluto que pueda ser usado en su caracterización.

Esto parece importante para determinar la viabilidad del uso de la calorimetría en ésta área que no ha sido explorada ampliamente hasta donde se tiene información, pero que si ha sido utilizada en el estudio de aceites mantequillas y margarinas, como se puede observar en el

capítulo 4 donde se presentan de forma estadística las publicaciones encontradas sobre este tema. En el capítulo 5 se presentan algunos de los ejemplos publicados sobre análisis térmico para aceites comestibles, mantequillas y margarinas para diferentes procesos.

El problema a resolver en este estudio es determinar si existen transiciones observables por Calorimetría Diferencial de Barrido y por Termogravimetría, en el caso de que no exista, el problema es determinar si el comportamiento de descomposición es correlacionable con la composición o finalmente como última alternativa tratar de correlacionar el calor específico de los materiales con su composición.

Es por lo anterior que el objetivo de este trabajo es desarrollar una técnica de análisis para la caracterización de aceites comestibles, mantequillas y margarinas utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría que puedan ser utilizadas como control de calidad.

Por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), es posible detectar procesos donde haya absorción o liberación de calor, lo cual permite estudiar procesos de oxidación y descomposición térmica que puede ser el caso mencionado. Así mismo, ésta técnica permite identificar impurezas o posibles adulteraciones en el producto final así como medir con precisión el calor asociado en cambios en los materiales, siendo posible la determinación del calor específico como variable cuantitativa para realizar el análisis.

Por otro lado, en estos procesos si ocurren pérdidas de material debidas a descomposición o evaporación habrá una disminución del peso de la muestra el cual puede ser detectado utilizando Termogravimetría (TG).

Con el objeto de conocer de una forma más amplia las técnicas de las que se ha hablado, en el capítulo 4 se mencionan los principios del análisis térmico, así como las características de los aparatos utilizados y las propiedades que se miden.

En el capítulo 6 se describe la parte experimental, tanto materiales como procedimientos utilizados en la caracterización de las muestras de estudio.

Los resultados obtenidos, así como su análisis se presentan en el capítulo 7.

Las conclusiones se presentan en el capítulo 8 , las sugerencias en el capítulo 9 y en el capítulo 10 la bibliografía.

## 1. ACEITES.

El término aceite es poco específico ya que no existe en realidad un consenso general en cuanto a una definición uniforme de éste y por lo tanto a pesar de los problemas asociados a su clasificación se pueden mencionar las siguientes [18]:

❖ De la palabra "*oleum*" que significa grasa, se han derivado en castellano una serie de términos como oleico, oleoso, olefinas, etc., empleándose incluso la misma palabra *oleum* para expresar técnicamente el ácido sulfúrico concentrado.

❖ La palabra "aceite" aplicada al petróleo también llamado "aceite de piedra" tiene muy poca aplicación al menos en el vocabulario científico ya que es completamente diferente de los aceites animales y vegetales pues las moléculas que lo constituyen son hidrocarburos complejos formados por centenares de compuestos químicos, se cree que procede de los restos de pequeños animales del mar sedimentados en pasadas eras geológicas, además los aceites vegetales y animales son realmente grasas y la palabra "petróleo" tiene un significado perfectamente definido [18].

❖ Otras peculiaridades que complican esta terminología indeterminada incluyen el vocablo "esencial" cuando se refiere a los aceites, implica esencia en lugar de "importancia" y los llamados aceites "minerales" no son estrictamente minerales en el propio sentido de la palabra de acuerdo a su origen [18].

Por lo anterior y en base a la bibliografía consultada, en la Figura 1 se muestra una clasificación para aceites.

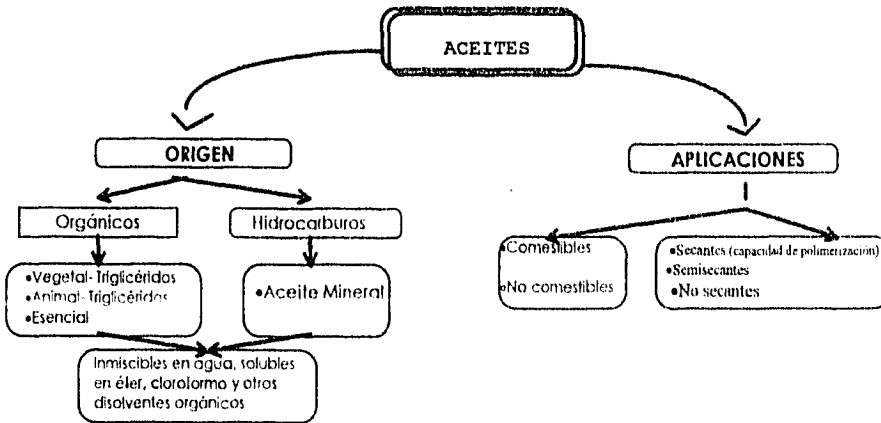


FIGURA 1. CLASIFICACIÓN DE ACEITES [5,8,10,18].

Los aceites comestibles están formados casi exclusivamente por triglicéridos (lípidos simples o ésteres de ácidos grasos y glicerina); el punto de fusión de éstos depende de la posición que el ácido graso ocupa en la molécula.

Los mono, di y triglicéridos son polimorfos, esto es, cristalizan en diversas modificaciones que se designan  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$  y que se diferencian en su punto de fusión y en las propiedades espectroscópicas.

Como regla citaremos el hecho de que son más densos los aceites cuyas moléculas contienen más hidrógenos [6].

El análisis de la distribución posicional de ácidos grasos en triglicéridos de grasas y aceites, ha adquirido importancia para la bioquímica de lípidos además de su posible papel en el metabolismo del colesterol [39].

De acuerdo a su clasificación por origen, se pueden citar los siguientes ejemplos para cada aceite, como se muestra en la tabla 1.

ORIGEN	SUBGRUPOS	EJEMPLOS
MINERALES	1) Petróleo	Alifático o cereo Aromático o asfáltico Mezclado
	2) Derivados del petróleo	Lubricantes (automóviles, de engrase para maquinaria automática) Medicinales (parafina refinada)
VEGETALES	1) Secante	linaza, ortigaal
	2) Semisecante	Aceite de semilla de algodón
	3) No secante	Aceite de ricino, malz, girasol, cartamo
	4) Aceites no comestibles	Para fabricación de jabón (aceite de palma y cocotero) Oliva, semilla de algodón, anís, cacahuete, especia
ESENCIALES	Aceites volátiles de flores, tallos e incluso cualquier vegetal (grupo especial de aceites vegetales)	Se usan principalmente en perfumería y como condimentos Ejemplo: trementina
ANIMALES	En animales	Sebo, manteca, ácido esteárico
	De pescado	Ac. oleico, aceite de ballena (líquidos con un ac. graso en elevada proporción).
	Especiales de pescado	De hígado de bacalao, halibut, hígado de tiburón, etc.,

TABLA 1. EJEMPLOS DE ACEITES DE ACUERDO A SU CLASIFICACION POR ORIGEN (21).

De esta forma, se han presentado las generalidades para los aceites clasificándolos de acuerdo a su origen y aplicaciones. En la siguiente sección se puntualizan características para los aceites comestibles; uno de los tres materiales caracterizados en este estudio.



## 1.1 ACEITES COMESTIBLES

Se aplica la denominación genérica de aceites a los productos grasos (lípidos) líquidos a la temperatura de 20 grados centígrados [5].

Los **aceites comestibles** son por lo tanto un grupo de compuestos líquidos de origen animal o vegetal, cuyos constituyentes principales son glicéridos naturales de los ácidos grasos (lípidos) conteniendo como componentes menores otros líquidos [5,8].

Todos los aceites comestibles, con excepción de los obtenidos por fusión de las mantecas, son de procedencia vegetal. o bien se comercializan aceites que proceden de una sola planta, por ejemplo oliva, girasol o maíz, o mezclas que en general se designan como aceites comestibles, de mesa o para freír [10].

En la Figura 4 se describen las etapas generales de elaboración de aceites vegetales comestibles así como un diagrama de flujo del proceso.

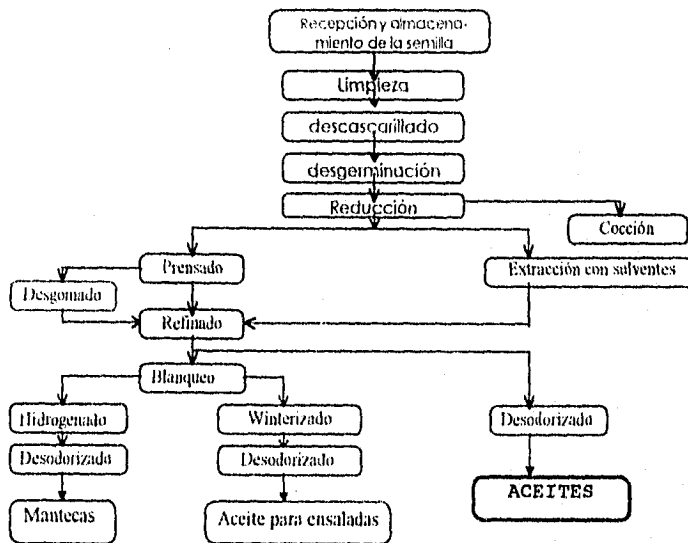


FIGURA 2. PROCESO GENERAL DE EXTRACCIÓN DE ACEITES VEGETALES COMESTIBLES [5].

Se considera **refinado** todo aceite que, mediante **tratamientos autorizados**, haya sido **neutralizado, lavado, decolorado hibernado, deodorizado, filtrado y secado** [5, 50 a 53].

Los aceites vegetales comestibles cualquiera que sea su procedencia deberán satisfacer los siguientes **requisitos de calidad** generales:

- \* Estar en perfectas condiciones de consumo de acuerdo a normas establecidas
- \* No proceder de materias primas con adulteraciones o contaminaciones que no sean propias del proceso lógico de producción o manipulación.
- \* Estar exentos de materias extrañas, de gérmenes patógenos, sus toxinas o de aquellos otros microorganismos que por su número o especificidad puedan provocar alteraciones al consumidor.
- \* Estar debidamente protegidos de las condiciones ambientales, adversas de insectos u otros animales posibles portadores de contaminaciones, así como estar exentos de contaminantes químicos.
- \* Cumplir con los límites establecidos para aditivos alimentarios permitidos y antioxidantes sinérgicos.
- \* Estar almacenados en recipientes y envases en condiciones técnicas apropiadas con materiales que resistan los tratamientos de proceso y limpieza [5].

Se considera alterado todo aceite comestible que presente los siguientes caracteres:

- a) Olor, sabor, apariencia o color extraño a su naturaleza
- b) Propiedades físicas y químicas como contenido fuera de norma de ácidos grasos, acidez, humedad o impurezas superiores a las permitidas en cada caso [5, 50 a 53].

Los **envases** de aceites procesados con destino a la venta al consumidor final, así como los suministrados a frituras, establecimientos de hostelerías, hospitales y otros establecimientos y colectividades similares deberán estar cerrados y precintados, de forma que el precinto quede inutilizado después de su apertura; así mismo deben ser de un material resistente e inocuo, que

garantice la estabilidad del mismo, que evite su contaminación, no altere su calidad ni sus especificaciones sensoriales [5,50 a 53].

Para el **embalaje** deben usarse cajas de cartón o envolturas de algún otro material apropiado, que tengan la debida resistencia conmensurable con la calidad existente en el mercado para que ofrezcan la protección adecuada a los envases para impedir su deterioro exterior, a la vez faciliten su manejo en el almacenamiento y distribución de los mismos, sin exponer a las personas que los manipulen [5,50 a 53].

El producto terminado debe **almacenarse** en locales que reúnan los requisitos sanitarios que señala la Secretaría de Salud [5, 50 a 53].

Al igual que para los aceites (capítulo1) es importante establecer diferencias entre las grasas existentes en la naturaleza, con lo que en el siguiente capítulo se presenta la definición de estas, su clasificación, así como sus principales requisitos de calidad.

## 2. GRASAS

Los aceites al igual que las grasas están constituidos por triglicéridos, siendo su única diferencia la mayor densidad que muestran las últimas a temperatura ambiente [18].

**Grasa**, es el nombre genérico de un grupo de lípidos constituido principalmente por triglicéridos (oleico, palmítico, esteárico y linoleico, principalmente), que a temperatura ambiente pueden ser sólidos (como el sebo) , o semisólidos (mantecas de cerdo y cacao) [8,18].

En la Figura 3 se muestran varias clasificaciones de las grasas.

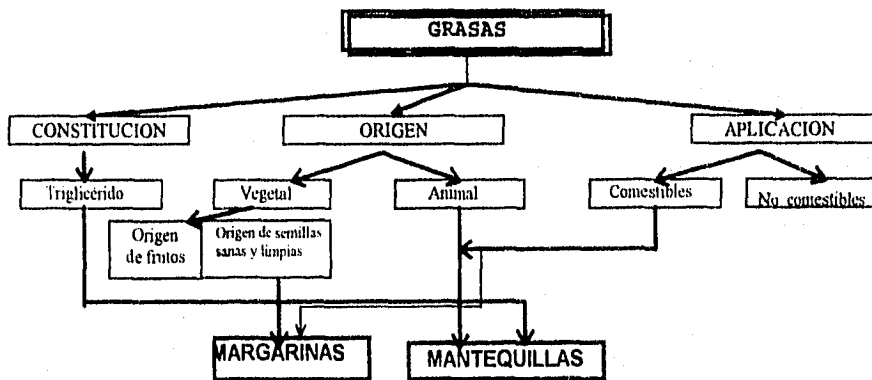


FIGURA 3. CLASIFICACIÓN DE GRASAS [37,8,10,18].

De acuerdo a su origen se dice que las **grasas vegetales comestibles** son las obtenidas por distintos procedimientos de frutos o semillas sanos y limpios que reúnen las

características y especificaciones exigidas por las normas oficiales [42], y cuyos componentes principales son glicéridos de los ácidos grasos, pudiendo tener otros componentes menores [5].

Los **grasas animales comestibles**, son las obtenidas por distintos procedimientos (manteca de cerdo por ejemplo) a partir de diversos depósitos adiposos de determinados animales en perfecto estado sanitario [5].

En la obtención o tratamiento de grasas comestibles se debe cumplir con cierto número de **requisitos de calidad**. De acuerdo al Codex Alimentario y Norma Oficial, entre las prohibiciones más importantes para lograrla se encuentran las siguientes:

- a) Se prohíbe cualquier práctica que, a la presión ordinaria, las someta a temperaturas superiores a las admisibles para cada tipo de grasa y en la que se prevea una alteración sustancial de su estructura química,
- b) El empleo de disolventes que no reúnan las condiciones especificadas para su uso en la obtención.
- c) El tratamiento con aire, oxígeno, ozono u otras sustancias distintas de las autorizadas.
- e) La mezcla de grasas comestibles, de distinta naturaleza, excepto en el caso de las transformadas [5,42,49].

De igual forma se requiere que el producto llegue a manos del consumidor en perfecto estado, llevando a cabo un **almacenamiento y transporte** adecuado de las grasas.

Para esto se deben usar depósitos o recipientes limpios, suficientemente llenos (evitando derramamientos) y cerrados, protegiéndolos de la luz solar y condiciones de temperatura elevada. Mantenerse, en cada caso, las temperaturas adecuadas de manera que las grasas no sufran alteraciones o cambios en sus características iniciales

Deben almacenarse y transportarse aisladas de aquellos otros productos que despidan olores o puedan provocar riesgos de intoxicación (insecticidas, raticidas y otros agentes de prevención y exterminio) [5].

Una clasificación de acuerdo a su obtención para los aceites y grasas comestibles se muestra en la Figura 4.

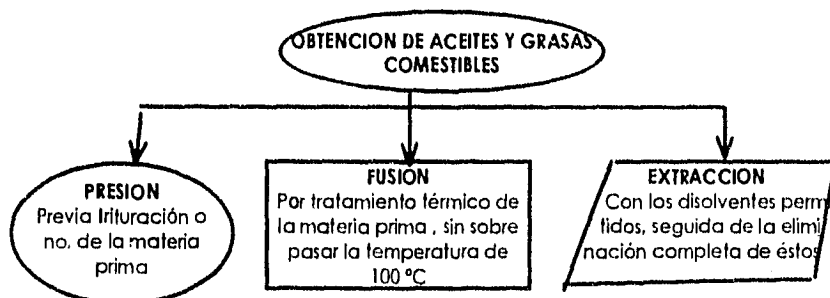


FIGURA 4. METODOS DE OBTENCION DE ACEITES Y GRASAS COMESTIBLES (5).

Todos los aceites comestibles, con excepción de los obtenidos por fusión de las mantecas, son de procedencia vegetal. Es común asimismo, la comercialización de los aceites que proceden de una sola planta, por ejemplo oliva, girasol o maíz, o mezclas que en general se designan como aceites comestibles, de mesa o para freír (6).

Tanto mantequillas como margarinas son grasas comestibles (figura 3). Debido a que estas al igual que los aceites comestibles fueron caracterizados en este estudio, en las dos siguientes secciones se tratan por separado aspectos como definición, clasificación, composición, obtención y características importantes de calidad para cada uno de estos materiales.

## 2.1 MANTEQUILLAS

En general la **mantequilla** es el producto obtenido de la crema de la leche pasteurizada de vaca, cuando dicha grasa es sometida a maduración o fermentación, batido ("churning") o mezclado, amasamiento con o sin sal, y por último moldeada y empacada en condiciones de refrigeración [3,22,42].

De acuerdo a sus principales componentes y características sensoriales la mantequilla se clasifica generalmente de diferentes formas, en la Figura 5 se muestra una clasificación de mantequillas.

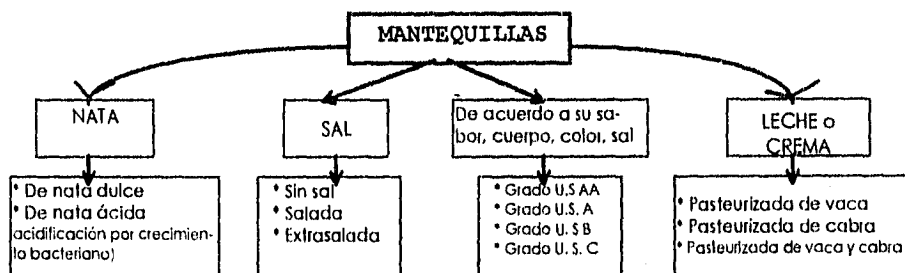


FIGURA 5. CLASIFICACIÓN DE LA MANTEQUILLA [4,5,34,49].

El valor nutritivo de la mantequilla depende enteramente del contenido de grasas y de las vitaminas liposolubles, particularmente caroteno y retinol, en la Tabla 2 se muestra la composición típica de las mantequillas.

COMPONENTE	COMPOSICION
GRASA LACTEA	80%
AGUA	16%
SUSTANCIA SECA MAGRA	0.5%-2.5%
FUNDE A	38°C
SOLIDOS A 10°C	Más de 40%
SALES	1.2%
PROTEINAS, CALCIO, FOSFORO	1.2%
VIT. SOLUBLES EN GRASA	A, D y E (Tocoferol)

TABLA 2. COMPOSICION DE LA MANTEQUILLA [49].

Asimismo, está permitido agregar antioxidantes, así como colorantes, axiote y otros amarillos cuyo uso es común en la industria alimentaria. El color amarillo pálido natural de la mantequilla se debe a su contenido de caroteno, así que la mantequilla obtenida con leche del verano será más amarilla que la que se fabrica durante el invierno.

Cabe mencionar en cuanto a la composición detallada de la leche, que ésta difiere de una especie animal (vaca por ejemplo) a otra y que estas diferencias se promedian con la mezcla, pero los análisis de muestras de la leche tomadas mes a mes muestran que su composición varía de forma general a lo largo del año.

Desde el punto de vista comercial los aspectos más importantes de la composición de la leche (materia prima en la obtención de la nata) son su contenido en grasa (que en promedio en primavera trae consigo una reducción en la grasa de la leche por el cambio de alimentación de la vaca del establo al pasto: menor cantidad de forraje), sólidos no grasos y el total de los sólidos ya que la calidad de estos constituyentes afectan la calidad de productos como la mantequilla y el queso o la leche concentrada. Otros factores también importantes son alimentación y raza del animal [33].

Las proteínas, lactosa, minerales y las vitaminas hidrosolubles de la leche prácticamente están ausentes en la mantequilla [33].

La mantequilla no tiene excelentes propiedades de batido como una crema pero puede ser mejorada con el uso de emulsificantes [34].

La mantequilla se puede elaborar tanto en máquinas continuas como discontinuas. El proceso de elaboración de mantequilla consta de un buen número de etapas diferentes como se muestra en la Figura 6.

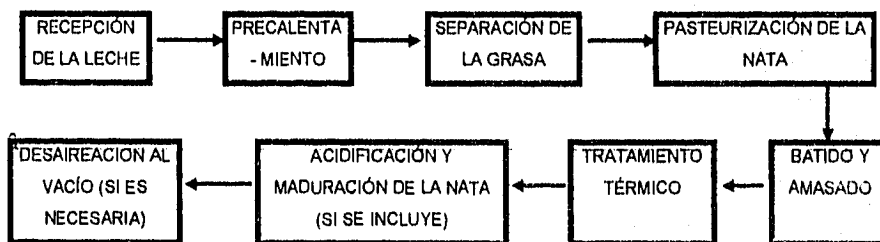


FIGURA 6. PROCESO GENERAL DE OBTENCIÓN DE MANTEQUILLA [4].



La nata puede ser suministrada por una industria de tratamiento de leche o bien puede ser separada de la leche entera en la propia mantequería (paso 1 de la Figura 6).

La nata debe ser de buena calidad bacteriológica y libre de defectos de sabor o de aroma. El índice de iodo (porcentaje de iodo fijado por la muestra que se reporta como los gramos de iodo consumidos por 100g de grasa) es el factor decisivo en la selección de los parámetros de fabricación. A menos que se corrija la grasa con un alto índice de iodo (alto contenido de grasa insaturada) producirá una mantequilla de textura grasosa. Se puede obtener una mantequilla con un índice de iodo inferior a 28 así como de grasa blanda (índice de iodo por encima de 42), variando el tratamiento de maduración de acuerdo con dicho valor.

La nata precisa tratamiento térmico si se quiere que la mantequilla obtenida tenga la consistencia apropiada. Este tratamiento depende del índice de iodo de la nata (4).

Como consecuencia de la variación anual del contenido de la grasa láctea en ácidos grasos no saturados oscila la relación grasa sólida/grasa líquida a temperatura ambiente entre 1 en verano y 1,5 en invierno. Es posible alcanzar un equilibrio utilizando una temperatura adecuada durante el proceso de maduración, batido y amasado que determina la magnitud de la inclusión de la grasa líquida en el corpúsculo graso. Las principales fases de la elaboración de mantequilla son obtención de crema, tratamiento de la crema y batido (4).

El proceso de batido hace que la emulsión de grasa en agua de la nata se destruya y cambie a la emulsión de grasa en agua de la mantequilla. En la emulsión la fase continua es la grasa láctea líquida, en la que están dispersos corpúsculos grasos, gotitas de agua y burbujas de aire, la consistencia de la mantequilla depende de la relación entre grasa líquida libre y grasa sólida (4,58,38).

Los criterios de pureza de la mantequilla que se tienen en cuenta para detectar modificaciones fraudulentas de otras grasas vegetales y animales más baratas se basan en el estudio de la composición en ácidos grasos de su grasa y en el de su materia insaponificable. Si se tiene en cuenta que la mantequilla tiene aproximadamente el 84% de grasa la cual esta constituida en un 95% por triglicéridos, no es de extrañar que la composición en ácidos grasos sea uno de los criterios más utilizados para la comprobación de su pureza.

En principio parece razonable esperar que el contenido en ácidos grasos suministre los datos suficientes para investigar si en una manteca comercial existe grasa extraña. Ahora bien el contenido en ácidos grasos de la manteca es variable y depende de la raza de la vaca, de su alimentación y de la fase en el periodo de lactancia, o que se traduce, a efectos prácticos, en una influencia de la raza zona geográfica y época de producción sobre la composición en ácidos grasos. Esta es la causa de que en la bibliografía se encuentren cifras más o menos dispares sobre los contenidos máximos, mínimos y medios en los diferentes ácidos grasos de este producto (1).

La manteca deberá satisfacer los siguientes **requisitos de calidad** generales de acuerdo al Codex Alimentario y Norma Oficial:

- \* Tener color, olor y sabor característicos, así como su consistencia debe ser firme, homogénea y untuosa a 20°C. El color de manteca puede variar según la región en donde se produce y de la especie animal de la cual proviene.
- \* Deberá cumplir con las especificaciones físicas y químicas establecidas por la reglamentación como humedad, sólidos no grasos, cloruro de sodio, grasa butírica
- \* La manteca no deberá contener gérmenes patógenos y deberá cumplir con las especificaciones microbiológicas anotadas.
- \* No deberá contener ningún contaminante químico en cantidades que puedan representar un riesgo para la salud
- \* Se deberán usar solamente los aditivos permitidos en las cantidades establecidas (19).

Es necesario conservar las barras de la manteca bajo refrigeración a una temperatura de 10°C, tanto en almacén como en el mercado, evitando así enranciamiento.

El producto se debe **envasar** en recipientes de un material resistente e inocuo, que garantice la estabilidad del mismo, que evite contaminación, no altere su calidad ni sus especificaciones sensoriales.

Para el **embalaje** del producto, se deben usar cajas de cartón no envolturas, de algún otro material apropiado, que ofrezcan la protección adecuada a los envases para impedir su deterioro exterior, a su vez que faciliten su manejo en el almacenamiento y distribución del mismo.

El producto terminado debe almacenarse en locales refrigerados que reúnan los requisitos sanitarios que señala la Secretaría de Salubridad y Asistencia (19).

## 2.2 MARGARINAS

La **margarina** (también llamada oleomargarina) es el producto alimenticio de aspecto similar a la mantequilla y que se obtiene en forma de emulsión, líquida o plástica, principalmente de grasas y aceites comestibles (que no proceden de la leche o solo proceden de ella parcialmente) con agua y leche, con o sin ingredientes opcionales y aditivos alimentarios permitidos [5,14,53,59].

Tanto la mantequilla como la margarina contienen alrededor de un 80% de grasas y la principal diferencia entre ambas radica en las cantidades y en la composición de los distintos triglicéridos de estas grasas. Los triglicéridos componentes de la leche, y por consiguiente de la mantequilla varían sólo ligeramente, así pues cualquiera que sea el lugar y tiempo en que se fabrica la mantequilla, contienen esencialmente la misma mezcla de triglicéridos y por consiguiente siempre tendrá un punto de fusión que varía desde 28°C a 38°C [60].

Las margarinas son llamadas de diferente forma, de acuerdo a su contenido de grasa:

- Las **margarinas dietéticas**, las cuales contienen un 40% de grasa.
- Algunos productos que contienen menos del 80% de grasa pueden llamarse **untables o dispersables** ("tablespreads" o "spread"). Se encuentran en el mercado untables con grasa reducida de 20-72%.
  - En el caso de **margarinas líquidas y suaves**, la emulsión no puede mantenerse solo por la estructura cristalina debido a que hay muy pocos cristales, razón por la cual se usan monoglicéridos como emulsificantes [14].
  - **Margarina salada** es la que contiene como máximo 5 % de sal comestible expresada como cloruro sódico. Se expresará con ésta denominación el producto final [5].

En la Tabla 3 se presentan las características fundamentales que el producto terminado y dispuesto para el consumo debe reunir.

MASA LIGERAMENTE AMARILLENTA	Con plasticidad adecuada para su manipulación y apropiados caracteres organolépticos.
* HUMEDAD	Inferior al 16 %
* EXTRACTO AL ÉTER DE PETRÓLEO	(de 30° a 60° de punto de ebullición ) superior al 80 % en peso
* PRUEBA DE LA FOSFATASA	negativa
* GÉRMENES COLIFORMES	Ausencia en 0.1 gramos
* REACCIÓN DE FÉCULAS, ALMIDÓN SOLUBLES O ACEITE DE SÉSAMO	positiva
EN LA MATERIA GRASA:	*Punto de fusión inferior a 42°C
*ACIDOS GRASOS ESENCIALES	mínimo de 7%, expresado en ácido linoleico
*ACIDEZ.	inferior al 2 %, expresada en ácido oleico

TABLA 3. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA MARGARINA (s.s).

Las características de fusión que junto con transiciones reológicas, ocurren a temperaturas corporales en margarinas y untables, son importantes para el aroma que desprenden y para la aceptación del consumidor [14] estas características dependen de las condiciones en que se ha cristalizado al momento de elaborar el producto [10].

La margarina es usada como untable o como fuente de grasa para productos de panadería y postres [22].

En la **emulsión** de margarinas la **fase acuosa** consiste en agua, sal y conservadores, en muchos casos se llega a utilizar también espesantes o proteínas de leche, aunque los espesantes y emulsificantes, no son necesarios en productos con alta cantidad en grasa ya que el gran número de cristales  $\beta'$  en la fase grasa estabiliza la emulsión impidiendo la salida de gotitas de agua [14].

La **fase oleosa** es una mezcla de aceites parcialmente hidrogenados o algunas veces grasas animales. Monoglicéridos y lecitina son usualmente incorporados a esta

fase para reducir el tamaño de las gotas de agua. El color utilizado (amarillo) es usualmente  $\beta$ -caroteno el cual tiene actividad como vitamina A, otras vitaminas especialmente D y aromas o sabores artificiales [14].

El proceso de producción de la margarina involucra los subprocesos de la fase acuosa y la fase oleosa seguida por el proceso de emulsificación que se lleva a cabo alrededor de 45-50°C cuando todo el aceite es líquido.

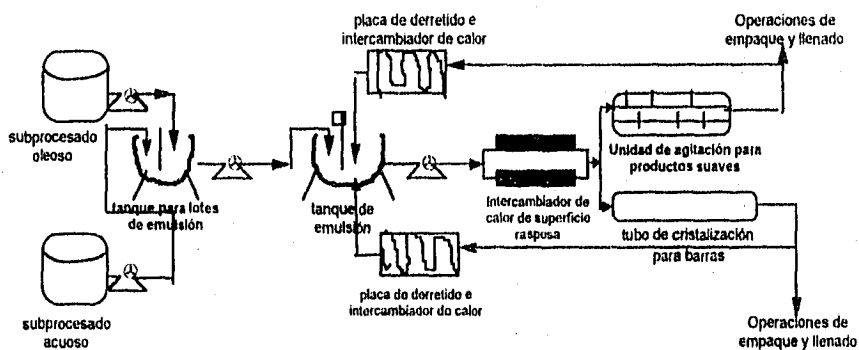


FIGURA 7. PROCESO TÍPICO DE PRODUCCION DE MARGARINAS [14].

El paso crítico seguido de la emulsificación es el **enfriamiento**.

Este paso es necesario para cristalizar parcialmente la fase oleosa, aquí los lípidos muestran polimorfismo y se crea la forma deseable de cristales  $\beta'$  la cual provee una suave consistencia al paladar y también atrapa una gran cantidad de aceite líquido por su naturaleza esferulítica. Esta forma es obtenida por una apropiada mezcla de aceites.

El producto es enfriado rápidamente alrededor de 10°C usando un intercambiador de calor de superficie rasposa, lo que facilita la formación de los primeros cristales  $\alpha$  y después  $\beta$ '.

El propósito primario de enfriamiento es la formación de muchos sitios de nucleación de los cuales procede la cristalización. Mientras los emulsificantes se pueden utilizar aunque algunas veces afectan la cristalización, su función principal es proveer estabilidad a la emulsión (10).

En cuanto a **requisitos de calidad**, en la elaboración de la margarina de acuerdo al Codex Alimentario y a la Norma Oficial se permiten:

- \* El uso de grasas hidrogenadas alimenticias que reúnan las condiciones establecidas por la norma oficial, así como la incorporación de leche o nata de leche pasteurizada o las mismas deshidratadas, con tal que el contenido máximo de grasa procedente de la leche, en el producto terminado, no exceda del 10%.
- \* La incorporación de vitaminas, colorantes naturales, conservadores, antioxidantes, sinérgicos, incluidos en las listas positivas de la norma.
- \* El uso de aromas permitidos y fermentos lácticos seleccionados o sus cultivos en leche magra.
- \* El uso de sal comestible, en cantidad inferior a 1% , expresada como cloruro sódico (5,54).

Así mismo **se prohíbe** en la elaboración de margarina el uso de neutralizantes y cualquier otra sustancia no autorizada en el artículo anterior y la utilización de aceites polimerizados, oxidados o de elevada viscosidad.

El producto terminado se debe presentar protegido por una **envoltura** de papel parafinado y otro material impermeable, que no altere su calidad ni sus características sensoriales.

Cada **envase** del producto debe llevar una etiqueta o impresión permanente, visible e indeleble con el nombre o denominación del producto (indicando si contiene o no sal), contenido neto, lista de ingredientes completa en orden de concentración decreciente señalando el porcentaje de los conservadores, antioxidantes y emulsificantes si los contiene, podrá añadirse la palabra "vegetal" si los componentes son exclusivamente de esta naturaleza.

No podrán usarse frases que induzcan a confusión con la mantequilla u otras grasas, así como emplearse marcas o dibujos relacionados con la industria láctea [5].

El producto terminado debe conservarse en locales refrigerados que reúnan los requisitos sanitarios que señale la Secretaría de Salubridad y Asistencia.

En el siguiente capítulo se mencionarán algunas técnicas para la caracterización de aceites comestibles, mantequillas y margarinas utilizadas con más frecuencia.

### 3. METODOS FRECUENTES DE ANALISIS

La calidad de los aceites y grasas comestibles, se ve influenciada por los procedimientos de obtención, elaboración y almacenamiento. Para analizar las posibles modificaciones que pueden sufrir las grasas y aceites comestibles, existen numerosas técnicas recomendadas en la literatura entre las que se pueden citar las listadas en la Tabla 4.

TECNICA	FUNDAMENTO
INDICE DE SAPONIFICACIÓN	Peso en mg de KOH necesario para saponificar 1g de grasa
INDICE DE ACIDOS VOLATILES (O INDICE DE POLENSKE)	ml de solución alcalina 0.1N para neutralizar los ácidos grasos volátiles insolubles a partir de 5g de muestra.
INDICE DE ACIDEZ O LIPOLISIS	Peso en mg de KOH necesario para neutralizar un gramo de muestra.
ALTERACIÓN OXIDATIVA	Grado de oxidación y la estabilidad probable de las grasas.
INDICE DE IODO	Peso de iodo absorbido por cien partes en peso de la muestra. Función del grado de insaturación.
ACIDOS OXIDADOS	Materia grasa oxidada, insoluble en éter de petróleo (Estabilidad térmica).
INDICE DE PEROXIDOS	Miliequivalentes de oxígeno activo contenidos en un kg. de muestra calculados a partir de iodo liberado del KI.
INDICE DE REFRACCIÓN	Velocidad de un rayo de luz en el vacío a la velocidad de luz através de la sustancia.
PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD	Determina la facilidad con que se oxidan las grasas
COMPUESTOS CARBONILO:	Establece la alteración del aroma de tipo rancio.
PUNTO DE HUMO:	Temperatura a la cual una grasa se descompone con emisión de humo cuando se calienta en presencia de aire
CARACTERES ORGANOLÉPTICOS	Cualidades de las sustancias perceptibles directamente por los sentidos, subjetiva
DENSIDAD	Se determina la masa por unidad de volumen
PRUEBA DEL FRÍO	Resistencia de la muestra a la cristalización. Se usa correctamente como un índice de los procesos de desmargarinización.
PUNTO DE FUSIÓN	Las grasas y aceites naturales, como mezclas de glicéridos y otras sustancias, no tienen punto de fusión neto y definido
HUMEDAD	Determina la cantidad total de agua no combinada que se encuentra en la muestra.
INDICE DE HIDROXILO	Peso en mg de KOH necesario para neutralizar el ácido acético que se combina por acilación con 1g de grasa
PRUEBA DEL ÁCIDO TIOBARBITURICO.	La peroxidación lipídica por cromatografía de gases de los compuestos carbonilo (Incluye entre otros aldehído malónico).
IMPUREZAS.	Sustancias insolubles en un disolvente volátil, que no han sido ya determinadas como agua y materiales volátiles.
CENIZAS	Representan el residuo mineral de las materias grasas, previamente filtradas
DETERMINACION DE ANTIOXIDANTES.	Los antioxidantes son extraídos por el acetonitrilo de una solución de la muestra en hexano y posterior fraccionamiento e identificación
DETECCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS.	Determinación cualitativa de presencia de cloro procedente de solventes clorados u otros compuestos

† Métodos de análisis frecuentes para mantequillas y margarinas

TABLA 4. METODOS DE ANALISIS[5, 10,12,40]



A continuación se listan otra serie de análisis usados en aceites y grasas comestibles

→ Existen especificaciones establecidas para productos individuales en términos de características de refrigeración o **contenido de grasas sólidas** a una determinada temperatura [11].

→ En cuanto al análisis de ácidos grasos, es difícil precisar y comparar resultados obtenidos por **Cromatografía de gases** y los obtenidos por **reflectancia total** atenuada-Espectroscopia media infrarroja. El primero es un método de referencia para evaluar la composición de ácidos grasos de lípidos, proporciona detalles acerca de la naturaleza y el porcentaje de ácidos grasos que la constituyen, sin embargo esto involucra largos procedimientos, los cuales tienen que ser mejorados cuidadosamente a lo largo del procedimiento analítico.

En el caso contrario, el análisis espectral puede ser rutinariamente mejorado en muestras de alimentos para obtener una clasificación rápida, la información obtenida con este método es más global que la obtenida con cromatografía de gases [40].

→ Se ha utilizado **Difracción de rayos X** para identificar las estructuras polimórficas obtenidas por cristalización del estado fundido y cristalización a partir de solución.

→ Los diferentes **puntos de fusión** menores para  $\alpha$  y mayores para  $\beta$  implica que  $\beta$  es más estable que  $\alpha$  a temperaturas menores que  $-2.2^{\circ}\text{C}$ .  $\alpha$  y  $\gamma$  son menos estables que  $\beta$  a temperaturas de  $-20$  a  $13.3^{\circ}\text{C}$  [41].

→ En las grasas calentadas pueden producirse tres tipos de reacciones y es a partir de la evaluación de los productos obtenidos que se puede analizar la calidad de la grasa o aceite comestible:

1) Las grasas pueden hidrolizarse para formar ácidos grasos libres, mono y diglicéridos.

2) Las grasas pueden oxidarse para formar productos como ácidos diénicos conjugados, epóxidos, hidróxidos y acetonas. La autooxidación, es efectuada por oxígeno atmosférico, proceso iniciado por reacciones con radicales libres que involucran ácidos grasos insaturados. Los productos primarios formados son hidroperóxidos, los productos secundarios incluyen alcoholes y compuestos carbonílicos, estos últimos pueden ser oxidados a ácidos carboxílicos [41].

3) Las grasas pueden formar nuevas uniones entre los carbonos en ausencia de oxígeno [41].

En la Figura 8 se muestran los principales compuestos de descomposición en las grasas después de calentarse en presencia de oxígeno y agua.

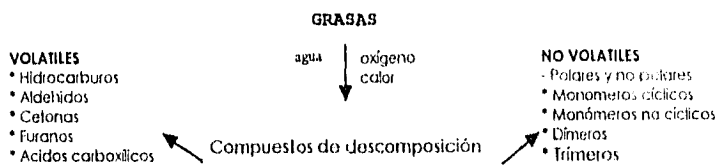


FIGURA 8. COMPUESTOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA GRASAS (41).

En las siguientes dos secciones se hablará de los métodos de análisis más frecuentes para aceites comestibles y grasas (mantequillas y margarinas) utilizados de manera rutinaria o como métodos de análisis oficiales para cada material.

## 3.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA ACEITES COMESTIBLES

En la industria manufacturera de aceites comestibles, uno de los principales usos de las **propiedades físicas** es en el control de calidad de una determinada materia prima. Un aspecto esencial es la habilidad de medir las propiedades físicas de los materiales; entre las que se encuentran los fenómenos de **crystalización y punto de fusión**, pues éstos están determinados por el contenido de sólidos grasos como su comportamiento polimórfico [9].

**Absorción espectrofotométrica ultravioleta.** Este método se fundamenta en la medida espectrofotométrica ultravioleta del coeficiente de extinción a las longitudes de onda 232 y 270  $\mu\text{m}$  representados por  $K_{232}$  y  $K_{270}$ , respectivamente. Ambos coeficientes se emplean como criterio de calidad de los aceites [5].

Dentro del **proceso unitario de fritura** los aceites para freír deben estudiarse para aprender a controlar el proceso y la calidad de la fritura resultante. Entre los análisis más frecuentes para este fin se encuentran:

- ◆ Cambios visibles durante el calentamiento  $\Rightarrow$  Oscurecimiento, aumento de la viscosidad, descenso del punto de humo y aumento de la formación de espuma
- ◆ Cálculos de transferencia de masa para obtener una simulación inicial de la fritura de los alimentos  $\Rightarrow$  Tasa de pérdida total en agua

A medida que el aceite se usa se puede conocer su estado mediante el monitoreo de diferentes propiedades al inicio y al final de su uso como se muestra en la Tabla 5 [7].

♦ CANTIDAD DE TRIGLICÉRIDOS QUE SOBREVIVEN	Disminuye en proporción directa con la cantidad de compuestos polares totales (que no son triglicéridos)
♦ CAPACIDAD CALORÍFICA	Disminuye con el uso
♦ VISCOSIDAD	Aumenta con el uso
♦ ESPECTRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA	La absorbancia aumenta con el uso
♦ CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	Aumenta con el uso

TABLA 5. COMPORTAMIENTO DEL ACEITE ANTES Y DESPUES DE CALENTAMIENTO.

Se sabe que las **reacciones de oxidación térmica** de aceites (parámetro importante para la evaluación de la calidad de aceites) ocurren en la superficie del aceite y se ve influenciada por la naturaleza de los utensilios. Cada reacción de superficie es difícil de monitorear por métodos experimentales convencionales.

Uno de los métodos más antiguos para evaluar la **estabilidad a la oxidación** de los aceites se basa en el calentamiento de la muestra en un horno y determina periódicamente el peso ganado. Este es el principio esencial del **ATG Isotérmico** el cual continuamente determina el peso isotérmicamente en una corriente de aire o de oxígeno [35].

Se han desarrollado muchos métodos químicos y físicos para determinar el grado de oxidación. La diferencia radica entre las pruebas de estabilidad y los métodos para medir la cantidad de aceite oxidado, entre ellos se pueden citar los mostrados en la Tabla 6 [5,35].

	METODO
Determinación periódica de valores de peróxido (pruebas de estabilidad)	* Prueba del oxígeno Activo (AOM) * Método Wheeler * AOM Automatizado * Método de la bomba de oxígeno
Métodos Microanalíticos	* Cromatografía de gases * Calorimetría Diferencial de Barrido * Análisis Termogravimétrico

TABLA 6. MÉTODOS PARA DETERMINAR OXIDACION [35].

Existe una relación entre el aumento en peso por unidad de área superficial, la reacción por oxidación y la disminución en peso debido a **evaporación de productos volátiles**. Durante el proceso de calentamiento, la reducción en peso se considera que se debe a la evaporación de productos de descomposición volátiles incluyendo aldehídos, acetonas, alcoholes, ésteres, etc.

En la Tabla 7 se muestran los métodos oficiales de análisis fundamentales para los aceites comestibles.

METODO	METODO
Acidez (como ácido oleico)	Índice de yodo/ Índice de saponificación
Humedad y material volátil	Punto de humo
Color	Horas (AOM) sin antioxidante
Rancidez	Punto de solidificación de los ácidos grasos
Índice de peróxidos	Índice de refracción
Prueba fría	Impurezas insolubles
Prueba caliente	Materia insaponificable

TABLA 7. MÉTODOS FRECUENTES DE ANÁLISIS OFICIALES PARA ACEITES COMESTIBLES [p. 50 a 53].

## 3.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA GRASAS

Debido a que tanto mantequillas como margarinas son grasas, es común encontrar en la literatura métodos de análisis de grasas, en general (como se muestra en la Tabla 4), y no métodos específicos para mantequillas o margarinas como tal. A continuación se listan otra serie de métodos comunes de análisis de grasas (muchas de éstos se encuentran dentro de los métodos oficiales de análisis que se citarán posteriormente y que son usados en su mayoría también para aceites comestibles).

❗ **PREPARACION DE ACIDOS GRASOS INSOLUBLES.** Son los obtenidos por su saponificación, descomposición del jabón formado y aislamiento según el procedimiento descrito.

❗ **INDICE DE ACIDOS VOLATILES SOLUBLES E INSOLUBLES.** (INDICE DE REICHERT-MEISSL-WOLLNY). Mililitros de solución alcalina 0.1N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles solubles en agua obtenidos a partir de 5 g de grasa.

❗ **INDICE DE TIOCIANOGENO.** Se determina por la fijación de tiocianogeno y convencionalmente se expresa por el peso de yodo equivalente al tiocianogeno absorbido por 100 partes en peso de la grasa (grado de insaturación).

❗ **DETERMINACION DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES.** Método basado en la separación y determinación por cromatografía gaseosa de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Aplicable a grasas tanto vegetales como animales comerciales, conteniendo ácidos grasos de 12 a 24 átomos de carbono.

Para mantequillas y otras grasas con ácidos grasos inferiores deberá utilizarse un método adecuado para la preparación de los ésteres metílicos o aislamiento de los ácidos libres de pequeña longitud de cadena siendo necesario para la separación y determinación de estos últimos efectuar la cromatografía en condiciones distintas de las que se describen en esta forma.

(5.8.10).

Los criterios de pureza de la mantequilla que se tienen en cuenta para detectar modificaciones fraudulentas de otras grasas vegetales y animales más baratas se basan en el estudio de la composición en ácidos grasos de su grasa por ser su composición principal un 84% de grasa la cual está constituida en un 95% por triglicéridos, por lo que no es de extrañar que la composición en ácidos grasos sea uno de los criterios más utilizados para la comprobación de pureza.

En principio parece razonable esperar que el contenido en ácidos grasos suministre los datos suficientes para investigar si en una mantequilla comercial existe grasa extraña. Ahora bien el contenido en ácidos grasos de la mantequilla es variable y depende de la raza de la vaca, de su alimentación y de la fase en el período de lactancia. Esta es la causa de que en la bibliografía se encuentren cifras más o menos dispares sobre los contenidos máximos, mínimos y medios en los diferentes ácidos grasos de este producto [1].

A continuación se muestran en la tabla 8 los métodos de análisis oficiales (Norma Oficial Mexicana) para la **mantequilla** [49].

METODO	LIMITES PERMITIDOS
<b>SENSORIALES:</b>	
* Color	Desde amarillo paja hasta amarillo brillante
* Olor	Característico
* Sabor	Característico
* Consistencia	Firme, homogénea y untuosa a 20°C
Humedad	16%
Punto de fusión	28 a 38°C
Sólidos no grasos	2 a 4
Cloruro de sodio	0.5%
Grasa butírica	80%
Acidez expresada en ácido láctico	2.0 %
Fosfatasa	4 unid. de fenol/cm <sup>3</sup> máx.
Índice de refracción	1.4527 a 1.4566
Índice de saponificación	220 a 235
Índice de yodo (Hanus)	30.0 a 38.00
Índice de Reichert Meissl	23 a 30
Índice de Polenske	1.6 a 1.9
Índice de Kirchner	22.0 a 30.00
Análisis microbiológicos	Cuenta de bacterias mesófilas, Organismos coliformes, hongos y levaduras.

TABLA 8. MÉTODOS OFICIALES DE ANÁLISIS PARA LA MANTEQUILLA [49].

Existen pocos estudios en la reología de la pasta y textura de margarinas. El primer interés ha sido la untabilidad de estos productos relacionando la percepción sensorial con las medidas con un penetrómetro, viscosímetro rotacional, el corte con un cuchillo, se ha comparado también la firmeza al cortar, con desplazamientos oscilatorios.

En la Tabla 9 se muestran los métodos oficiales de análisis para margarinas

METODO	CARACTERISTICAS
Sensoriales	Color, olor, sabor, aspecto
Humedad	18.60%
Grasa	80%
Sólidos no grasos de la leche	1.4%
Conservadores	0.10%
Punto de fusión	38°C
Análisis microbiológicos	Cuenta de mesófilos, grupo coliforme, hongos y levaduras estafilococos, salmonella, E. coli

TABLA 9. MÉTODOS OFICIALES DE ANÁLISIS PARA LA MARGARINA(64).

Como pudo observarse en este capítulo uno de los métodos utilizados en el análisis de aceites y grasas comestibles (aunque no precisamente el más frecuente) es aquel que utiliza análisis térmico. En el siguiente capítulo se hablará de los principios del análisis térmico ya que sirvió de base para la caracterización de los aceites comestibles, mantequillas y margarinas en este estudio.



## 4. PRINCIPIOS DEL ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico se define como "una serie de técnicas para medir una propiedad física como una función de la temperatura, mientras la sustancia estudiada es calentada o enfriada con un programa de temperatura controlado" [30,62,67].

El análisis térmico convencional ha sido empleado principalmente en medidas para investigación y desarrollo, pero recientemente se usa en aplicaciones prácticas, como para establecimiento de estándares con bases en análisis térmico, en el campo de polímeros, vidrio, cerámica, metales, explosivos, semiconductores, medicinas y alimentos [64].

La determinación experimental de los calores de las reacciones químicas, de los calores de transformaciones de fase, de los calores de disolución y de las capacidades caloríficas, así como la medición de éstas constituyen el centro de atención de la CDB y el ATG, la primera es usada para medir el flujo de calor hacia o desde la muestra, asociado a un cambio de temperatura controlado. En las siguientes secciones se trata con más detalle estas dos técnicas así como los instrumentos utilizados, ya que fueron las técnicas de análisis utilizadas en este estudio.

### 4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)

Cuando un material es calentado o enfriado, puede haber cambios en su microestructura o composición. Estos procesos están ligados a un cambio de energía interna del proceso [24].

La elaboración de los métodos para la determinación experimental de los calores de las reacciones químicas, de los calores de transformaciones de fase, de los calores de disolución y de las capacidades caloríficas, así como la medición de éstas constituyen el centro de atención

de la Calorimetría Diferencial de Barrido y el Análisis Termogravimétrico [32]. Los principios y antecedentes básicos de la CDB se describen en los siguientes párrafos.

### INFORMACION TÍPICA OBTENIDA POR CDB.

Todos los instrumentos utilizados en CDB proporcionan la misma información, la cual, es el flujo de calor como una función de la temperatura (o tiempo). Las transiciones típicas observadas en polímeros y que pueden ser evaluadas por CDB se ejemplifican en la Figura 9. La temperatura de inicio extrapolada es el punto de fusión o ebullición.

La temperatura de inicio corresponde a la temperatura inicial de transición y es el punto justo cuando la transición abandona la línea base.

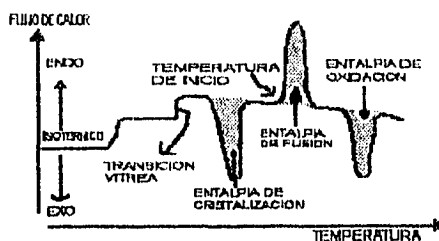


FIGURA 9. TRANSICIONES TÍPICAS OBSERVADAS POR CDB PARA POLÍMEROS.

Para transiciones de primer orden como fusión, cristalización, sublimación y ebullición, la integración de la curva proporciona la entalpía involucrada en la transición (Figura 9). También, se pueden detectar transiciones de segundo orden, como la transición vítrea en polímeros [30].

Los procesos de fusión, ebullición, sublimación y desolvatación son endotérmicos ya que consumen energía, en tanto la cristalización y oxidación son exotérmicas pues la liberan.

La desolvatación y las transiciones sólido-sólido son generalmente endotérmicas, mientras que la descomposición puede ser endotérmica o exotérmica [30].

**CONDICIONES QUE AFECTAN EL ANÁLISIS POR CDB [26].**

Existen diferentes factores que pueden afectar el análisis calorimétrico como son:

**TEMPERATURA.** Para la determinación de la exactitud en la temperatura, se usan estándares en el rango considerado. Los instrumentos modernos permiten trabajar con temperaturas que van desde -20°C a 1500°C. Para alimentos se recomiendan de -10 a 300°C [26].

**CALIBRACION Y MATERIAL DE REFERENCIA.** A fin de calibrar el flujo de calor en el aparato se utiliza el indio con una pureza del 99.9999%, cuyas características para realizar la calibración son la entalpía de fusión (área bajo la curva) que corresponde a 28.5 J/g y la temperatura de inicio de la transición de 156.6°C, este material es el más comúnmente usado en determinaciones desde temperatura ambiente hasta 300°C. En la práctica dichas variables en la actualidad pueden determinarse por medio de un método computarizado.

**TASA DE CALENTAMIENTO.** La calibración del equipo debe realizarse a la tasa de calentamiento con que se trabajarán las muestras, pues las curvas de indio obtenidas en un CDB son fuertemente dependientes de la tasa de calentamiento utilizada, por lo que debe elegirse aquella en la que se observe la mayor información posible y además, se debe establecer un compromiso entre lo anterior y el tiempo requerido para el análisis.

Además, la elección de una tasa de calentamiento adecuada es muy importante para determinar la temperatura de transición correcta; ya que la sensibilidad de la prueba está en función de la tasa de calentamiento empleada [26].

**CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA.** La sensibilidad del análisis térmico está en función del tamaño de muestra ya que la conductividad térmica depende de la masa utilizada.

Existen publicaciones que recomiendan tamaños "ideales" que van de 5 a 10 mg [26], lo cual depende también del grado de sensibilidad del aparato. Por lo anterior es prudente realizar una inspección para emplear el tamaño de muestra óptimo, el cual proporcionará la mayor información posible, en tiempos razonables.

Por otra parte, la encapsulación adecuada de la muestra dentro de los portamuestras, debe garantizar un buen contacto entre ellos, lo que favorecerá un muestreo uniforme del detector hacia la muestra.

**ATMOSFERA.** La atmósfera de trabajo es un gas que fluye y se distribuye en las celdas, puede ser inerte como el nitrógeno y suele utilizarse cuando los materiales son susceptibles de presentar una degradación oxidativa.

En atmósferas inertes es posible utilizar rangos de temperatura de  $-180^{\circ}\text{C}$  a  $725^{\circ}\text{C}$  ( $600^{\circ}\text{C}$  como máximo en atmósferas oxidativas).

### CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS PARA CDB.

En cualquier área de estudio, es conveniente conocer la conexión entre el trabajo práctico y las teorías fenomenológicas que los sustentan. Por esto en los siguientes párrafos se presenta una revisión de aquellos aspectos termodinámicos que fundamentan la investigación calorimétrica.

La primera ley de la termodinámica establece que la energía se conserva en todos los sistemas. Por otra parte, la energía interna del sistema en equilibrio es una función de estado. Los cambios de energía interna ( $dU$ ) pueden escribirse como

$$dU = dQ - dW$$

donde

$Q$  = calor

$W$  = trabajo mecánico

si no se realiza ningún otro tipo de trabajo (eléctrico, electromagnético, cambio de energía potencial, etc.) sobre el sistema más que el trabajo mecánico, éste se define como

$$dW = PdV$$

donde

$V$  = volumen

$P$  = presión

Se puede establecer una relación entre la primera ley y el contenido de energía interna, lo que lleva a pensar en la entalpía y su aplicación en procesos que transcurren a presión constante.

La entalpía de un sistema ( $H$ ) se define como:

$$dH = dU + d(PV)$$

por lo que en un proceso a presión constante se tiene que

$$dH = dU + PdV$$

si no hay cambio en el volumen del sistema se tiene que

$$dW = PdV = 0$$

con lo que la entalpía esta dada por

$$dH = dQ_p$$

donde

$Q_p$  = Calor transferido entre el sistema y  
los alrededores a presión constante

con los cambios finitos de temperatura esta ecuación se transforma en

$$\Delta H = Q_p$$

esta ecuación establece que el cambio de entalpía del sistema es igual al calor absorbido o desprendido por el sistema.

Generalmente, en los aparatos de Calorimetría Diferencial de Barrido, se estudian procesos de enfriamiento o calentamiento a presión constante, por lo que el flujo de calor medido es una indicación de la variación de entalpía del sistema, como se describe en los siguientes párrafos.

En el caso de la fusión, el calor transferido desde el entorno es el calor de fusión ( $Q_{fus}$ ), como la transformación se realiza a presión constante con cambios de volumen pequeños, de tal manera que el calor intercambiado entre el sistema y los alrededores sea mucho más grande que el trabajo mecánico, se tiene

$$Q_p = \Delta H_{fus}$$

Al relacionar el calor transferido desde el entorno con el aumento de temperatura del sistema, se puede establecer la magnitud de la capacidad calorífica del material en estudio como:

$$C_p = (dQ/dT)_p \\ = (dH/dT)_p$$

En el caso de la CDB se mide el flujo de calor ( $\dot{Q}$ ) como una función de la temperatura, con tasas constantes de calentamiento y enfriamiento, donde el flujo de calor se define como

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$$

donde

$\dot{Q}$  = Flujo de energía por unidad de tiempo

**FALTA PAGINA**

**No.** 33

34

no semejanza, para esto se puede considerar el recurso termodinámico de entalpía y explicar por este medio su comportamiento.

El mezclado de dos componentes puros A y B pueden representarse como



Si se tienen estos materiales A y B puros a la temperatura de la mezcla con entalpías  $H_A^0$  y  $H_B^0$ , entonces la entalpía inicial total antes de mezclar esta dada por

$$H_{\text{inicial}} = H_A^0 + H_B^0$$

al mezclar estos componentes la entalpía de la mezcla puede escribirse como

$$\begin{aligned} H_i \text{ mezcla} &= H_{Am} + H_{Bm} \\ &= H_{\text{inicial}} + \Delta H_{\text{mezclado}} \end{aligned}$$

donde:

$$H_{Am} \text{ y } H_{Bm}$$

representan las entalpías de los materiales A y B en la mezcla, respectivamente.

El cambio de entalpía debido al mezclado está dado por

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = H_i \text{ mezcla} - H_{\text{inicial}}$$

Si no hay interacción entre los materiales A y B, no hay absorción o liberación de energía en el mezclado el  $\Delta H$  de mezclado debe ser cero. La entalpía de la mezcla dependerá entonces solamente de la entalpía de los componentes puros.

Si esta última condición se cumple, se puede concluir que entre los componentes de la mezcla no hay interacción, y que estos son químicamente inertes a las condiciones de mezclado. Una representación gráfica de esto puede observarse en la Figura 11 en donde aparece, primero la gráfica de entalpía de la mezcla contra temperatura y posteriormente la de los componentes solos.

En la Figura 12, se muestran los termogramas obtenidos por calorimetría bajo estas mismas condiciones y donde se grafica el flujo de calor contra temperatura.

El termograma de la mezcla podrá entonces ser comparado con el correspondiente a cada uno de los componentes.

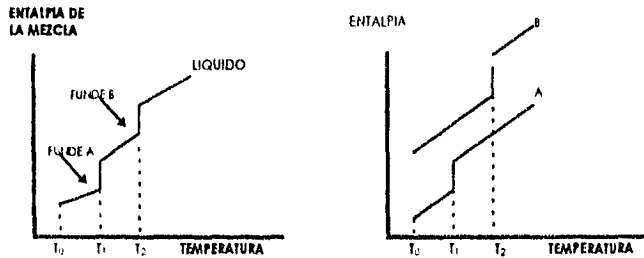


FIGURA 11. ENTALPIA DE FUSION DE UNA MEZCLA DE DOS COMPONENTES

La evaluación de los resultados obtenidos para la mezcla puede establecerse de forma cuantitativa a través de la temperatura de inicio y la entalpía de transición para cada componente.

Sin embargo, debe recordarse que estos eventos térmicos están asociados a la inercia térmica y al calor específico del portamuestras que es lo que en calorimetría se designa como línea base y constituye el punto de referencia para establecer cambios endotérmicos o exotérmicos.

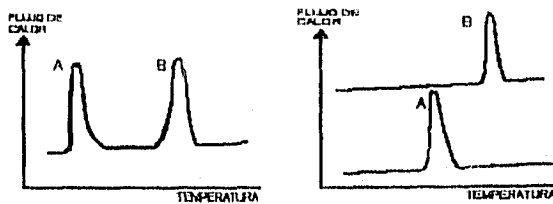


FIGURA 12. TERMogramas OBTENIDOS PARA ENTALPIA DE FUSION DE DOS COMPONENTES



Es recomendable por lo anterior que la línea base tenga una pendiente y una variación comparablemente despreciable respecto a la señal de interés, de tal manera que permita determinar que los cambios son debidos al material de estudio, y que la energía total transferida a la muestra pueda ser observada como un pico asociado como una endoterma-exoterma, o bien por variaciones en la línea base.

Así pues, si se producen cambios en la línea base, pueden haber ocurrido interacciones de tipo químico o físico o eliminación del material.

Actualmente, es generalizado establecer la evaluación de los termogramas por corrimiento, tamaño, forma, desaparición, o aparición de otros eventos térmicos estos cambios pueden explicarse por la formación de mezclas de composición eutéctica o soluciones sólidas o por reacción química de algunos de los componentes. En este caso se dice que los componentes de las mezclas son incompatibles y no pueden usarse mezclados, sin embargo, pueden presentarse dificultades para interpretar las incompatibilidades aparentes que se presentan cuando se disuelve uno de los componentes en otro que funde antes, que presenta descomposición, sublimación o evaporación.

En estos casos el análisis termogravimétrico puede ser usado para apoyar la interpretación del comportamiento observado por CDB, ya que una pérdida de masa generalmente está asociada a una evaporación o descomposición, en tanto un peso constante esta asociado a una fusión.

Además, cualquier proceso que pueda alterar la cristalinidad o la forma cristalina del material en la mezcla puede conducir a interpretaciones erróneas que pueden indicar inestabilidad.

Generalmente, se clasifica como "no interacción" cuando las características térmicas de cada uno de los componentes permanecen en la mezcla y no aparecen picos extras

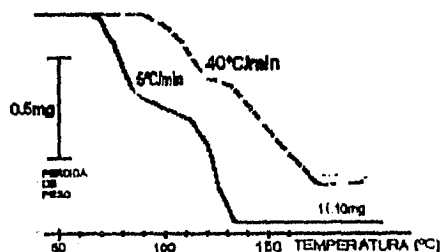
## 4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Este método mide cambios en la masa de una muestra mientras su temperatura se aumenta linealmente con el tiempo, proporcionando una medición cuantitativa debido a cualquier de masa asociado a una transición. El ATG puede registrar directamente las pérdidas de peso respecto al tiempo o la temperatura, debida a deshidrataciones o descomposiciones.

El gráfico del peso vs., temperatura es llamado curva termogravimétrica o curva TG, estas curvas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia particular de las reacciones fisicoquímicas que se presentan a determinada temperatura y a tasas que son función de la estructura molecular; también a partir de estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y la cinética de diversas reacciones químicas, de los mecanismos de reacción y de los productos intermedios y finales de reacción. [25,30,67]. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de curva TG.

**UTILIDAD Y APLICACIONES DE LA TÉCNICA.** El análisis termogravimétrico se usa con frecuencia para apoyar la información que se obtiene por calorimetría diferencial de barrido, por ejemplo, la fusión presenta por CDB una endoterma la cual no estará asociada a un cambio de peso en la muestra, a diferencia de una pérdida asociada a una endoterma de descomposición.

Esta técnica proporciona además información sobre evaporación del material analizado, por lo que es utilizada para determinar tasas de vaporización y descomposición térmica de sustancias orgánicas, inorgánicas y poliméricas, entre otras.



**FIGURA 13.** INFLUENCIA DEL PESO Y TASA DE CALENTAMIENTO EN LAS CURVAS DE TGA PARA MALEATO DE SODIO DIHIDRATADO [30]

## 4.3 INSTRUMENTOS UTILIZADOS EN EL ANALISIS TERMICO

Actualmente se dispone de una gran variedad de aparatos para llevar a cabo el análisis térmico [67].

Para el caso de la CDB se proporcionará información para el sistema por compensación de potencia, con el que se realizó este trabajo. Otro aparato que se describirá con más detalle es la balanza termogravimétrica, ya que se utilizó para obtener información de apoyo en la determinación del tipo de transición térmica que presentaron los materiales utilizados. Información completa de las otras técnicas podrá consultarse en las publicaciones hechas por Ford y Turi [25,67].

### ❑ INSTRUMENTOS PARA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Comercialmente se encuentran disponibles dos tipos de equipo cuya diferencia radica en el método utilizado para medir las transiciones térmicas (1) el CDB por flujo de energía, tipificado por el sistema Du Pont y Mettler y (2) el CDB por compensación de potencia representado por el sistema de Perkin Elmer. En el presente trabajo se describe el sistema por compensación de potencia tipificado por equipos de la marca Perkin-Elmer, debido a que es el equipo usado en este estudio.

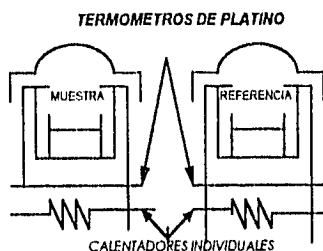
#### ❑ SISTEMAS POR COMPENSACION DE POTENCIA

En este sistema, cada portamuestras se coloca en un horno independiente. La CDB se basa en el principio llamado "balanza nula". La temperatura del horno de la muestra es llevada a la misma que el horno de referencia por un ajuste continuo y automático de poder de calentamiento. Ambos hornos, el de referencia y de la muestra son calentados individualmente.

Una señal registrada es proporcional a la diferencia entre la energía de calentamiento debida a la muestra y a la referencia,  $dH/dt$  [25,30,67]. En los años 1960's se introdujo el primer aparato de este tipo, donde cada portamuestra (muestra y referencia) posee calentadores separados, Figura 14.

La temperatura se controla, através de un sistema operado por termómetros de resistencia de platino y dos resistencias de platino que proporcionan calor a cada portamuestras, se registra la diferencia de energía suministrada a los portamuestras [30]. para el flujo de calor se reporta una exactitud y precisión de  $\pm 1\%$  y  $0.1\%$  respectivamente y para la temperatura de  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  para ambas.

Se debe poner atención a la temperatura, debido a que en algunos casos la temperatura graficada en la abcisa es la temperatura programada, no la temperatura de la muestra. La temperatura real depende de la resistencia térmica en el calentador de la muestra y la tasa de calentamiento. Siendo esta la razón para el así llamado "retraso térmico" del sistema.



TERMOMETROS DE PLATINO  
**FIGURA 14.** DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN DETECTOR POR  
COMPENSACION DE POTENCIA. SISTEMA TIPICO DE PERKIN ELMER [67].

Puede usarse una atmósfera de gas inerte, además ofrece la ventaja de realizar el análisis de los datos a través de un sistema computarizado.

## ☐ BALANZA TERMOGRAVIMETRICA

La termogravimetría es medida por la termobalanza, la cual permite registrar de manera continua el peso de la muestra como función de la temperatura. La muestra puede ser calentada

o enfriada a una tasa elegida previamente o mantenida isotérmicamente a una temperatura fija [59].

La instrumentación es típicamente una balanza con algún tipo de registrador del peso, un horno, un controlador o programa que controla la temperatura del horno y un registrador.

El componente más importante de la termobalanza es el registrador del peso, como para cualquier balanza analítica es necesario que cubra los requisitos de exactitud, precisión, sensibilidad, capacidad, resistencia a la corrosión e insensibilidad a cambios de temperatura en el medio ambiente. La sensibilidad de las balanzas es extremadamente buena, de  $1\mu\text{g}$ , un ejemplo de este equipo es la Balanza termogravimétrica Mettler TG 50.

Un esquema de una termobalanza se muestra en la Figura 15.

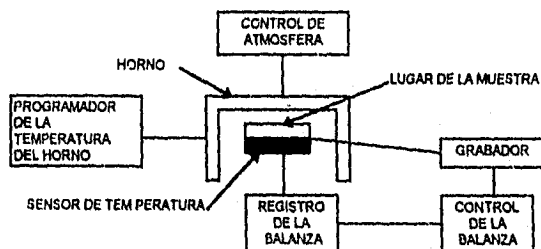


FIGURA 15. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UNA TERMOBALANZA [26].

Los portamuestras con los que puede trabajar son de diferentes diámetros y formas, y contruidos con diferentes tipos de materiales para tamaños de muestra que van de 1 a 20 mg dependiendo de la densidad de la muestra.

## ■ SISTEMA TERMOGRAVIMETRICO

En este instrumento se registra el peso de la muestra continuamente a medida que se calienta hasta temperaturas elevadas. Las muestras se colocan en un portamuestras, que se

conecta a una balanza de registro automático. El transductor consta de un par de fotoceldas, una banda ranurada conectada al brazo de la balanza y una lámpara.

Una vez que se ha establecido el equilibrio inicial, cualquier cambio del peso de la muestra hará que el brazo se flexione. Esto provoca que la banda se mueva, de tal manera que la luz incidente en ambas fotoceldas ya no sea igual. La señal resultante se amplifica y se retroalimenta con una corriente a un motor de torsión de banda tirante (el punto de pivote de la balanza para restaurar el equilibrio del brazo).

Cualquiera que sea el tipo de la balanza, el recipiente de la muestra se monta dentro de un portamuestra estable a altas temperaturas que está situado en el interior del horno. Por lo regular se emplean tasas lineales de calentamiento de 5 a 10°C por minuto.

El horno está colocado abajo de la balanza (Figura 16), y es una de las estructuras preferidas comercialmente, se encuentra coaxialmente alineado con la muestra en un tubo de plata que forma el cuerpo del horno.

Todos los tipos de muestras, polvos, líquidos, películas y fibras pueden ser analizadas con una atmósfera estática o dinámica proporcionada por diferentes gases.

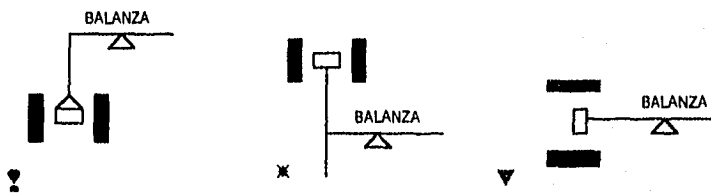


FIGURA 16. ARREGLO DE LOS HORNOS EN LA TERMOBALANZA ? BALANZA ABAJO  
 \* BALANZA ARRIBA ▼ PARALELO A LA BALANZA

Si bien es cierto que la caracterización de los materiales de estudio de este trabajo no ha sido tan utilizada y que resta un largo camino de investigación, también es cierto que existe ya material publicado acerca de estos análisis, como se podrá observar en el siguiente capítulo donde se menciona lo más relevante al respecto.

## 5. ANTECEDENTES DE ANÁLISIS TÉRMICO EN ACEITES COMESTIBLES, MANTEQUILLAS Y MARGARINAS.

Aún cuando, una de las áreas en las que se ha encontrado mayor aplicación es en polímeros y metalurgia, es conveniente mencionar que la información con aplicación farmacéutica que puede obtenerse es muy versátil (punto de fusión, desolvatación, transición vítrea, calores de transición, determinación de pureza, cinética de descomposición, transiciones polimórficas), además de que las transiciones evaluadas en algunos casos pueden obtenerse con más de una técnica termoanalítica (CDB, DTA, HSM, ATG, TMA, DMA).

De igual forma las aplicaciones en alimentos son muy extensas. En esta sección se mencionan los casos relevantes reportados para los materiales de estudio y en el apéndice A podrá encontrarse información complementaria donde se incluye una revisión hemerográfica que trata este asunto, con el fin de obtener datos en cuanto a publicación de información relacionada con el mismo.

Conociendo el flujo de calor, se puede calcular la entalpía del sistema y determinar los cambios de entalpía de procesos donde hay absorción o liberación de calor en cambios de fase o reacción química. Algunos de estos casos se exponen a continuación.

En un estudio de análisis térmico a partir de grasas de composición conocida de leche, margarina y palma se comprobó que el calor total de una muestra depende de la composición de la grasa, es decir existe una correlación entre la composición del material y la entalpía. Esto se demostró a través de la investigación de la interacción que ocurre en un sistema terciario grasa de leche anhidra, margarina y grasa de aceite de palma mediante un análisis por CDB. En termogramas de fusión de grasas se tuvo valiosa información de como pueden fundirse durante la masticación y se consideró que el área parcial ( $A_i$ ) bajo el punto de fusión (endoterma) es equivalente al porcentaje de grasa sólida.<sup>[43]</sup>

**CAMBIOS DE FASE.** El análisis por CDB y ATG son técnicas que se recomiendan para ser usadas en rutina para determinaciones del punto de fusión y pérdida de masas por secado, para determinar de manera continua y selectiva el vapor de agua asociado a los procesos de descomposición térmica.

Las mediciones deben ser adecuadas para compensar las transferencias de calor entre la muestra y su entorno. Si el sistema se mantiene a presión constante, puede medirse la entalpía del sistema usando la capacidad calorífica ( $C_p$ ) y determinar la energía producida o absorbida, asociada a algún cambio en la muestra. Esto se puede hacer midiendo el flujo de calor (potencia de calentamiento) desde o hacia la muestra.

Por CDB han determinado los calores específicos ( $C_p$ ) de Triestearina (lipido) en presencia de algunos emulsificantes comestibles donde se demuestra que los emulsificantes interfieren en la solidificación y procesos de fusión de la grasas la cual presenta alteraciones en sus cristales [60].

**POLIMORFISMO.** Puede identificarse al determinar la existencia de varias fases cristalinas con diferente hábito, las cuales tendrán diferente temperatura y entalpía de fusión.

Para entender mejor las propiedades fisicoquímicas de los ácidos grasos insaturados es fundamental la investigación en estado cristalino. El principal problema es el polimorfismo, que presentan los cristales de ácidos grasos de cadenas largas, éste, revela diferentes envolturas moleculares, formas con igual energía de unión, también puede tener implicación importante para propiedades fisiológicas de los ácidos grasos insaturados en membranas biológicas [66].

El calentamiento influye en la transformación cristalina de los aceites por lo que en el control del polimorfismo en el aceite se han utilizado ésteres de sorbitan y se ha evaluado por CDB bajo diferentes temperaturas. Bajo un tratamiento isotérmico se puede observar que la cristalización isotérmica toma lugar en una muestra muy caliente de aceite de palma, y se ve un proceso parecido al templado, donde aparecen picos exotérmicos, inicios de cristalización isotérmica y generación de un segundo pico isotérmico [37].

La CDB ha sido usada en la caracterización de grasas y aceites por muchos años (ejemplos recientes en trabajos y citas bibliográficas de Manning y Dimick, Gibon et al., Schiter et al., Merken et al., Zioegleder y Kegel y Kaiserberger) [21].

Se ha demostrado mediante la determinación del comportamiento de fusión y cristalización de margarinas comerciales y sus fracciones de glicéridos de alto punto de fusión, que la técnica de CDB es sensible en la caracterización de grasas de confitería y puede considerarse como un método ideal en esta tarea. Parámetros típicos incluyen la posición de la temperatura de los máximos y mínimos en los picos de los termogramas, las temperaturas de inicios y el área entre el termograma y la línea base.



Para medir la reproducibilidad de CDB la temperatura del pico ( $^{\circ}\text{C}$ ), la altura del pico (W/g), la temperatura de inicio y área del pico (o calor latente de fusión) en Joules por gramo (J/g) fueron obtenidos de cada termograma de enfriamiento [21].

Los métodos de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y CDB ofrecen posibilidades definitivas para mejorar la caracterización del contenido de sólidos grasos en grasas y aceites. Métodos tan rápidos como el método SFI (Dilatometría) junto con la técnica CDB (posiblemente más rápida que el anterior) pueden utilizarse como pruebas del control en el procesamiento de grasas y aceites. Además el método CDB también tiene la ventaja de mostrar un perfil de fusión continuo, el cual puede ser usado para determinar la transición final de fusión o punto de fusión [68].

Uno de los métodos más antiguos para evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites es el ATG isotérmico el cual continuamente monitorea isotérmicamente en una corriente de aire o de  $\text{O}_2$  que fluye, evalúa periódicamente el peso ganado y es todavía el único método en usar muestras extremadamente pequeñas, en ser rápido y en proporcionar gran reproducibilidad de resultados. Se ha encontrado que las pérdidas y ganancias de peso en un análisis se ve afectada notablemente por la variación del tamaño de muestra [46].

Como un método capaz de medir la estabilidad a la tennooxidación relativa, es potencialmente usado no solo en aceites o industria de alimentos sino también en la producción de cosméticos, los plásticos, industria petroquímica y muchas otras [46].

Características de aceites comestibles como olor y color cambian durante el almacenamiento en presencia de oxígeno aún en pequeñas cantidades; por lo que se utilizó ATG dinámico para determinar las condiciones de reacción en la medición de la estabilidad oxidativa por ser un atributo de calidad importante.

La atmósfera de  $\text{O}_2$  es absorbida por los aceites y los cambios ocurren a través de una lenta oxidación. Los cambios en el peso por la absorción de oxígeno se miden por ATG dinámico, para ayudar en la determinación de condiciones de almacenamiento, vida de anaquel, y antioxidantes apropiados. Se uso ATG isotérmico para comparar la estabilidad de muchos aceites usando portamuestra de aluminio (se prefirió que el platino por tener mejor reproducibilidad de medidas) para oxidación de aceites. Se han reportando coeficientes de variación de 4.4%-7% para las medidas de IP (índice de peróxidos) en experimentos isotérmicos [46].

## 6. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

### MATERIALES

Los materiales que se utilizaron fueron cinco aceites de diferentes composición, tres margarinas y cinco mantequillas, todos se encuentran en el comercio. En las Tablas 10, 11 Y 12 se enlista cada uno de ellos.

CLAVE	MARCA	DE	ELABORADO POR
AC-1	Cristal	Puro de Girasol	Aceites, Grasas y Derivados
AA-2	Astro	Puro de maíz	Aceites Industriales El Zapote
AC-3	Cristal	Puro de canola	Aceites Grasas y Derivados
AG-4	La Gloria	Puro de maíz	Aceites comestibles La Gloria
AH-5	Hysa	Mixto	Hidrogenadora Yucateca S.A de C.V

TABLA 10. ACEITES COMESTIBLES ESTUDIADOS

CLAVE	MARCA	SAL	ORIGEN
MTA-1	Aurrera	Sin sal	Nacional
MTF-2	Fem	sin sal	Nva. Zelanda
MTC-3	Chipilo	sin sal	Nacional
MTP-4	Alpura	sin sal	Nacional
MTG-5	Gloria	c/sal	Nacional

TABLA 11. MANTEQUILLAS ESTUDIADOS

CLAVE	MARCA	SAL	ORIGEN
MRA-1	Aurrera	sin sal	Nacional
MRI-2	Imperial	sin sal	Nacional
MRB-3	Iberia	sin sal	Nacional

TABLA 12. MARGARINAS ESTUDIADOS

### EQUIPO

El equipo utilizado para la realización de este estudio fue el siguiente

- \* Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Perkin Elmer Modelo DSC7
- \* Encapsulador para muestras no volátiles Perkin Elmer
- \* Analizador Termogravimétrico Mettler TG-50 rango de temperatura 30°C a 1,000°C."

- \* Balanza Termogravimétrica Mettler MT-5 rango 5g + 0.001mg
- \* Controlador Mettler TC 11 TA Processor
- \* SoftWare GraphWare TA 72PS.5
- \* Computadora 386, monitor SGVA
- \* Portamuestras de Aluminio de 40  $\mu$ l
- \* Nitrógeno de alta pureza
- \* Oxígeno

## PROCEDIMIENTO

### Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

- ➡ Se realizó la optimización de la línea base con una diferencia menor a 0.3mWatts, se calibró el equipo con un material de referencia como Indio 99.9999% de pureza.
- ➡ Se seleccionó el rango de temperatura de trabajo 50-300°C
- ➡ Se seleccionó el flujo volumétrico de gas de purga de Nitrógeno y Oxígeno: CDB 50ml/min.
- ➡ Se seleccionó la tasa de calentamiento adecuada 10°C/min.
- ➡ Se pesaron 2-3mg de muestra y se colocaron en un portamuestras de aluminio que posteriormente se sellaron.
- ➡ Se seleccionaron las condiciones de análisis encontradas por CDB y ATG para las muestras de estudio
- ➡ Se analizaron las muestras de acuerdo a las condiciones seleccionadas.

### Caracterización por Análisis Termogravimétrico

El ATG se utilizó para corroborar las transiciones observadas por CDB y para determinar la descomposición o pérdida de masa de la muestra respecto a la temperatura.

La calibración del equipo se realizó de forma automática. El procedimiento para este análisis fue:

- ⊕ Se colocó en el portamuestras abierto de 7 a 13 mg de muestra.
- ⊕ El rango de temperatura de trabajo fue 30-500°C.
- ⊕ La tasa de calentamiento fue de 10°C/min. con un flujo volumétrico de 200ml/min
- ⊕ La evaluación se realizó a través de un programa que considera la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura

## 7. RESULTADOS Y ANALISIS

### RESULTADOS

A continuación se proporciona la información obtenida por CDB y ATG respecto al estudio previo que se realizó para seleccionar las condiciones de operación óptimas para tamaño de muestra y tasa de calentamiento.

**TASA DE CALENTAMIENTO.** Se observó que a tasas de calentamiento altas, las curvas se hacen amplias y no bien definidas, en tanto a tasas de calentamiento bajas las curvas se hacen muy pequeñas, lo que puede ocasionar que la señal obtenida no tenga una resolución adecuada.

De las tasas de calentamiento que proporcionaron mejores resultados son las de 5 y 10°C/min., pues con estas se obtuvieron termogramas con curvas bien definidas, con buena resolución y separación de las señales. Considerando el tiempo requerido para la obtención de cada termograma, se seleccionó una tasa de calentamiento de 10°C/min, que es una condición de trabajo generalmente recomendada.

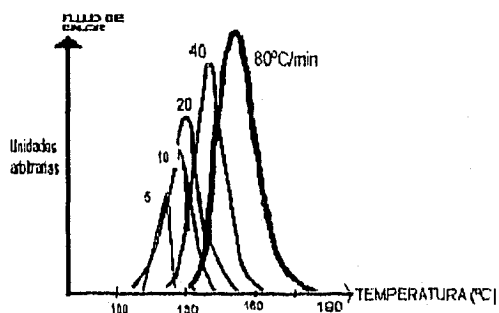


FIGURA 17. Efecto de la tasa de calentamiento

**TAMAÑO DE LA MUESTRA.** Se observó que con muestras de alrededor de 5mg. las curvas son muy anchas y no bien definidas, en cambio con muestras de alrededor de 1mg. las curvas son muy estrechas y altas. Esta última situación puede causar que no registra la señal al sobrepasar el límite máximo de detección del aparato en cuanto al flujo de calor, esto también puede reducir la exactitud en las temperaturas de inicio de la transición analizada. Por estas razones se seleccionó como adecuado un tamaño de muestra de 2 a 3mg.

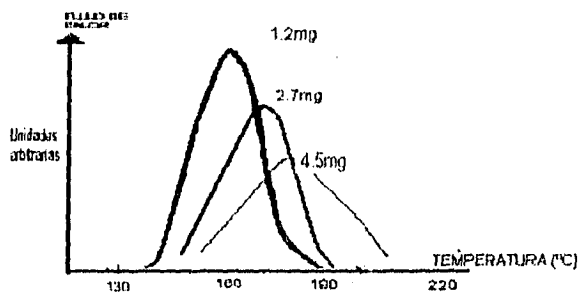


FIGURA 18. EFECTO DEL TAMAÑO DE MUESTRA

**TERMOGRAMAS PARA ACEITES COMESTIBLES**

De las figuras 19 a 24 se muestran los termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno y oxígeno para los aceites comestibles estudiados.

Para el caso en que se utilizó nitrógeno como atmósfera inerte se presentan los resultados por CDB y ATG, a través de esta última técnica se pudo establecer que los materiales bajo estudio no funden ya que se registra pérdida de masa por termogravimetría en la sección en la que aparece la exoterma por CDB, lo que indica que este evento puede asociarse a descomposición o evaporación. Para todos los aceites se evaluó la exoterma común entre ellos y se determinó la  $T_i$  y el  $\Delta H$  (Tablas 13 a 15), encontrándose que no existen diferencias significativas de muestra a muestra.

Considerando lo anterior y con el objeto de evidenciar las transiciones, se analizaron las mismas muestras en atmósfera de oxígeno por CDB, observándose en este caso dos eventos térmicos evidentes (evento 1 en un rango de temperatura entre 100 y 400°C, evento 2 entre 400 y 500°C) donde para cada uno se evaluó la  $T_i$  y el  $\Delta H$  (Tabla 13 a 15), ya que bajo estas condiciones se obtuvo más información, en las gráficas A y B se presenta un análisis de la temperatura de inicio de descomposición de los materiales respecto a su entalpía para la primera y segunda transición, respectivamente.

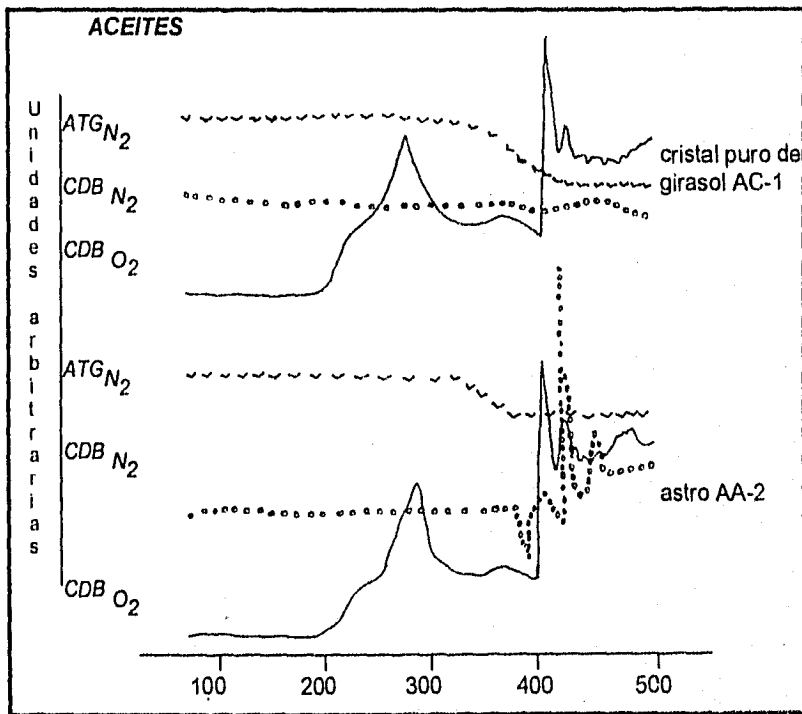


FIGURA 19. ANÁLISIS POR CDB Y ATG PARA LAS MUESTRAS DE ACEITES AC-1, AH-5 Y AG-4

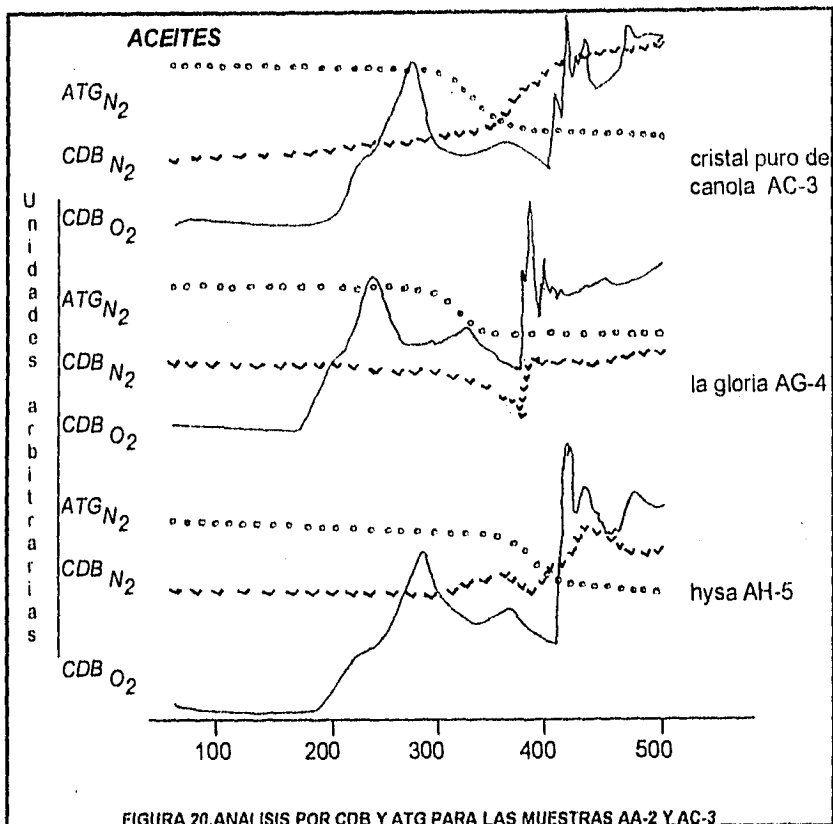


FIGURA 20. ANALISIS POR CDB Y ATG PARA LAS MUESTRAS AA-2 Y AC-3

En la Tabla 13 se presentan para cada muestra, los datos obtenidos de entalpia ( $\Delta H$ ) y temperatura de inicio de descomposición ( $T_i$ ) para cada evento analizado. El evento 1 común entre cada muestra en una atmósfera de nitrógeno y el evento 1 y 2 para cada muestra en una atmósfera de oxígeno.

CLAVE	TIPO	EVENTO 1 atmósfera N <sub>2</sub>		EVENTO 1 atmósfera O <sub>2</sub>		EVENTO 2 atmósfera O <sub>2</sub>	
		$\Delta H$	$T_i$	$\Delta H$	$T_i$	$\Delta H$	$T_i$
AC-1	Puro de girasol	69.35	426.38	4065.4	166.4	1240.7	403.2
AA-2	Puro de maíz	74.29	446.73	4067.0	263.5	1475.2	402.7
AC-3	Puro de canola	472.66	418.01	4584.0	171.8	920.5	396.2
AG-4	Puro de maíz	229.11	306.96	4371.7	180.9	1074.8	402.3
AH-5	Mixto	454.51	423.12	3575.5	169.9	2070	3992.4

$\Delta H = \text{J/g}$  = ENTALPIA DE TRANSICION ;  $T_i$  = TEMPERATURA DE INICIO

TABLA 13. DATOS OBTENIDOS POR CDB PARA ACEITES COMESTIBLES



**TERMOGRAMAS PARA MANTEQUILLAS**

En las figuras 21 y 22 se muestran los termogramas por CDB y ATG obtenidos en atmósfera de nitrógeno y oxígeno para las mantequillas estudiadas.

Se muestra en la tabla 14 el evento 1 y 2 en atmósfera de oxígeno, el evento 1 en un rango de temperatura entre 200-300°C y el evento 2 de 300 a 400°C, donde para cada uno se evaluó la  $T_i$  y el  $\Delta H$ . En atmósfera de nitrógeno no se presentan datos numéricos debido a que los datos obtenidos para estos materiales por no presentar tendencias en estos resultados.

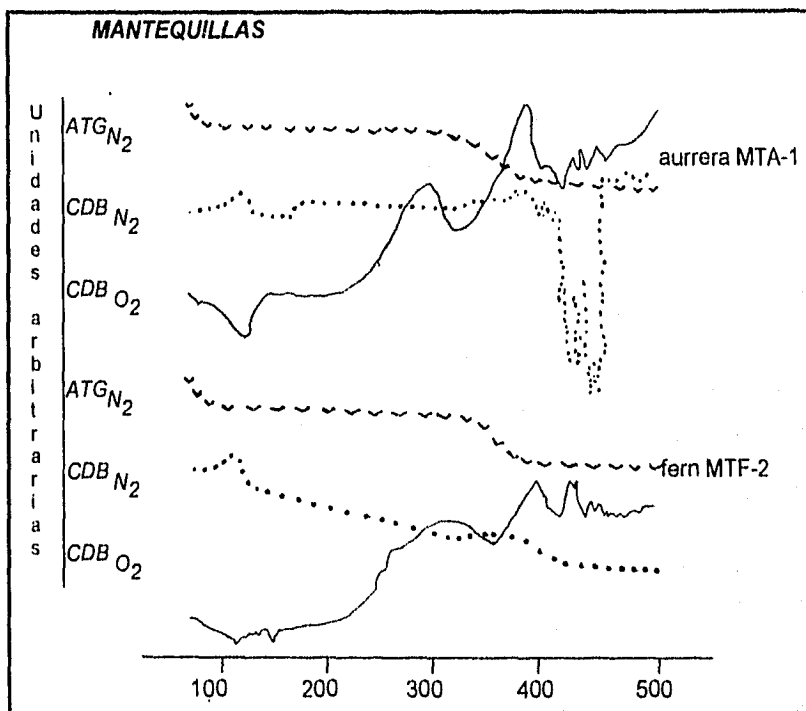


FIGURA 21 .ANÁLISIS POR CDB Y ATG PARA LAS MUESTRAS DE MANTEQUILLAS MTA-1,MTF-2

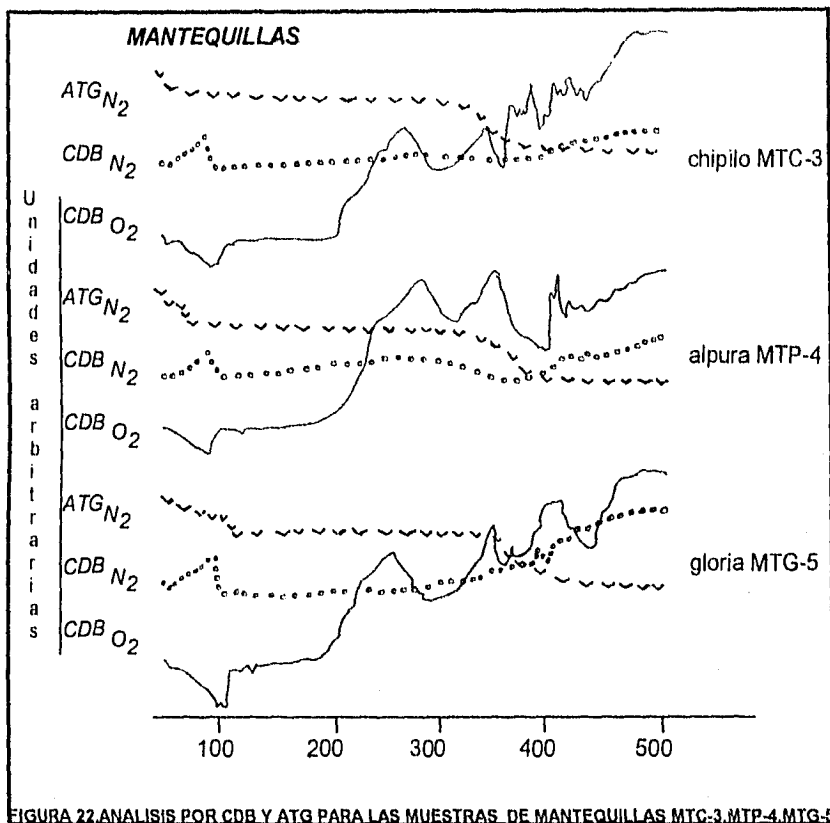


FIGURA 22. ANALISIS POR CDB Y ATG PARA LAS MUESTRAS DE MANTEQUILLAS MTC-3, MTP-4, MTG-5

En la Tabla 14 se muestra para cada mantequilla analizada los datos obtenidos de entalpia ( $\Delta H$ ) y temperatura de inicio de descomposición ( $T_i$ ) en atmósfera de oxígeno; para los eventos 1 y 2 de cada termograma.

CLAVE	TIPO	EVENTO 1 atmósfera O <sub>2</sub>		EVENTO 2 atmósfera O <sub>2</sub>	
		$\Delta H$	$T_i$	$\Delta H$	$T_i$
MTA-1	Aurreral	980.3	199.1	613.3	314.0
MTF-2	Fern	1251.5	189.2	396.6	324.1
MTC-3	Chipilo	1356.7	195.5	349.6	299.4
MTP-4	Alpura	1483.8	199.3	750.3	317.0
MTG-5	Gloria	770.5	187.4	277.3	308.5

$\Delta H = J/g$  = ENTALPIA DE TRANSICION ;  $T_i$  = TEMPERATURA DE INICIO

TABLA 14. DATOS OBTENIDOS POR CDB PARA MANTEQUILLAS

**TERMOGRAMAS PARA MARGARINAS**

Termogramas obtenidos en atmósferas de nitrógeno y oxígeno, para las margarinas estudiadas se muestran en las Figuras 23 y 24.

En la Tabla 15 se muestran los datos obtenidos de  $T_i$  y  $\Delta H$  para el evento 1 en atmósfera de nitrógeno y para los eventos 1 y 2 en atmósfera de oxígeno donde para este último el evento 1 se encontró entre 180 y 300°C y el evento 2 entre 300 y 390°C.

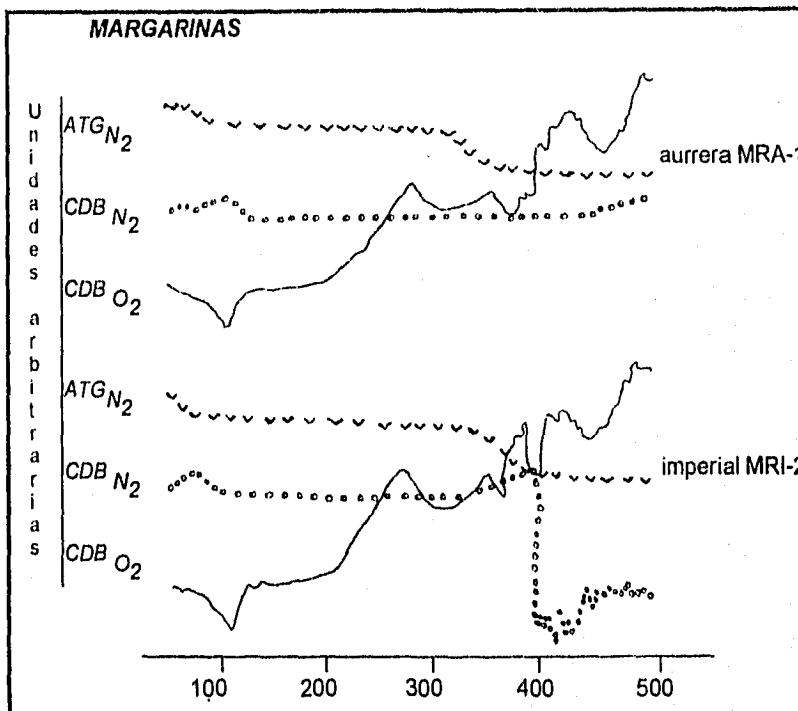


FIGURA 23. ANÁLISIS POR CDB Y ATG PARA LAS MUESTRAS DE MARGARINAS MRA-1, MRI-2

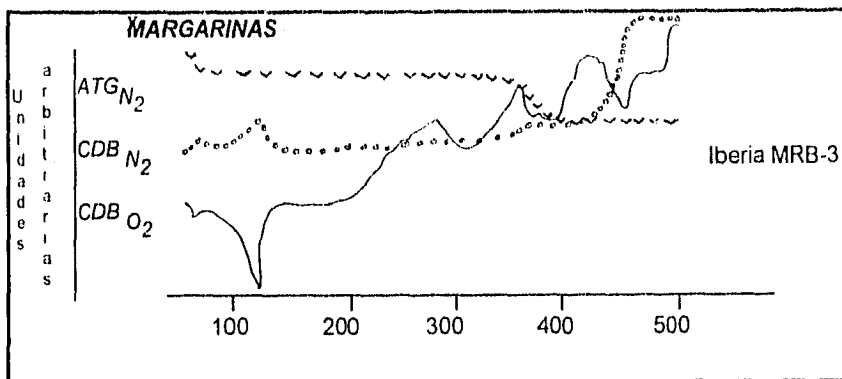


FIGURA 24. ANALISIS POR CDB Y ATG PARA LA MUESTRA DE MARGARINA MRB-3

En la Tabla 15 se presenta para cada muestra los datos obtenidos de entalpía ( $\Delta H$ ) y temperatura de inicio de descomposición ( $T_i$ ) para cada evento analizado. El evento 1 común entre cada muestra en una atmósfera de nitrógeno y el evento 1 y 2 para cada muestra en una atmósfera de oxígeno.

CLAVE	TIPO	EVENTO 1 atmósfera N <sub>2</sub>		EVENTO 1 atmósfera O <sub>2</sub>		EVENTO 3 atmósfera O <sub>2</sub>	
		$\Delta H$	T <sub>i</sub>	$\Delta H$	T <sub>i</sub>	$\Delta H$	T <sub>i</sub>
MRA-1	Aurreral	271.23	44.61	732.8	181.8	258.2	305.2
MRI-2	Imperial	273.47	37.37	741.7	191.4	278.8	310.4
MRB-3	Iberia	375.81	62.25	1033.9	189.1	243.9	303.2

$\Delta H = J/g$  = ENTALPIA DE TRANSICION ; T<sub>i</sub> = TEMPERATURA DE INICIO Onset

TABLA 15. DATOS OBTENIDOS POR CDB PARA MARGARINAS

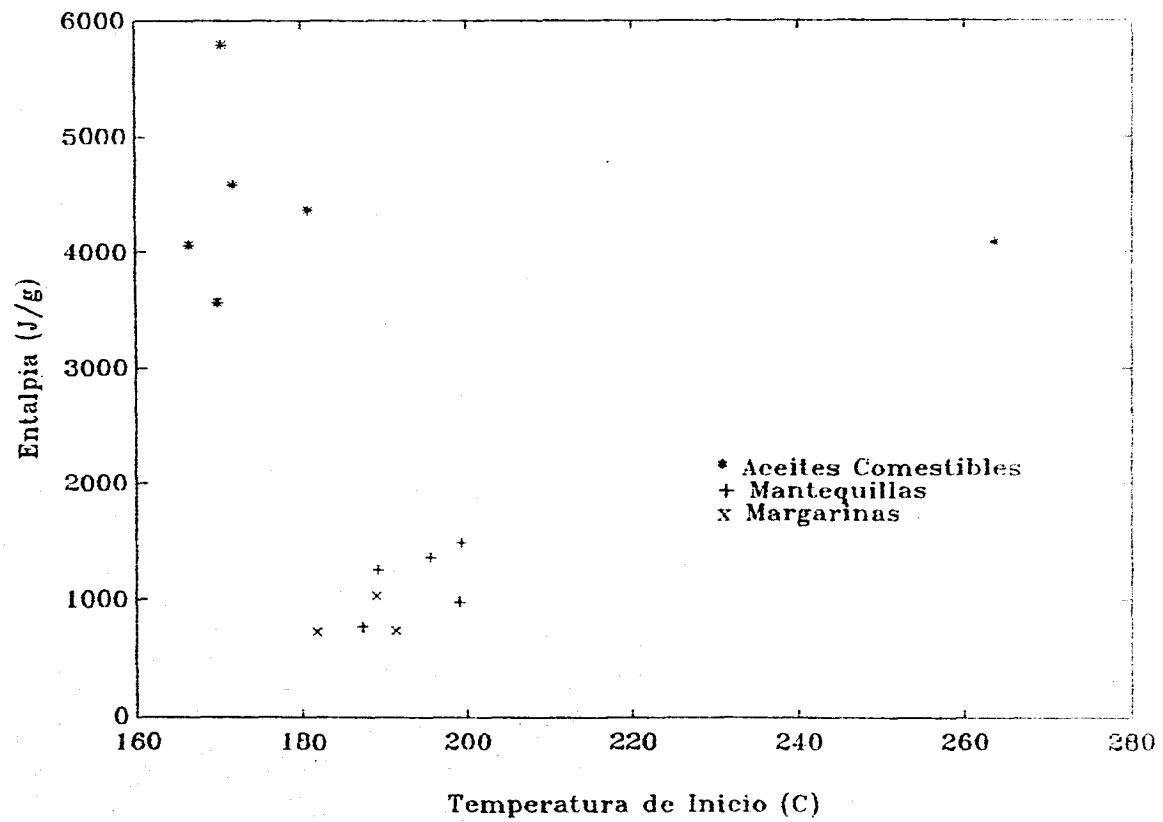
Todas las entalpías contra temperaturas de inicio de descomposición de todas las muestras en atmósfera de oxígeno se graficaron para observar si existen tendencias en su comportamiento. La Grafica A y B muestran lo anterior para el evento 1 y 2 respectivamente.

La reproducibilidad de las medidas se encontró que fue en promedio del 0.05%

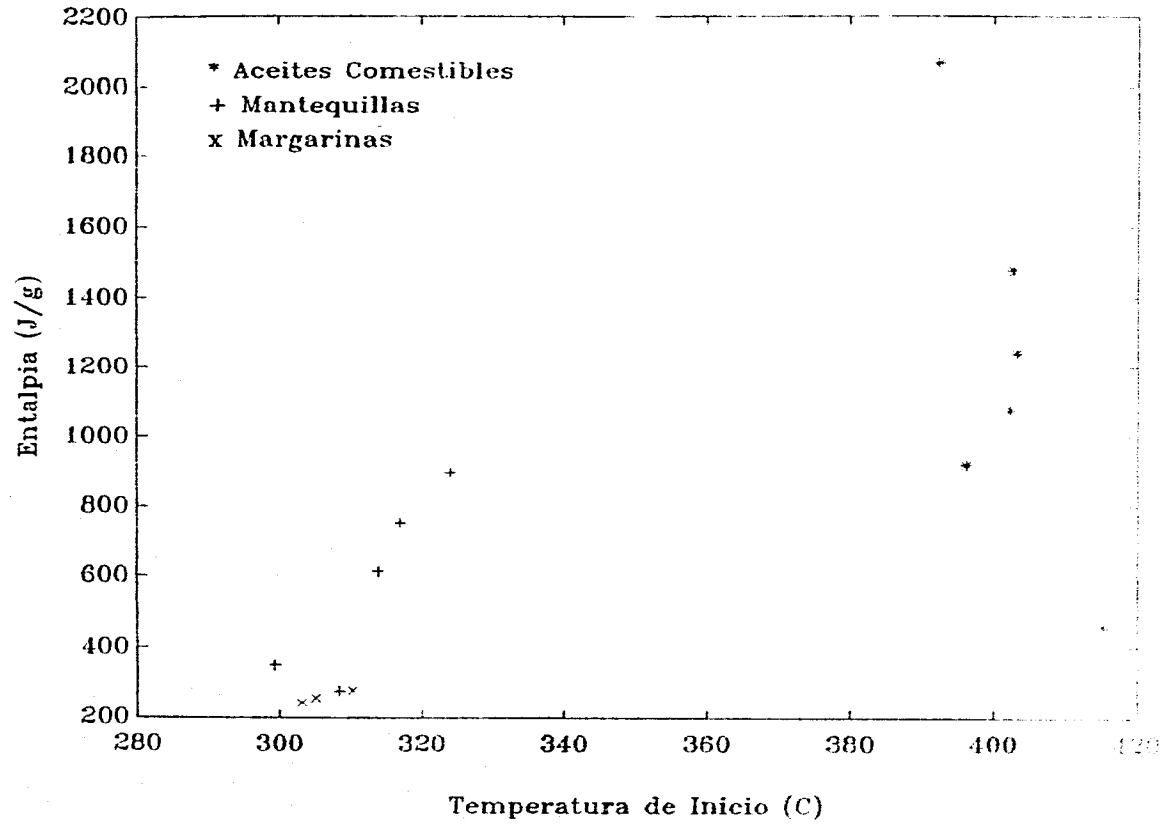
A continuación se presentan las Gráficas A y B donde se presenta la temperatura de inicio de descomposición de los materiales respecto a su entalpía para la primera y segunda transición.

Respecto a estas gráficas en todos los datos se observa que no tienen tendencia por lo que no tendría sentido trazar la línea de mínimos cuadrados ya que como no se dispone de un modelo que describa la correlación de las dos variables por lo tanto no se puede decidir con respecto de las tendencias que pueda existir.

### Primera Transición



### Segunda Transición



RECIBO LABORATORIO

## 8. CONCLUSIONES

**1.** En atmósfera de nitrógeno no se observan diferencias evidentes para los materiales de estudio

**2.** En atmósfera de oxígeno se observaron diferencias evidentes donde:

**a) PRIMERA TRANSICION:** Corresponde a la evaporación de los materiales ligeros, es decir la pérdida de materiales por evaporación, donde se pueden observar los siguientes aspectos.

- Los aceites tienen menor peso molecular que las mantequillas y las margarinas esto se observa ya que la temperatura de inicio de ésta transición es menor.
- Las mantequillas y las margarinas tienen compuestos de peso molecular similar entre ellos por que sus temperaturas de inicio de ésta transición están en el mismo rango.
- El aceite que se sale de los grupos (AA-2) su composición es diferente a todos los demás aceites porque la temperatura de inicio de ésta transición significativamente mayor, lo que indica que la composición de este aceite es diferente así como su peso molecular.

**b) SEGUNDA TRANSICION:** Corresponde a la pérdida de materiales por oxidación de la fracción de materiales pesados y que ocurre después de la evaporación En esta transición se observa lo siguiente:

- Los aceites comestibles tienen una concentración de material de peso molecular, alto similar entre ellos y es mayor que para mantequillas y margarinas.
- Las mantequillas tienen una concentración de material de peso molecular alto mayor que las margarinas y menor que los aceites ya que su temperatura de inicio de descomposición es mayor que para margarinas y es menor que para los aceites.
- Las margarinas tienen los compuestos de menor peso molecular de los tres materiales estudiados ya que su temperatura de inicio de descomposición es menor

**3.** Se puede concluir que la relación de peso molecular para los tres materiales frescos es: aceites comestibles < margarinas < mantequillas

## 9 SUGERENCIAS

Evaluar los materiales de estudio en atmósfera de oxígeno determinando previamente la tasa de calentamiento y el tamaño de muestra adecuada.

Realizar análisis adicionales tales como estudios de cinética de descomposición para los materiales que se estudiaron y con ello observar estabilidad.



## 10. BIBLIOGRAFIA.

1. Agrón I., Buron A., et al., "Aplicación de los límites de tolerancia a la caracterización de la mantequilla por su composición en ácidos grasos", *Grasas y Aceites*, 31(5) 335-340 (1980).
2. Akers, J. M., "Preformulation testing of solid oral dosage form drugs", *Can. J. Pharm. Sci.*, 11(1)), 1-10 (1976)
3. Al-Sammerrai D. y Al-Madfaí S., "Thermogravimetric determination of water in household liquid detergents", 64(6) 884-885.
4. Alfa Laval., "Manual de Industrias Lácteas",
5. AMV Ediciones., *Producción, Análisis y Control de Calidad de Aceites y Grasas Comestibles*, Ediciones AMV, Madrid, 1988.
6. Arishima T., Sagi N., et al., "Polymorphism of POS. I. Occurrence and Polymorphic Transformation", *JAOCS*, 68(10) 710-715 (1991).
7. Arrigo L. y Rondinone R., "Consideraciones sobre el significado nutritivo de los alimentos lipídicos", *Alimentaria*, Junio 11-25 (1986)
8. Badui Dergal S., *Diccionario de Tecnología de los Alimentos*, Editorial Alhambra, México D.F 1989.
9. Badui Dergal S., *Química de los Alimentos*, Editorial Alhambra Mexicana, 2da. Edición. México (1990), 217-221
10. Belitz Hans-Dieter., *Química de los Alimentos*, De Acibia, S.A. Zaragoza España 1988.
11. Bemard L. C. y Catherine A. S., "Calorie content of foods", *J. Chem Educ.*, 71(4) 342-345 (1994).
12. Bemardini E., *Tecnología de Aceites y Grasas*, Editorial Alhambra, Madrid España, 1982
13. Blumenthal M., "Una nueva perspectiva en la química física de las frituras por inmersión", *Alimentaria*, Septiembre 65-70 (1991)
14. Borwankar R.P., Frye L.A., et al., "Rheological characterization of melting of Margarines and Tablespreads", *J. of Food Engineering*, 16(1/2) 55-74 (1992).
15. Brancone, L.M. y Ferrañ, H.J., "Aplications of Differential Thermal Analysis in the Examination of Synthetic Organic Compounds", *Microchem. J.*, 10, 370-392 (1966).
16. Busfield W. K. y Proschogo P., "Thermal analysis of palm stearine by DSC", *JAOCS*, 67(3) 171-175 (1990).
17. Cebula D. J. y Smith.K. W., "Differential Scanning Calorimetry of Confectionery Fats: Part II. Effects of Blends and Minor Components", *JAOCS*, 69(10) 992-998 (1992).
18. Clark G., Hamor W. A., *Enciclopedia de Química*, Ediciones Omega S.A, Barcelona España, 1977
19. Coordinación de Investigación., "Variación y Precios de Aceites Comestibles", *PROFECO*, México (Julio 1994).
20. Cruz Hdz. R.M., *Estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido de mezclas antihistamínico excipientes para compresión directa*, México D.F Oct. 1993.
21. D'Souza V., DeMan, et al., "Chemical and Physycal Properties of the High Melting Glyceride Fractions of Commercial Margarines", *JAOCS*, 68(3) 153-162 (1991).
22. Erickson, D. R., Bell J.R, et al., *Memorias del Primer Simposio sobre Aceites*. Universidad Nacional Autónoma de México (28 y 29 de Junio de 1984).
23. Firestone D., Stier F. R., et al., "La regulación de los aceites y grasas de fritura", *Alimentaria*, Septiembre 71-75 (1991).
24. Firestone David, "Oil and fats", *J. Assoc off Anal Chem.*, 71(1) 105-109 (1990).

25. Ford J. L. y Timmins P., *Pharmaceutical Thermal Analysis Techniques and Applications*, De. John Wiley & Sons, New York, (1989), Capítulos 1,2,3,4,6,9,10
26. Fouad F.M., Van de Voort F.R, et al. "A Critical Evaluation of thermal fractionation of butter oil", *JAOCS*, **67**(12) 981-988 (1990).
27. García Gómez E. "Realidad y Perspectivas en la Industria Aceitera Mexicana", *ANIAME* No.5 , México 16-19.
28. Gedde U. W., "Thermal Analysis of polymers". *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **16**(17) 2465-2486 (1990).
29. Giron D., "Thermal analysis in pharmaceutical routine analysis", *Acta Pharm Jugosl.*, **40**, 95-157 (1990).
30. Giron D., "Thermal analysis methods for pharmacopeial materials", *J. Pharm. & Biom. Anal.*, **7**(12), 1421-1443 (1989).
31. Glen A. , "Control de calidad en operaciones de fritura por inmersión en grasas", *Alimentaria*, 78-801, septiembre(1991).
32. Guerasomov V., et al, *Curso de Química Física*, 2a. de., De. Mir Moscú URSS (1977), Capítulos 1,2,3.
33. Hoffman G., *The Chemistry and Technology of Edible Oils and fats and their High Fat Products*, Ed. Academic Press, San Diego, CA, 1989.
34. Igoe R. S., *Dictionary of food Ingredients.*, Ed. Van Nostrand Reinhold Company., New York Cincinnati Toronto London Melbourne, 1983.
35. Jacome G., Aronhime J., et al., "Polymorphic transitions of mixed triglycerides, SOS, in the presence of Sorbitan Monostearate", *JAOCS*, **66**(11) 1606-1613 (1989).
36. Jespersen N., "Thermal and Calorimetric Methods of Analysis in Instrumental Analysis by Christian G.D. and O'Reilly J.E., 2nd. De., Allyn and Bacon, Inc., USA (1986) 523-545
37. Kawamura K., "The DSC Thermal Analysis of Crystallization Behaviour in Palm Oil, II", *JAOCS*, **57**(1) 48-52 (1980).
38. Kermasha S., Kubow S., et al., "Determination of the Positional Distribution of Fatty Acids in Butterfat Triacylglycerols", *JAOCS*, **70**(2) 169-173 (1993).
39. Koyano T., Hachiya Y., et al., "Polymorphism of POS. II. Kinetics of melt Crystallization", *JAOCS*, **68**(10) 716-718 (1991).
40. Kyo Takaoka and Koichi Kobayashi., "Study of thermal oxidation of thin film of trillinolein by thermogravimetric analysis", *JAOCS*, **63**(11) 1447-1451 (1986).
41. Läubli M. W. y Bruttel P. A., "Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat Method", *JAOCS*, **63**(6) 792-795 (1986).
42. Lovegren N.V., Gray M.S, et al., "Effect of liquid fat on melting point and polymorphic behavior of cocoa butter and cocoa butter fraction", *JAOCS*, **53** 108-112 (1976).
43. Md. Ali A.R y Dimick P.S., "Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by Differential Scanning Calorimetry", *JAOCS*, **71**(3) 299-302 (1994).
44. Madrid Vicente Ediciones, *Producción, Análisis y Control de Calidad de Aceites y Grasas Comestibles*, Madrid España, 1988.
45. McNaughton J. L. y Mortimer C. T. *Calorimetría Diferencial de Barrido* , Perkin Elmer Corporation, Estados Unidos 1975.
46. Mikula M., Khayat A., "Reaction conditions for measuring oxidative stability of oils by Thermogravimetric analysis", *JAOCS*, **62**(12) 1694-1698 (1985).
47. Monkohouse D.C y Maderich A., "Whether compatibility testing?" *Drug.Dev.IndPharm.*, **15**(13), 2115-2130 (1989).
48. NOM-F-473 Alimentos- Dterminación sensorial de impurezas indeseables- olor - Aceites y

- grasas vegetales o animales - Método de prueba.
49. NOM-F-10-1982 Alimentos para humanos - Mantequilla para leche o Crema pasteurizada
  50. NOM-F-475-1985 Aceite comestible puro de canola
  51. NOM-F-265-1985 Aceite comestible puro de girasol
  52. NOM-F-223-s-1980 Aceite vegetal mixto comestible
  53. NOM-F-30-1985 Aceite comestible puro de maiz
  54. NOM-F-16-s-1979 Margarina para mesa
  55. NOM-Z-12 Muestreo para la inspección por atributos.
  56. Pascucci E. y Piccino R., "Aspectos legislativos y tecnológicos de las grasas", *Alimentaria*, Junio 27-36, (1986).
  57. Pham Q.T., Wee H. K., et al., "Determination of the enthalpy of food by an adiabatic Calorimeter", *J. of Food Engineering*, 21(2) 137-156 (1994).
  58. Porter J.W., *Leche y Productos Lacteos*
  59. Sánchez S., Investigación Documental . "Aceites y Grasas comestibles", SECOFI. México (1990).
  60. Schliter J., Garti N. and Sarig S., "Heat capacity of tristearin in the presence of food emulsifiers", *JAQCS*, 63(6) 788-791 (1986).
  61. Safar M, Bertrand D., et al., "Characterization of Edible Oils, Butters and Margarines by Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance", *JAQCS*, 71(4) 371-377 (1994).
  62. Shimadzu 50 series, *Introduction to Thermal Analysis*, Shimadzu Corporation
  63. Shimadzu 50 series, *Thermal Analyzers Application to Foods and Pharmaceuticals*, Shimadzu Corporation
  64. Shimadzu 50 series, *Stand-Alone Thermal Analysis Instruments*, Shimadzu Corporation.
  65. Smith, A., "Use of thermal Analysis in Predicting Drug-excipient Interactions", *Anal. Proc.*, December, 569-561 (1982).
  66. Susuki.M. and Ogaki T., "Crystallization and Transformation, Mechanism of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  polymorphs of Ultra pure Oleic Acid", *JAQCS*, 62(11) 1600-1604 (1985).
  67. Turi A. E., *Thermal Characterization of polymeric materials*, Ed. Academic Press, San Diego California (1981), pág. 92-132.
  68. Walker R. C., Bosin.W. A., "Comparison of SFI, DSC and NMR Methods for Determining Solid-Liquid Ratios in Fats", *JAQCS*, 48( ) 50-53 (1971).
  69. Walter L., Clark G., et al., "Aspectos de seguridad en las grasas y aceites de fritura", *Alimentaria*, 84-94, septiembre(1991).
  70. White P. J., "Métodos para medir los cambios en los aceites de fritura con inmersión en grasas", *Alimentaria*, septiembre 81-86 (19991).
  71. Willard H.H., *Métodos Instrumentales de Análisis*, CECSA, México (1978), 533-543.
  72. Yasunobu Schimada, RoosYrjö, et al., "Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model", *J. Agric. Food Chem.*, 39(4) 637-641 (1991).

## **APENDICE**

### **ESTADISTICAS DE PUBLICACIONES SOBRE DE ACEITES, MANTEQUILLAS Y MARGARINAS ANALIZADOS POR CDB Y ATG 1973 - 1996**

APENDICE:

ACEITES COMESTIBLES, MANTEQUILLAS Y MARGARINAS.  
UN ESTUDIO CALORIMÉTRICO.

Podría pensarse que el análisis térmico es poco conocido y/o utilizado en el área de alimentos específicamente para aceites comestibles mantequillas y margarina ya que actualmente a nivel nacional se encuentra muy poco material publicado sobre este tema. Sin embargo se encontró en una base de datos internacional una gran cantidad de artículos publicados para el estudio de estos materiales y/o análisis térmico donde se tratan diferentes procesos estudiados para cada uno de ellos. Así pues se observó que la aplicación de la CDB y TG en el área de alimentos ha ido en aumento a través de los años siendo esto posible debido al desarrollo de las técnicas calorimétricas y la creciente disponibilidad de equipo de análisis térmico.

Por lo anterior y aun cuando se reconoce que resta un largo camino de investigación sobre el tema, resulta importante mostrar la cantidad de artículos publicados (de 1973 a1994) encontrados para los materiales de estudio así como su procedencia (revista, país y lugar de trabajo). Lo anterior con el fin de comprobar que si existe trabajo publicado sobre este tema y que la caracterización de los alimentos se hace posible por análisis térmico ya que ha nivel mundial actualmente se llevan a cabo investigaciones de este tipo lo que nos invita a pensar que la caracterización por análisis térmico no es imposible o inalcanzable

En la tabla 16 donde se listan la cantidad de revistas que han publicado artículos sobre el estudio de aceites comestibles y/o análisis térmico siendo la No. 44 a partir de 1973 ha publicado 5 artículos en promedio por año de este tema.

No. de Revista	REVISTA	No. ARTICULOS	AÑO
1	Acta alimentaria Polonica	1	1989
2	Acta Científica Venezolana	1	1980
3	Advances in Food Research	1	1976
4	Agricultural and Biological Chemistry	1	1982
5	Anales de Bromatología	1	1983
6	Analytical Chemistry	2	1994/1991
7	Applied and Environmental Microbiology	1	1985
8	Applied Biochemistry and Microbiology	2	1993/1994
9	Aquaculture	1	1978
10	Australian Journal of Dairy Technology	1	1978
11	Biotechnology Letters	2	1984/1993
12	Bulletin of the College of Agricultural and Veterinary Medicine	3	1991/1987/1985
13	Boletín do Instituto de Tecnologia de Alimentos-Brazil	1	1985
14	Boletim Instituto do Azeite e Produtos Oleaginosos	3	1975/1976/1976
15	Bulletin of Grain Technology	1	1978
16	Canadian Institute of Food Science and Tecnology Journal	6	1985/1984/1984/1984/1986
17	Cereal Chemistry	1	1986
18	Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel	1	1974
19	Chromatographia	2	1986/1982
20	Deutsche Lebensmittel Rundschau	2	1980/1976
21	Developments in Food Science and Technology Journal	1	1988
22	Dissertation Abstracts International	6	1986/1987/1983/1985/1979/1984
23	Essenze Derivati Agrumari	1	1983

APPENDICE:

ANEXOS COMPLEMENTARES PARA O ANEXO 1  
DE CATEGORIA CATORCIENTOS

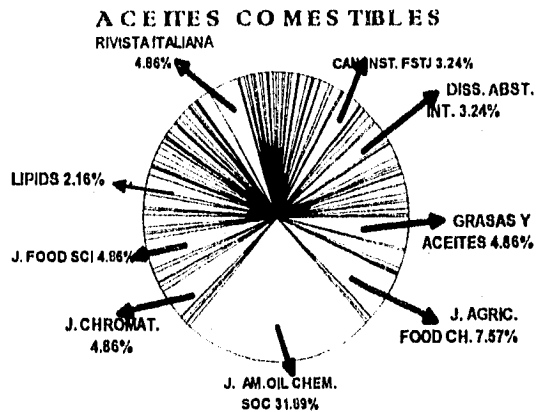
No de Revista	REVISTA	No ARTI CULOS	ANO
24	Fette Seifen Anstrichmittel	4	1984/1982/1984/1983
25	Fette Wissenschaft Technologie	2	1991/1986
26	Fleischwirtschaft	1	1984
27	Flavour and Fragrance Journal	1	1993
28	Food Additives and Contaminants	1	1991
29	Food and Chemical Toxicology	3	1988/1989/1989
30	Food Chemistry	3	1990/1988/1984
31	Food Product Development	1	1990
32	Food Reviews International	1	1990
33	Food structure	2	1990/1983
34	Food Technology	1	1989
35	Gabonaipar	1	1990
36	Grasas y Aceites	9	1988/1988/1988/1988/1982/1983/1993/1993/1993
37	Hakkokogaku Kaishi	1	1989
38	Industrie Alimentari	5	1992/1993/1993/1994/1989
39	Inform	1	1993
40	International Dairy Journal	1	1994
41	Journal of Agricultural and Food Chemistry	14	1993/1993/1993/1992/1991/1991/1988/1987/1984/1984/1980/1977/1978/1982
42	Journal of Agricultural Engineering	1	1978
43	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan	1	1983
44	Journal of the American Oil Chemists' Society	59	1994/1992/1991/1991/1990/1989/1989/1989/1989/1989/1987/1983/1982/1979/1976/1976/1975/1973/1971/1971/1970/1994/1994/1994/1994/1993/1993/1992/1992/1992/1992/1990/1989/1989/1989/1989/1989/1989/1988/1987/1987/1987/1987/1987/1986/1986/1985/1985/1984/1984/1982/1981/1981/1980/1979/1979/1978/1992
45	Journal of the Association of Official Analytical Chemists	1	1984
46	Journal of Cereal Science	1	1986
47	Journal of Chemometrics	1	1988
48	Journal of Chromatography	9	1988/1988/1985/1984/1982/1990/1988/1988/1989
49	Journal of Chromatography Science	2	1979/1977
50	Journal of Dairy Research	1	1989
51	Journal of Essential Oil Research	3	1994/1991/1991
52	Journal of Food Engineering	1	1994
53	Journal of Food Science	9	1978/1982/1979/1986/1989/1992/1991/1990/1989/
54	Journal of Food Protection	1	1983
55	Journal of Food Science and Technology	1	1973
56	Journal of Food Science and Technology India	1	1992
57	Journal of Food Technology	1	1983
58	Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications	4	1990/1989/1985/1989
59	Journal of the Japan Oil Chemists' Society	1	1971
60	Journal of the Science of Food and Agriculture	3	1994/1994/1989
61	Lebensmittel Wissenschaft und Technologie	2	1976/1990
62	Lipids	4	1980/1984/1981/1989
63	Maslozhivovaya Promyshlennost	2	1977
64	Microbiology	1	1980
65	Mikrochimica Acta	1	1984
66	Mitteilungen Aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene	2	1986/1986
67	Monatsschrift fuer Brauwissenschaft	2	1983/1985
68	Nahrung	2	1992/1990
69	Nestle research News	1	1980
70	New Zealand Journal of Agricultural Research	1	1983

APENDICE:

ACEITES COMESTIBLES, MANTECUILLAS Y MARGARINAS:  
UN ESTUDIO CALORIMETRICO.

No. de Revista	REVISTA	No. ARTICULOS	AÑO
71	Olaj Szappan Kozmetika	1	1980
72	Perfumer & Flavorist	3	1993/1993/1991
73	Pertanika	1	1987
74	Philippine Agriculturist	1	1991
75	Philippine Journal of Science	1	1994
76	Plant Physiology	1	1991
77	PORIM-Bulletin	2	1985/1981
78	Progress in Lipid Research	1	1994
79	Reports of the Central Customs Laboratory	1	1984
80	Research Report Georgi Agricultural Experimentations	1	1980
81	Reveu Francaise des Corps Gras	1	1987
82	Rivista della Societa Italiana di Scienza de l'alimentazione	4	1985/1982/1976/1979
83	Rivista Italiana delle sostanze Grasse	9	1983/1981/1981/1982/1983/1984/1984/1978/1976
84	Sciences des Aliments	1	1981
85	Specialty Chemicals	1	1987
86	SriLanka Journal of Agricultural Science	1	1986
87	Starch/Staerke	1	1989
88	Technique Laitiere	1	1992
89	Tuszcze Jadaline	1	1993
90	Trends in Food Science & Technology	1	1991
91	Tropical Science	1	1987
92	Uruguayan Standard UNIT	1	1992
93	Voeding	1	1977
94	Yukagaku	1	1986
95	Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung	1	1992

TABLA 16. ACEITES COMESTIBLES, FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS:



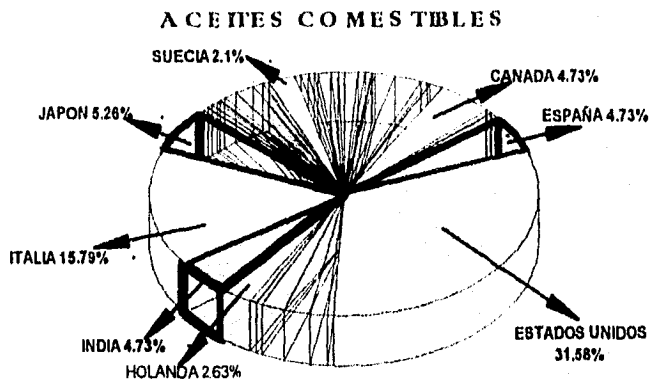
GRAFICA C. FRECUENCIA DE ARTICULOS POR REVISTA

En la tabla 17 se puede observar que Estados Unidos ha sido a partir de 1973 el país que más artículos ha publicado sobre el estudio de aceites comestibles seguido por Italia y Japón lo cual puede ser mejor apreciado observando la Gráfica D.

No. de país	PAIS	No. ARTICULOS
1	Alemania	2
2	Argentina	1
3	Australia	1
4	Austria	1
5	Arabia Saudita	3
6	Belgica	4
7	Berlin	1
8	Brazil	1
9	Budapest	2
10	Canada	9
11	Cuba	1
12	Egipto	2
13	España	9
14	Estados Unidos	60
15	East Lansing	1
16	Filipinas	3
17	Francia	4
18	Gran Bretaña	4
19	Grecia	1
20	Hermosillo Sonora México	1
21	Holanda	5

No. de país	PAIS	No. ARTICULOS
22	India	9
23	Italia	30
24	Japón	10
25	Londres	1
26	Malasia	1
27	Moroco	1
28	Nigeria	1
28	Nigeria	1
30	Nueva Zelanda	1
31	Polonia	2
32	Portugal	3
33	RF Alemana	2
34	Rusia	1
35	Suecia	4
36	Suiza	2
37	Sri Lanka	1
38	Taiwan	1
39	Tennessee	1
40	URSS	2
41	Venezuela	1
42	Yugoslavia	1

TABLA 17. ACEITES COMESTIBLES FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR PAIS



GRAFICA D. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR PAIS.

En la Tabla 18 se muestran los principales lugares de trabajo donde se llevaron a cabo las investigaciones de los artículos publicados siendo las Universidades el principal sitio de investigación lo cual se puede apreciar de igual forma en la Gráfica E. Así mismo en la tabla 19

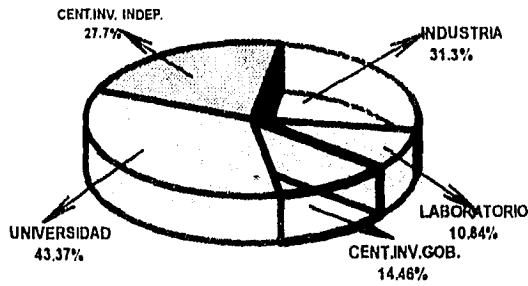


se puede observar que existen trabajos conjuntos entre diferentes instituciones para llevar a cabo las investigaciones siendo los centros de investigación privada y de gobierno los que llevan a cabo más colaboraciones (Ver Gráfica F).

LUGAR DE TRABAJO	# ARTICULOS
Industria	26
Laboratorio	9
Departamento de Inv de Gobierno	12
Universidad	36
Centro de investigación independiente	23

TABLA 18. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR LUGAR

ACEITES COMESTIBLES



GRAFICA E. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR LUGAR.

LUGAR	COLABORACION	# ARTICULOS	LUGAR	COLABORACION	# ARTICULOS
1	Universidad - Industria	9	5	Universidad - Laboratorio - Industria	6
2	Universidad - Centro de Inv. Gobierno	2	6	Universidad - Centro de Inv. Indep. - Industria	7
3	Universidad - Centro de Inv. indep.	5	7	Universidad - Universidad - Centro de Inv. indep.	2
4	Universidad - Centro de Inv. - Industria	7	8	Centro de Inv. indep. - Centro de Inv. gobierno	12

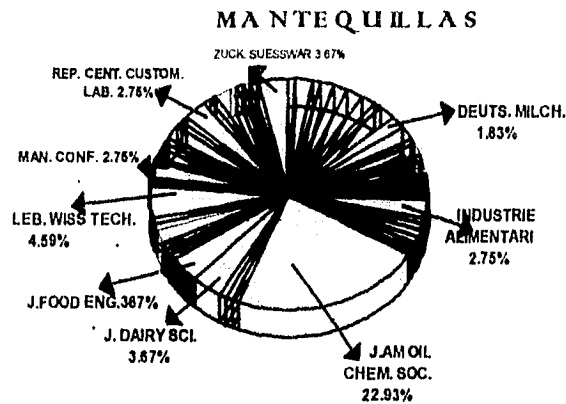
TABLA 19. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS: POR COLABORACION

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



No. de revista	REVISTA	No. ARTICULOS	AÑO
31	Journal of Dairy Science	4	1983/1984/1984/1991
32	Journal of Food Engineering	4	1992/1992/1994/1994
33	Journal of Food Science	1	1991
34	Journal of Japan Oil Chemists' Society	1	1971
35	Journal of Japanese Society of Food Science and Technology (Nippon Shokunin Kogyo Gakkaishi)	1	1992
36	Journal of Textures Studies	2	1971/1990
37	Korean Journal of Animal Science	1	1984
38	Korean Journal of Food Science and Technology	1	1984
39	Lebensmittel Wissenschaft und Technologie	5	1971/1980/1982/1983/1986
40	Lipids	1	1980
41	Manufacturing Confectioning	3	1974/1981/1982
42	Milchwissenschaft	2	1983/1989
43	Milch; Lungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung-und-Hygiene	1	1991
44	Molochnaya Promyshlennost	1	1972
45	New Zealand Journal of Dairy Science and Technology	2	1977/1984
46	Proceedings of the Society for Analytical Chemistry	1	1972
47	Process Biochemistry	1	1989
48	Reports of the Central Customs Laboratory (Kansei-Chuo-Bunsekishche)	3	1985/1985/1986
49	Reveu-Francaise-des-Corps-Gras	1	1981
50	Revista Theobroma	1	1989
51	Rivista Italiana della Sostanze Grasse	2	1983/1986
52	RTIA	1	1988
53	Suesswaren	1	1969
54	Technique Laitiere	1	1982
55	Voedingmiddelen-technologie	1	1977
56	Zucker- und Suesswarenwirtschaft	4	1983/1985/1986/1986

TABLA 20. FRECUENCIA DE ARTICULOS POR REVISTA



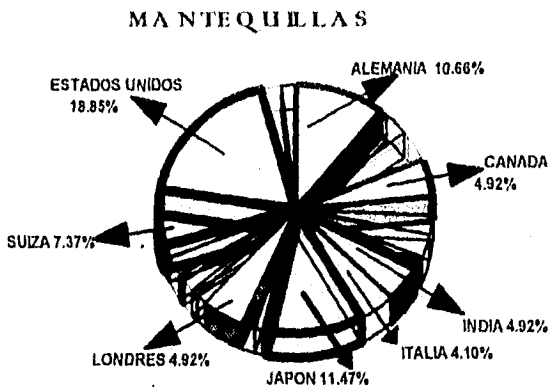
GRAFICA "G". FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS:

En la tabla 21 se presentan la lista de países que han realizado trabajos sobre el estudio de las mantequillas siendo Estados Unidos el principal país dentro de los 27 citados como se puede observar en la Gráfica H.

En la Tabla 22 se muestran los lugares de trabajo para estos estudios, donde se puede observar que la Universidad ocupa es el principal lugar de trabajo como se puede observar en la grafica I. En cuanto a los trabajos realizados en colaboración con otras instituciones se puede observar en la Tabla 23 que esto es muy variado sin sobresalir de manera significativa uno en particular (ver Gráfica J).

# PAIS	PAIS	# ARTI-CULOS	# PAIS	PAIS	# ARTI-CULOS	# PAIS	PAIS	# ARTI-CULOS
1	Alemania	13	10	Finlandia	1	19	Morocco	1
2	Ankara Turkey	1	11	Belgica	1	20	Holanda	2
3	Australia	4	12	India	6	21	Noruega	1
4	Brasil	1	13	Italia	5	22	Nueva Zelanda	3
5	Bruselas Belgica	4	14	Japon	14	23	Suecia	2
6	Canada	6	15	Israel	2	24	Suiza	9
7	Dinamarca	3	16	Korea	2	25	E Unidos	23
8	España	3	17	Londres	6	26	URRSS	3
9	Francia	4	18	Malasia	2	27	Polonia	2

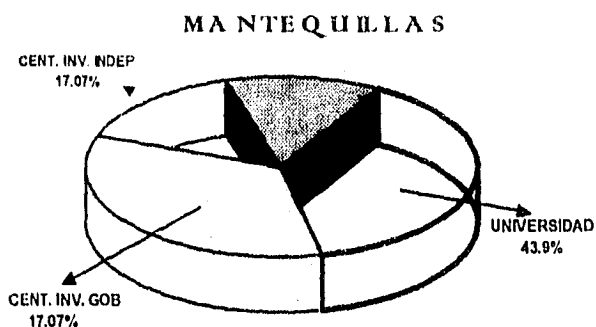
TABLA 21. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR PAIS



GRAFICA "H" . FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR PAIS :

	LUGAR DE TRABAJO	# ARTICULOS
1	Universidad	18
2	Centro de Investigación Gobierno	16
3	Centro de Investigación Independiente	7
4	Industria	6

TABLA 22 FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR LUGAR DE TRABAJO

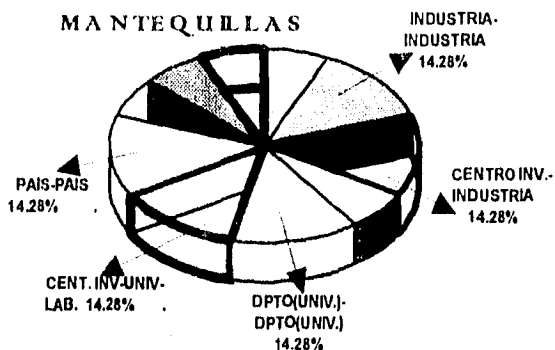


GRAFICA I. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR LUGAR DE TRABAJO

LUGAR	COLABORACION	No ARTI- CULOS
1	Universidad-Industria-Gobierno	1
2	Industria-Industria	2
3	Centro de Investigación- Universidad	2
4	Centro de Investigación - Laboratorio	1
5	Departamento (Universidad)- Departamento(Universidad)	2

LUGAR	COLABORACION	No ARTI- CULOS
6	Centro Investigación- Universidad-Laboratorio	2
7	Pais-Pais	2
8	Universidad-Centro de Inv. Independiente-Industria	1
9	Centro Investigación- Universidad-Universidad	1
10	Centro de Investigación- Laboratorio-Laboratorio	1

TABLA 23. FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR COLABORACION

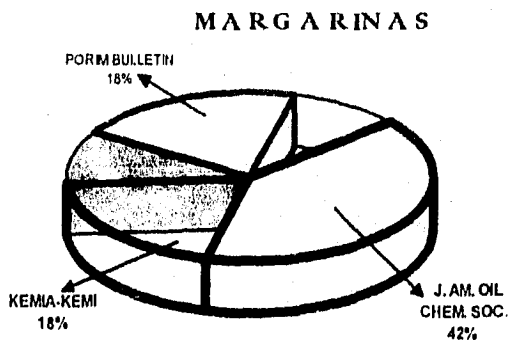


**GRAFICA J.** FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS POR COLABORACION

En la Tabla 24 se muestran las revistas que a partir de 1973 realizaron investigaciones en margainas. Como se puede observar al igual que para aceites comestibles y mantequillas una revista sobresale sobre las demás y ésta revista es la misma (la #1 en este caso) para los tres productos. Además se puede observar que a diferencia de los aceites comestibles y mantequillas el número de revistas que han publicado artículos sobre este tema es menor, como se muestra también en la Gráfica K, con lo que se observa que las mantequillas han sido las menos estudiadas de los tres.

No. de Revista	REVISTA	No. ARTI-CULOS	AÑO
1	Journal of the American-Oil Chemists' Society	4	1994/1991/1989/1973
2	Kemia-Kemi	2	1984/1983/
3	Journal of Food Engineering	1	1992/
5	Porim-Bulletin	2	1981
5	Fetta Seifen Anstrichmittel	1	1980

**TABLA 24.** FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS



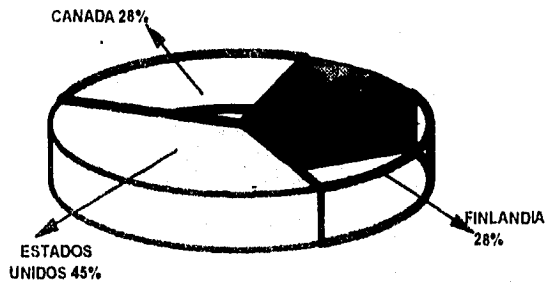
**GRAFICA K.** FRECUENCIA DE ARTICULOS EN REVISTAS

Al igual que para aceites comestibles y mantequillas, en margarinas el país que ha realizado más trabajos en esta área es Estados Unidos seguido en este caso por Canada esto se puede observar en la Tabla 25 y Gráfica L.

No de país	PAIS	No ARTICULOS
1	Alemania	1
2	Canada	2
3	E U	3
4	Finlandia	2
5	Francia	1

TABLA 25. FRECUENCIA DE ARTICULOS POR PAIS

MARGARINAS

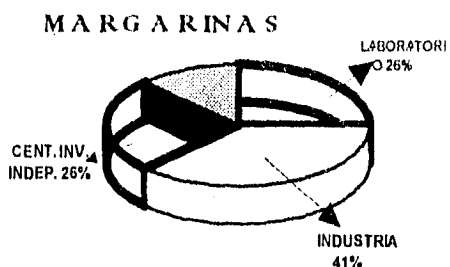


GRAFICA L. FRECUENCIA DE ARTICULOS POR PAIS

En la Tabla 26 se muestra el número de artículos publicados sobre margarinas en diferentes centros de trabajo siendo en esta ocasión a nivel industrial donde se llevan el mayor número de investigaciones.

	LUGAR DE TRABAJO	No. ARTICULOS
1	Centro de Investigación Privada	2
2	Industria	3
3	Laboratorio	2
4	Universidad	1

TABLA 26. FRECUENCIA DE ARTICULOS POR LUGAR DE TRABAJO

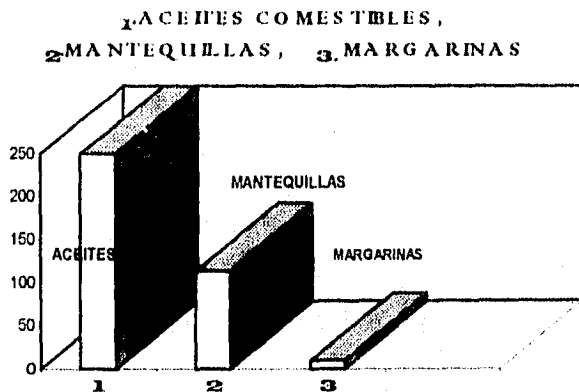


**GRAFICA M.** FRECUENCIA DE ARTICULOS POR LUGAR DE TRABAJO

Finalmente en la Tabla 27 y Gráfica N se reportan el número de artículos en total publicados de 1973 a 1994 para aceites comestibles, mantequillas y margarinas, siendo los aceites comestibles los que ocupen el primer lugar en este tipo de investigación, seguidos por mantequillas y por último por margarinas.

TEMA	# ARTICULOS
ACEITES COMESTIBLES	250
MANTEQUILLAS	114
MARGARINAS	9

**TABLA 27.** FRECUENCIA DE ARTICULOS PUBLICADOS



**GRAFICA N** FRECUENCIA DE ARTICULOS PUBLICADOS