



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

INFLUENCIA DEL GRADO DE INSATURACIÓN DE LOS LÍPIDOS SOBRE LA
VELOCIDAD DE GENERACIÓN DE PRODUCTOS CARBONÍLICOS
PROVENIENTES DE LA RANCIDEZ OXIDATIVA.

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA

JOSÉ FRANCISCO GARCÍA SÁNCHEZ



CDMX

2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: María de los Ángeles Valdivia López

VOCAL: Profesora: Karla Mercedes Díaz Gutiérrez

SECRETARIO: Profesora: Eva Patricia García Bermúdez

1er. SUPLENTE: Profesor: Hermilo Leal Lara

2° SUPLENTE: Profesora: Tania Gómez Sierra

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIOS 322 Y 323, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,
CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. María de los Ángeles Valdivia López

SUSTENTANTE:

José Francisco García Sánchez

Contenido

Resumen	5
<i>Introducción</i>	6
Objetivos.....	7
1. Antecedentes.	8
1.1 Deterioro de los lípidos.....	8
1.1.2 Autooxidación	8
1.1.3 Degradación de hidroperóxidos y derivados carbonílicos.....	10
1.2 Evaluación química de la calidad de aceites.	13
2. Metodología	15
2.1 Selección de aceites.....	16
2.2 Preparación de las muestras.	16
2.3 Pruebas de oxidación aceleradas.	17
2.3.1 Cromatografía de gases (CG).	17
2.3.2 Material insaponificable.	18
2.3.3 Acidez titulable.....	18
2.3.4 Índice de peróxidos.....	19
2.3.5 índice de Kreis cuantitativo.	19
2.3.6 índice de p-anisidina.	19
2.3.7 índice de ácido tiobarbitúrico (TBA).....	20
3. Análisis de resultados.....	21
3.1 Material insaponificable.....	21
3.2 Perfil de esteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) o perfil de ácidos grasos (PÁG) por cromatografía de gases.	23

3.2.2 EMAG del aceite de oliva.	26
3.2.3 EMAG del aceite de canola.....	27
3.2.4 EMAG del aceite de maíz.	28
3.2.5 EMAG del aceite de linaza.....	30
3.3 Índice de acidez.....	31
3.4 Índice de peróxidos (IPO).	32
3.5 Índice de Kreis.	35
3.7 Índice de ácido tiobarbitúrico (TBA).....	40
Discusión.....	43
Conclusiones.....	48
Perspectivas.	49
Anexo de datos.	50
Bibliografía.	65

Resumen

En la presente investigación, fueron evaluados diferentes grasas y aceites con proporciones variables de ácidos grasos insaturados con la finalidad de identificar como la proporción influye sobre la velocidad de formación de compuestos carbonílicos. Las muestras utilizadas fueron manteca vegetal, aceite de oliva extra virgen, aceite de canola, aceite de maíz y aceite de linaza extra virgen.

A los aceites se les fueron removidos los antioxidantes por medio de extracciones con etanol para posteriormente ser sometidas a pruebas de oxidación aceleradas a una temperatura de 45°C y oxígeno ambiental. Las muestras se almacenaron en frascos de vidrio ámbar para evitar la luz UV y fueron almacenadas en una incubadora a las condiciones mencionadas.

Para evaluar el deterioro de los lípidos fueron empleadas las siguientes técnicas: acidez titulable, peróxidos, índice de Kreis, índice de ácido tiobarbitúrico (TBA) e índice de p-anisidina; las cuales miden en diferentes etapas de la reacción de rancidez oxidativa. La medición de estos parámetros se realizó al inicio y a los 5, 10 y 20 días después de las pruebas de oxidación. Además, se determinó el perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases y se midió el material insaponificable con el fin de identificar las variaciones en dicho perfil con mayor aproximación.

Finalmente, se analizó las técnicas en conjunto con el perfil de ácidos grasos para comprender el nivel de deterioro oxidativo con respecto al grado de insaturación, así como, el análisis estadístico de los parámetros utilizados que permitieran encontrar diferencias significativas entre las muestras y el tiempo de experimentación.

Introducción

La rancidez oxidativa es el deterioro de los lípidos por vía química que ocasiona la formación de una gran variedad de compuestos carbonílicos, todos ellos indeseables en los alimentos debido a que confieren aroma y sabor desagradables.

En México, la legislación alimentaria por medio de la nmx-f-808-SCFI-2018 emite las especificaciones fisicoquímicas que deben cumplir los aceites vegetales, como lo son el porcentaje de acidez, el índice de peróxidos, color, entre otros. Estas especificaciones son utilizadas de forma general para los aceites vegetales con el fin de determinar la liberación del producto y por ende su comercialización, sin embargo, la norma no contempla la naturaleza química de cada aceite lo que no podría garantizar que la vida de anaquel (vida útil) del producto tenga certeza.

A su vez, es importante mencionar que diversas investigaciones enfocadas a la oxidación de lípidos se limitan a estudiar los cambios que provocan el deterioro solo a determinados productos por lo que la información, aunque es más especializada, no permite poder realizar un comparativo de la diversa gama de lípidos y proporciones de ácidos grasos en los triglicéridos de los aceites vegetales.

Objetivos.

Objetivo General:

- Identificar la influencia del grado de insaturación de los ácidos grasos presentes en aceites vegetales sobre la formación de productos primarios y secundarios provenientes de la rancidez oxidativa con la finalidad de proponer mejores especificaciones de calidad que contemplen su naturaleza química.

Objetivo particular:

- Comparar los resultados de las técnicas de análisis de deterioro de lípidos a nivel de tipo de muestra y tiempo de tratamiento.
- Determinar qué parámetros proporcionan mejor información sobre el grado de deterioro en aceites vegetales.
- Recomendar pruebas fisicoquímicas de calidad que permitan una mejor estimación de la vida de anaquel.
- Validar la metodología de análisis de la nmx-f-808-SCFI-2018 con respecto a los resultados en esta experimentación.

1. Antecedentes.

1.1 Deterioro de los lípidos.

La oxidación de los lípidos es el proceso en el cual los ácidos grasos reaccionan con el oxígeno lo que conlleva a la formación de compuestos como cetonas, aldehídos, hidrocarburos, entre otros; todos ellos confiriendo aromas y sabores desagradables sensorialmente. Este proceso es conocido principalmente como rancidez oxidativa. Hay tres vías por las cuales se lleva a cabo este deterioro: la autooxidación por oxígeno molecular o triplete (O_2), la fotooxidación en la cual el oxígeno está en forma singulete y la oxidación enzimática por presencia de la enzima lipoxigenasa (Kontogorgios, 2021).

1.1.2 Autooxidación

Esta vía de oxidación ocurre por un mecanismo de radicales libres los cuales son altamente reactivos y tienden a oxidarse con facilidad. Las condiciones que promueven la rancidez oxidativa de los lípidos por esta vía son la presencia de agentes prooxidantes como metales (Cu, Fe, Ni, Mg), la luz solar (UV), la baja actividad de agua (a_w), las altas temperaturas y por supuesto la presencia de oxígeno (Kontogorgios, 2021). Se tienen identificadas 3 etapas en la química de la autooxidación: la iniciación, la propagación y la terminación.

En la iniciación, el oxígeno en su conformación triplete promueve la formación del radical alquilo. En esta los ácidos grasos insaturados con hidrógeno adyacente a los dobles enlaces son más susceptibles a reaccionar con el oxígeno radical.

En la etapa de propagación, el radical alquilo reacciona con el oxígeno triplete del medio lo que deriva en una nueva especie reactiva, el radical piróxilo. Esta radical reacciona con ácidos grasos íntegros sustrayendo hidrógeno que conlleva a la formación de más hidroperóxidos y radicales.

En la etapa de terminación, los radicales libres formados reaccionan entre sí formando especies más estables.

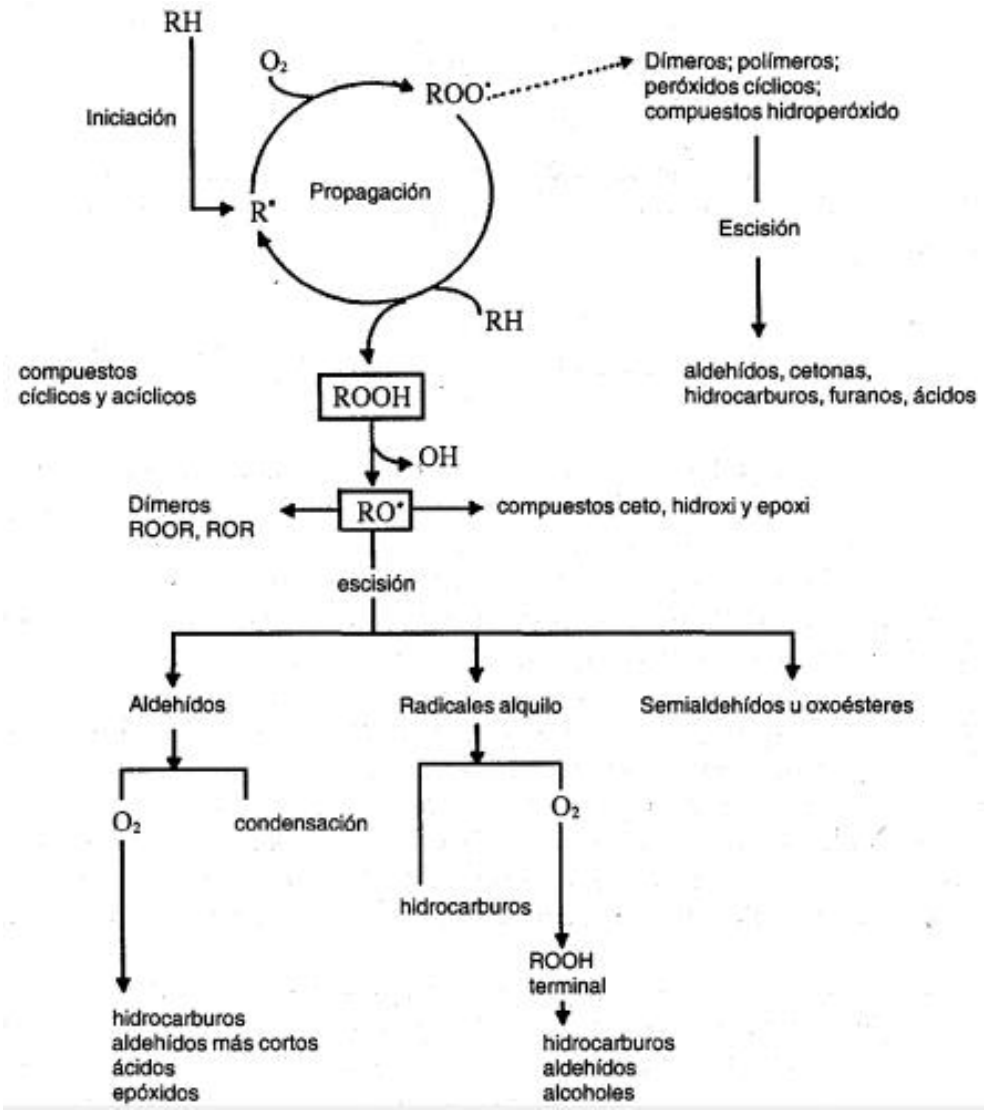


Imagen 1. Etapas de la autooxidación de los lípidos (Fennema,2009).

1.1.3 Degradación de hidroperóxidos y derivados carbonílicos.

Los hidroperóxidos son moléculas muy inestables cuya velocidad de formación es más rápida que su velocidad de degradación en las primeras etapas de oxidación, aunque en etapas más avanzadas se ha identificado que ocurre el fenómeno contrario (Fennema, 2009).

La degradación de los hidroperóxidos forma una amplia gama de compuestos dependiendo el posicionamiento de los dobles enlaces y la conjugación de estos, aunque se ha identificado ciertos grupos como son ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, hidrocarburos. Estos productos son conocidos como compuestos de oxidación de primera generación.

En la degradación se llevan a cabo 2 rupturas. La primera de ellas es la homolítica, que es la lisis del enlace oxígeno-oxígeno del hidroperóxido lo que conlleva a la formación de los radicales: alcoxi ($\text{RO}\cdot$) e hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Posteriormente, se lleva a cabo la ruptura heterolítica carbono-carbono del radical alcoxi lo que produce 2 nuevas moléculas.

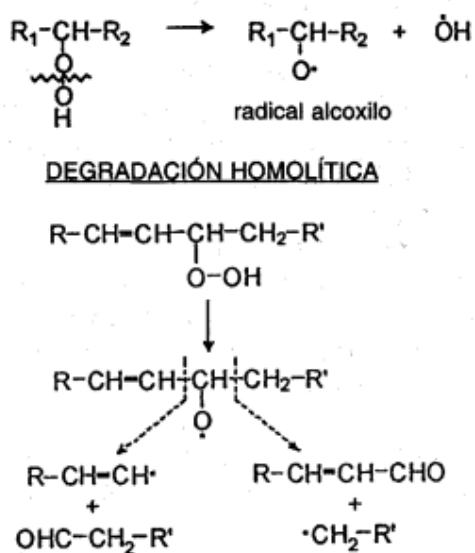


Imagen 2. Degradación de hidroperóxidos (Fennema, 2009)

Finalmente, la ruptura del hidroperóxido genera la formación de compuestos como aldehídos, cetonas, hidrocarburos, ácidos carboxílicos, entre otros, que alteran los aspectos sensoriales de los aceites como son el aroma, color y/o sabor, además, se tiene una pérdida importante de la calidad por el cambio del punto de fusión de los Triacilglicéridos (TAG), formación de compuestos tóxicos y pérdida de valor nutricional (Kontogorgios, 2021).

En cuanto un fragmento de un ácido graso se siga oxidando numerosas veces este proporcionará una gama amplia de compuestos; para que esto suceda es necesario que el producto de oxidación posea insaturaciones que sigan promoviendo la formación de hidroperóxidos.

También, cuando un ácido graso posee mayor número de insaturaciones la formación de hidroperóxidos puede contribuir a esta gama de compuestos carbonílicos según dependiendo la posición donde se adicione el oxígeno.

Como se observa a continuación en la tabla 1, la adición del oxígeno en determinada posición propicia la formación de ciertos compuestos carbonílicos; además, cuando estos derivados poseen aún insaturaciones (di, tri, etc) este puede seguir oxidándose, formando aún más compuestos carbonílicos conocidos como de primera, segunda, tercera, etc, generación según el número de veces que este fragmento se vuelva a oxidar.

Ácido graso	Posición	Hidroperóxido formado	Compuesto derivado
Oleico 18:1	11	11-hidroperoxi-9-eno 9-hidroperoxi-10-eno	Octanal 2- decenal
	8	8-hidroperoxi-9-eno 10-hidroperoxi-8-eno	2- undecenal Nonanal
Linoleico 18:2	11	13-hidroperoxi-9,11-dieno 11-hidroperoxi-9,12-dieno 9-hidroperoxi-10,12-dieno	Hexanal 2- Octenal 2,4 Decadienal
Linolénico 18:3	14	16-hidroperoxi-9,12,14-trieno 14-hidroperoxi-9,12,15-trieno 12-hidroperoxi-9,13,15-trieno	propanal 2-pentenal 2,4heptadienal
	11	13-hidroperoxi-9,11,15-trieno 11-hidroperoxi-9,12,15-trieno 9-hidroperoxi-10,12,15-trieno	3-hexenal 2,5-octadienal 2,4,7 decatrienal

Tabla 1. Productos de la oxidación de ácidos grasos. (Fennema ,2009)

1.2 Evaluación química de la calidad de aceites.

Diversas investigaciones se realizan para evaluar la calidad de los aceites vegetales debido a su uso más común que es el proceso de fritura. Entre los parámetros físicos y químicos que suelen evaluarse están: la densidad, índice de saponificación, índice de yodo, peróxidos y la acidez. (Ayala, 2011).

Dichos parámetros suelen estar enfocados a la evaluación de la calidad de los aceites como productos frescos de manera general lo que no ha permitido caracterizar o generar un estándar para cada tipo de aceite vegetal comestible.

En otras investigaciones se utilizan técnicas que evalúan más a fondo la calidad de los aceites para identificar el deterioro oxidativo. Entre estas podemos mencionar el índice de estabilidad oxidativa (OSI), el índice o valor de p-anisidina y el índice de TBA para identificar compuestos provenientes de la rancidez oxidativa y estimar la vida útil.

Tal es el caso en la investigación de (Ghazani, S & Marangoni, A, 2014) en donde se determinó la calidad y seguridad de diversos aceites con diferente composición química utilizados para procesos de fritura en restaurantes. En dicha investigación, se propusieron valores para dar distintivos de calidad en los aceites según los valores de acidez, peróxidos y valor de p-anisidina.

En investigaciones más avanzadas (Cao, J & Co, 2014), la evaluación del estado oxidativo o calidad de los aceites se ha enfocado en utilizar técnicas más sofisticadas como el uso de HPLC o cromatografía de gases para identificar compuestos de segunda o tercera generación. En esta investigación se caracterizaron los diferentes productos de oxidación provenientes de distintos aceites vegetales, en este caso de: palma,

camelia, girasol y perilla. Es hasta este tipo de investigaciones donde se comienza a realizar comparaciones sobre las diferentes composiciones lipídicas de los aceites en la cual se puede estimar como la proporción de ácidos grasos influyen en la oxidación de los aceites.

2. Metodología

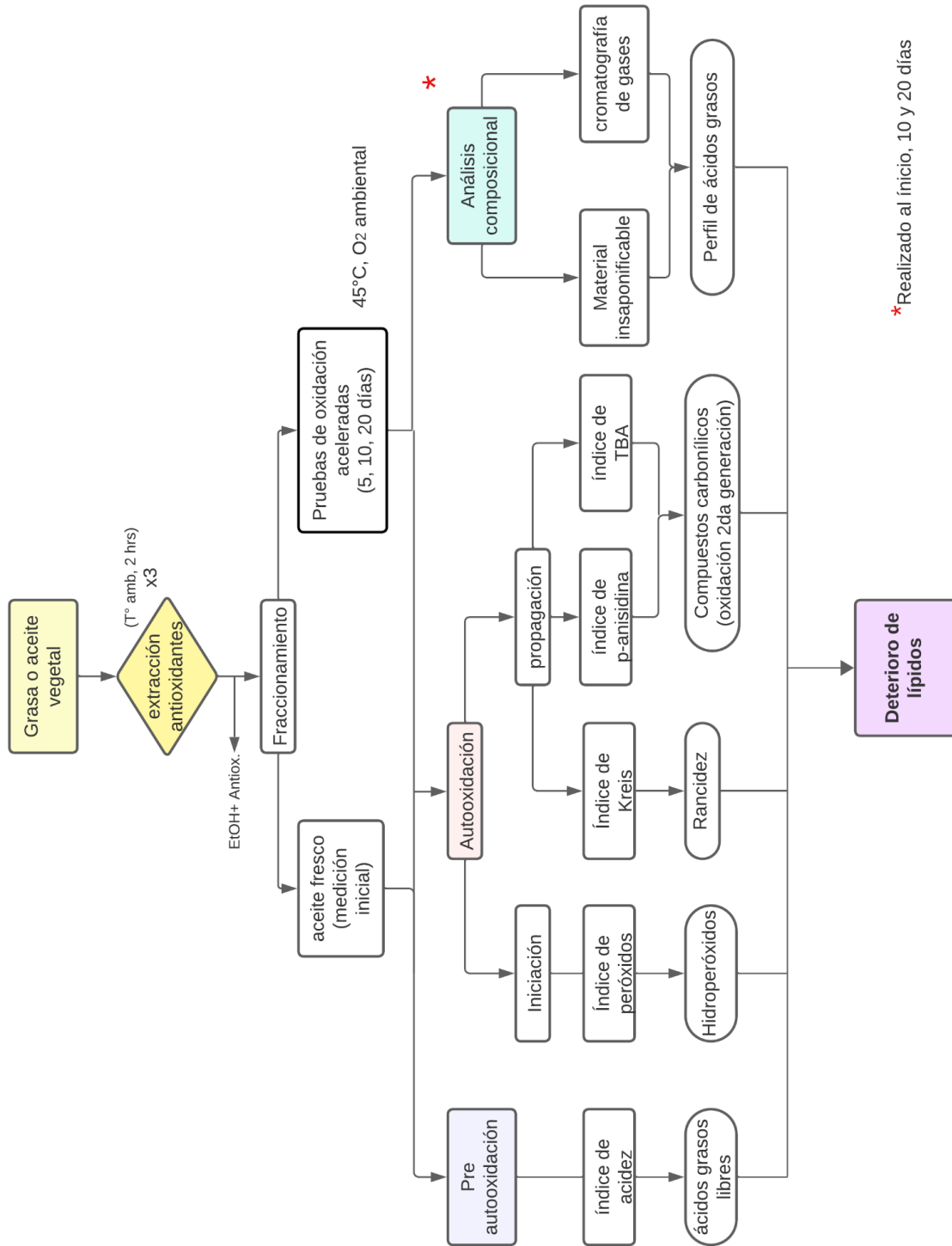


Imagen 3. Diagrama general de experimentación.

2.1 Selección de aceites.

Para la experimentación se han utilizado 5 muestras lipídicas con diferentes grados de insaturación: manteca vegetal (control base), aceites vegetales de: oliva extra virgen, de maíz, de canola y de linaza extra virgen. En el orden expuesto anteriormente las muestras van desde las más saturadas, pasando por aceites ricos en ácidos grasos monoinsaturados, hasta llegar con aceites con mayor grado de poliinsaturación. Los aceites y la manteca vegetal fueron adquiridos en la tienda UNAM ubicada en el campus de Ciudad Universitaria, Ciudad de México.

2.2 Preparación de las muestras.

Los aceites no necesitaron un tratamiento de reducción de partícula debido a su estado líquido. La extracción de antioxidantes de los aceites se llevó a cabo utilizando el método para la extracción de compuestos fenólicos con actividad antioxidante propuesto por (Muñoz, 2015).

Se realizó la extracción líquido-líquido con 100 mL de alcohol etílico al 96° por cada 100 mL de aceite vegetal (proporción 1:1). Se agitaban con ayuda de una parrilla de agitación magnética durante 2 horas a temperatura ambiente (20°C) y posteriormente se hacía la separación del solvente mediante un embudo de decantación. El proceso se efectuó por triplicado.

2.3 Pruebas de oxidación aceleradas.

Las muestras de aceite fueron almacenadas en frascos ámbar y se sometieron a condiciones aceleradas de almacenamiento utilizando una cámara ambiental de la marca Thermo Scientific a una temperatura de 45°C y oxígeno atmosférico las cuales superan las condiciones de almacenamiento ideales para estos aceites.

Para evaluar la evolución de los cambios químicos se realizó un monitoreo contra tiempo (0, 5, 10, 20 días). A las muestras se les realizaron las siguientes pruebas: perfil de ácidos grasos, material insaponificable, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de Kreis, índice de p-anisidina y evaluación de ácido tiobarbitúrico (TBA).

2.3.1 Cromatografía de gases (CG).

Metodología (método AOA 969.33C) para la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG): 50 mg de aceite o grasa se le adicionaron 25 mL de NaOH al 0.5M. Se monta el refrigerante y el matraz bola con perlas de ebullición para después calentar con parrilla hasta ebullición (90°C) por 10 minutos. Posteriormente, se adiciona 4 mL de BF₃ y a los 2 minutos se hace la adición de 3 a 5 mL de hexano, se deja 1 minuto más en calentamiento. Se adicionan 20 mL de la solución saturada de NaCl y se agita mientras esté tibio (30°C aproximadamente), esto permite la separación de la fase acuosa y la orgánica. Se trasvasa la fase orgánica a un tubo de ensaye y se retira con una pipeta Pasteur a otro tubo que contiene Na₂SO₄ anhidro para retirar la posible presencia de agua. Al obtener los EMAG se inyectan en el cromatógrafo de gases.

El equipo utilizado fue de la marca Scion Modelo 436-GC (Software: Compass CDS Versión 3.0.2.144) a condiciones de trabajo: split 50:1, flujo 1 mL/min, temperatura del inyector de 225°C, horno 100°C por 4 min posteriormente incremento de 3°C/min hasta 240°C, temperatura del FID 285°C, Columna Thermo Scientific TG-Polar (105 m* 0.25 mm * 0.2µm), gas acarreador nitrógeno ultra alta pureza con un tiempo de corrida de 65.67 min.

Finalmente, se realiza la lectura e integración del cromatograma y se apoya de la técnica de material insaponificable para corregir los datos.

2.3.2 Material insaponificable.

Metodología (Sandoval, 2011): Se pesa 2 g de aceite o grasa y se adicionan 25 mL de KOH 0.5 M. Se monta el refrigerante y se calienta a ebullición durante 1 hr. Se adicionan 50 mL de agua y se trasvasa la solución a un embudo de separación, se realizan 3 lavados con 50 mL de éter etílico cada uno. Se juntan los lavados y se vierten por un embudo que contiene un papel filtro y Na₂SO₄ anhidro para retirar las trazas de agua.

Este filtrado se recoge en un matraz bola a peso constante y se evapora en el rotavapor a una temperatura de 70°C. Una vez evaporado todo el solvente se pone a secar en la estufa a 75°C al menos 2 horas. Se tiene la fracción insaponificable la cual es calculada por diferencia de peso.

2.3.3 Acidez titulable

Metodología (Sandoval, 2011): Se pesa 0.5 g de aceite o grasa y se adicionan 25 mL de etanol 96° en un matraz Erlenmeyer de 150 mL. Se tapa y se coloca en un baño a ebullición suave (65°C) durante 30

minutos. Posteriormente, se adicionan 3 gotas de fenolftaleína al 1% y se titula con KOH 0.01N hasta una coloración rosa tenue.

2.3.4 Índice de peróxidos.

Metodología (Sandoval, 2011): Se pesan 5 g de aceite o grasa y se adicionan 25 mL de una disolución (2:3) CH₂Cl₂/ ácido acético y 0.5 mL de solución de KI saturada. Se deja reaccionar durante 1 minuto cronometrado en ausencia de la luz y posteriormente se adiciona 75 mL de agua y 0.5 mL de solución de almidón al 1% como indicador. Se titula con Na₂S₂O₃ 0.01N hasta la ausencia de color.

2.3.5 índice de Kreis cuantitativo.

Metodología (Sandoval, 2011): Se pesan entre 250 a 500 mg de aceite en un matraz Erlenmeyer de 150 mL, se adiciona 5 mL de diclorometano, 10 mL de ácido tricloroacético al 30% y 1 mL de floroglucinol al 1%; se agita hasta disolver la grasa. Posteriormente, se tapa el matraz y se coloca en un baño María a 45°C por 15 minutos. Posteriormente se lee la absorbancia a 540 nm en el espectrofotómetro y se cuantifica el resultado como abs a 540 nm/ gramo de lípidos.

2.3.6 índice de p-anisidina.

Metodología (Acatzi et al. 2021): se pesa 1 g de aceite o grasa y se disuelve con hexano en un matraz volumétrico de 25 mL. Una vez aforado, se toman 5 mL de la solución y se vierten en tubo de ensaye c/ tapón de rosca y se adiciona 1 mL de la solución de p-anisidina. Se tapa

y se coloca en un baño María con agitación suave a 27°C por 10 minutos. Posteriormente, se lee la absorbancia a 350 nm de la disolución lipídica y la de la reacción con p-anisidina.

2.3.7 índice de ácido tiobarbitúrico (TBA).

Metodología (Acatzi et al. 2021): Se pesa en un vaso de precipitados de 100 mL 3 g de aceite y se disuelven con 10 mL de tolueno, después, se adicionan 10 mL de disolución de TBA y se agita durante 4 minutos. Con un embudo de separación se recupera la fase acuosa y se vierte en un tubo c/ tapón; se coloca en un baño a 70°C. Finalmente, se enfría al chorro de agua y se lee absorbancia a 540 nm.

3. Análisis de resultados

Se realizó el análisis estadístico de los datos de cada parámetro evaluado a cada una de las muestras para identificar diferencias significativas exceptuando el perfil de ácidos grasos y el material insaponificable. Esto permitió identificar si el grado de insaturación de cada muestra influye significativamente sobre la velocidad de oxidación, a su vez, proporcionó información que permita saber si las técnicas fueron las adecuadas para evaluar el deterioro de lípidos.

El modelo estadístico utilizado fue un análisis de varianza (ANOVA) a 2 vías con un alfa al 0.05% en las cuales se considera la muestra y el tiempo de tratamiento como variables.

El Perfil de ácidos grasos detallado, tablas de datos y análisis estadísticos pueden observar se en el anexo de datos.

3.1 Material insaponificable.

El porcentaje de material insaponificable es una prueba que de forma indirecta indica el aumento del material oxidado, los aceites frescos suelen tener menos del 2% de material insaponificable fracción correspondiente a vitaminas, antioxidantes naturales y materia mineral. En la tabla 1 se observan los valores teóricos y se presentan los resultados del contenido de material insaponificable en función del tiempo de almacenamiento.

Tabla 1. Contenido de material insaponificable (g/100 g de lípidos) en función del tiempo

Muestra	Literatura	Inicial	10 días	20 días
M. vegetal	<1*	0.05	0.13	0.21
Oliva	0.4*	4.88	7.61	10.36
Canola	0.5*	3.57	6.3	8.6
Maíz	1.3*	5.2	7.06	8.46
Linaza	0.78**	6.04	9	11.37

(*O'Brien, 2009; **Marcial, 2013).

Se observa que el aumento de este parámetro es directamente proporcional al tiempo de tratamiento lo que se debe al deterioro de los lípidos que forman compuestos como hidrocarburos que no se pueden saponificar y que al secar a 75°C no se pueden volatilizar lo que conlleva a un aumento de la materia insaponificable.

El índice de materia insaponificable es igual a la cantidad total de sustancias disueltas en el aceite que, después de la saponificación, no son solubles en soluciones acuosas, pero si en los solventes orgánicos. Estas sustancias pueden ser materiales orgánicos como aceite mineral o materiales naturales como esteroides, tocoferoles, carotenoides y/o pigmentos (Gutierrez, 2003).

También, se observa que la mayoría de las muestras inicialmente ya contaban con un contenido de material insaponificable superior al reportado en la literatura a excepción de la manteca vegetal por lo que

se puede deducir que los aceites comenzaron los análisis con un grado de oxidación considerable pues se esperaría que el material insaponificable fuera cercano al teórico por la refinación del aceite.

3.2 Perfil de esteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) o perfil de ácidos grasos (PÁG) por cromatografía de gases.

El perfil esteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) de la manteca y los aceites vegetales fueron analizados al inicio, a los 10 y a los 20 días. Todos los aceites fueron comparados con los EMAG reportados en la base de datos del departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, por sus siglas en inglés) para tener un referente, aunque es importante destacar que los perfiles pueden presentar cambios en la composición y proporción al referente debido a la variedad y calidad de la materia prima utilizados para la obtención de los aceites. Los perfiles de EMAG de la USDA y los resultados experimentalmente se pueden apreciar con mayor detalle en el anexo de datos.

Se realizó la cromatografía de gases cada cierto periodo para conocer la variación en la concentración de los EMAG durante las pruebas de oxidación aceleradas, además, de que fue útil para inferir en el comportamiento de los parámetros de deterioro evaluados.

El perfil EMAG fue hecho en conjunto con la técnica de material insaponificable, ya que es importante mencionar que para correr la muestra en el cromatógrafo de gases es necesario esterificar cada aceite. Se tiene que tomar en cuenta que no toda la fracción lipídica es saponificable, se tienen también compuestos de oxidación. Por ende, la prueba anterior fue útil para hacer las correcciones y conocer una variación más precisa del perfil.

Para identificar las pérdidas de EMAG en cada perfil se realizó el ajuste con ayuda de la técnica de material insaponificable, se calculó el porcentaje de EMÁG a partir de los resultados proporcionados por el cromatograma. Finalmente, por diferencia entre las etapas inicial y final se conoce la pérdida de los EMÁG identificado por cromatografía de gases.

3.2.1 EMAG de Manteca vegetal.

La manteca vegetal fue el control base de la experimentación debido a que posee una rica fuente de ácidos grasos (ÁG) saturados los cuales no se pueden oxidar fácilmente debido a la carencia de dobles ligaduras lo que las vuelve más estables a procesos térmicos. Es una grasa que inicialmente estaba conformada por un 60.9% de ÁG (ácidos grasos) saturados y un 39.04% de ÁG insaturados. Comparado con el perfil de ÁG de la USDA se tiene variaciones importantes en cuanto al contenido pero no se abordará con detalle debido a que la manteca vegetal se elabora a partir de la mezcla de aceites vegetales de soya, cacahuate y/o maíz que son hidrogenados, por lo cual la proporción de estos aceites para la elaboración de la manteca puede proporcionar un perfil variable en función de cada tipo de proceso.

Entre los principales ÁG de la manteca vegetal al inicio de las mediciones están: el ácido palmítico (C16) y el ácido esteárico (C18) que son ÁG saturados y conforman más del 50% de la composición, y el ácido oleico un AG monoinsaturado (C18:1) con un 34.23%.

Como se observa en el siguiente gráfico (figura 1) los EMAG de la manteca vegetal, la fracción de ÁG saturados tuvo pérdida durante las pruebas de oxidación aceleradas pasando de un 60.92% a un 57.93%,

dentro de este grupo las pérdidas más significativas fueron en el mirístico (C14) y el palmítico (C16). El palmitoleico (C16:1) de los insaturados, fue el único ÁG que presentó pérdidas en el periodo de evaluación.

De igual forma, se observa que la concentración de ÁG insaturados tuvo un incremento, pasando del 36.9% al 39.55%.

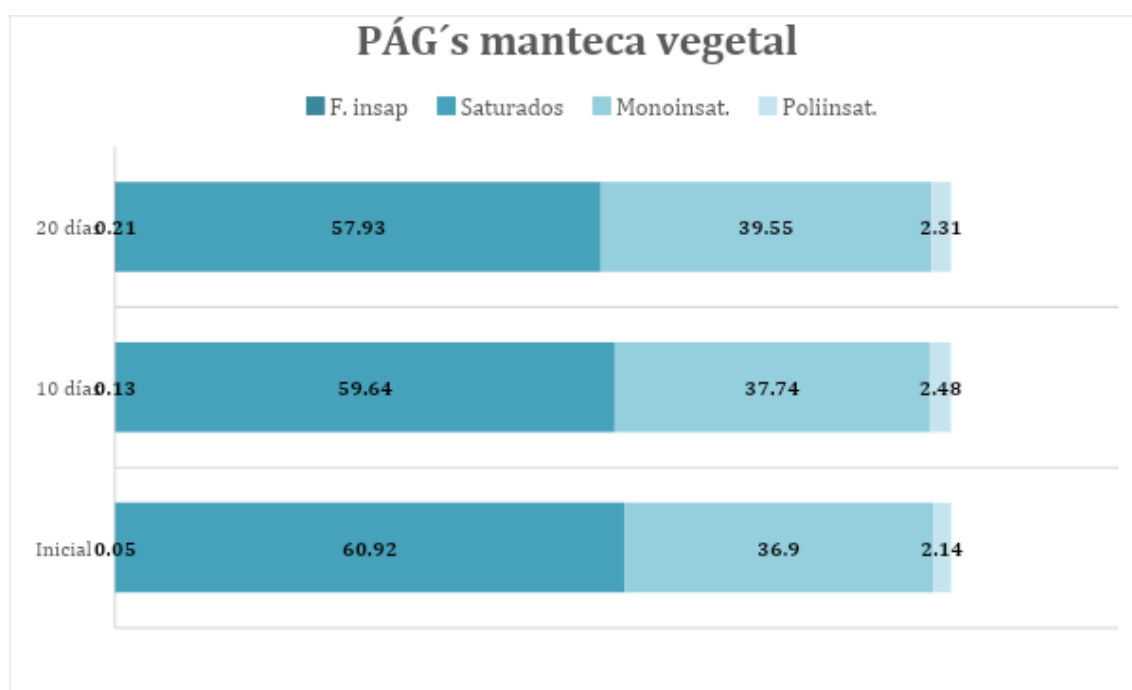


Figura 1. Variación del material insaponificable y ácidos grasos de la manteca vegetal durante el tiempo de tratamiento. PÁG o EMAG son la misma terminología.

El comportamiento de los EMAG de esta muestra se puede atribuir principalmente al posicionamiento estereoespecífico en los triglicéridos que promueve mayor pérdida de ÁG saturados que de insaturados.

3.2.2 EMAG del aceite de oliva.

Respecto al perfil del aceite oliva se tienen variaciones importantes pues tiene menor proporción de AG saturados comparados con el que reporta la USDA pero tiene mayor proporción en los insaturados respecto al mismo (véase el anexo de datos). El 7.16% corresponden a ÁG saturados, el 87.96% a insaturados y el 4.88% restante a la fracción insaponificable en la etapa inicial. Los ÁG insaturados como el oleico (C18:1), el linoleico (C18:2) y el eicosenoico (C20:1) son los principales constituyentes de los EMAG representando el 86.72% del total al inicio de las mediciones.

Dentro del grupo de los saturados se reportan pérdidas en todos los ÁG identificados a excepción del C17. Las pérdidas más destacadas fueron en el palmítico (C16), araquidónico (C20) y behénico (C22).

Por su parte, el grupo de los insaturados las pérdidas fueron en el oleico (C18:1), linolénico (C18:3) y eicosenoico (C20:1). Mientras que las variaciones en el resto de AG dentro de este grupo fueron poco apreciables.

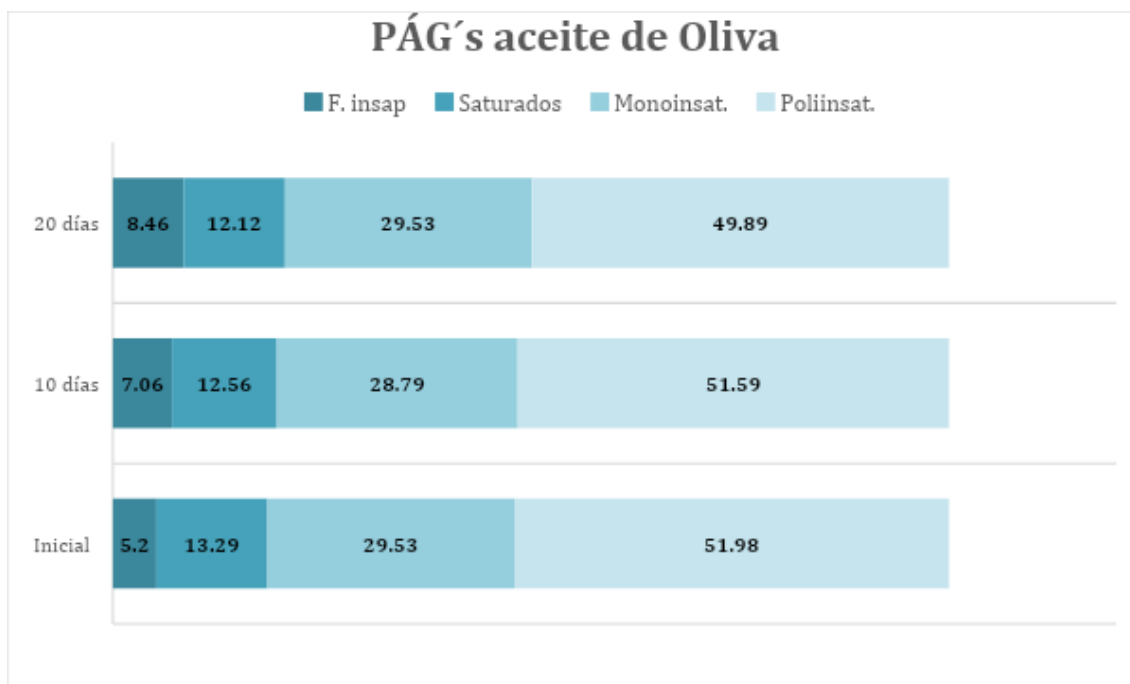


Figura 2. Variación del material insaponificable y de ácidos grasos del aceite de oliva durante el tiempo de tratamiento.

3.2.3 EMAG del aceite de canola.

El perfil del aceite de canola es el más apegado al reportado en la base de datos. Los ÁG's araquidónico (C20) y el eicosenoico (C20:1) no fueron identificados posiblemente debido al grado de oxidación del aceite o a la variedad de la materia prima utilizada para la producción del aceite.

En la figura 3 se muestran los resultados del aceite de canola. El 3.57% corresponden a la materia insaponificable, 5.99% de los ÁG son de tipo saturado y el 90.44% al tipo insaturado en el estado inicial del aceite. Los principales constituyentes de este aceite según el cromatograma son los ÁG oleico (C18:1), el linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3), que juntos representan el 90.1%.

La pérdida más significativa de ÁG saturados fue del palmítico que presentó una pérdida cerca del 21%, mientras que el esteárico (C18) y el behénico (C22) no presentaron una tendencia clara.

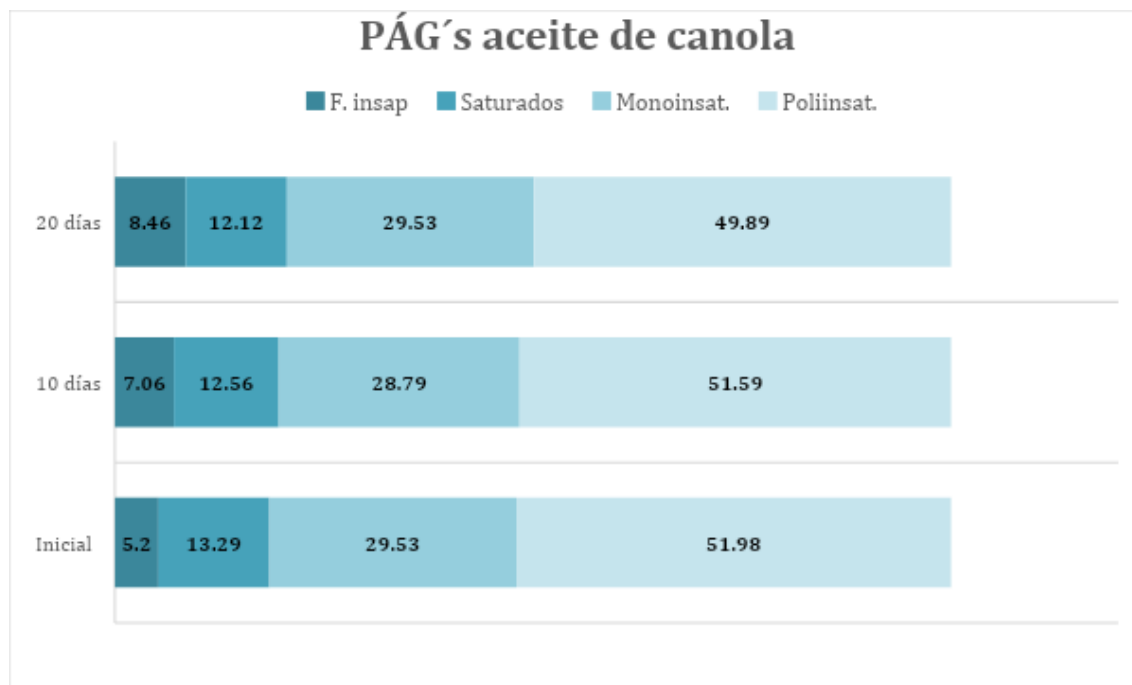


Figura 3. Variación del material insaponificable y de ácidos grasos del aceite de canola durante el tiempo de tratamiento.

En los AG insaturados se tuvo una pérdida general de mono y poliinsaturados, la más significativa fue la del eicosenoico (C20:1) que presentó una pérdida total (véase el anexo de datos).

3.2.4 EMAG del aceite de maíz.

El perfil es similar el reportado a la base de datos, hay variaciones en algunos ÁG pero pueden ser debido al deterioro parcial o la variedad de la materia prima en la elaboración del aceite (véase el anexo de datos).

La proporción de ÁG saturados es del 13.29% del perfil total, de los cuales el ácido palmítico (C16) y el ácido esteárico (C18) son los que mayor proporción tienen dentro de este grupo.

Los ÁG insaturados equivalen al 81.51% del perfil, siendo los más representativos el linoleico (C18:2) y el oleico (C18:1), que conformaron un poco más del 50% de la composición global. Este aceite es rico en ÁG di-insaturados en comparación con el de oliva y de canola que son más ricos en ÁG monoinsaturados. La fracción de material insaponificable al evaluar el estado inicial del aceite fue del 5.2%.

La pérdida significativa de ÁG's fue de saturados como el palmítico (C16) y esteárico (C18), mientras que, en el grupo de los insaturados la más importante fue en el linoleico (C18:2) (véase el anexo de datos).

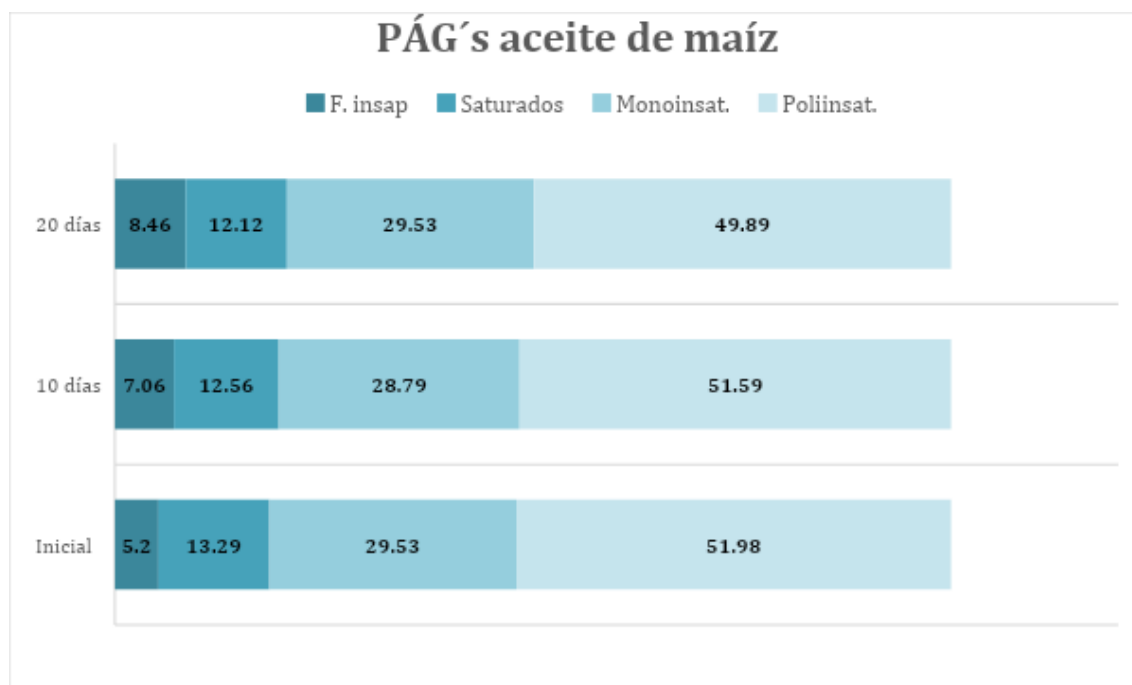


Figura 4. Variación del material insaponificable y de ácidos grasos del aceite de maíz durante el tiempo de tratamiento.

3.2.5 EMAG del aceite de linaza.

Al tiempo inicial, la composición del aceite estaba conformada por un 6% de material insaponificable, 9.77% de ÁG's saturados y 84.19% de insaturados.

El 49.2% es de ÁG linolénico (18:3) el cual posee 3 insaturaciones. Las pérdidas más importantes son de palmítico (C16) y esteárico (C18) que a su vez son los de mayor concentración en los saturados. En los insaturados se tuvo una pérdida general, que resalta más en el oleico (C18:1) y linolénico (C18:3). El ÁG C20:3 no se identificó por lo que se puede estimar que se oxidó con anterioridad a la evaluación en este estudio o a una variedad en la materia prima (véase el anexo de datos).

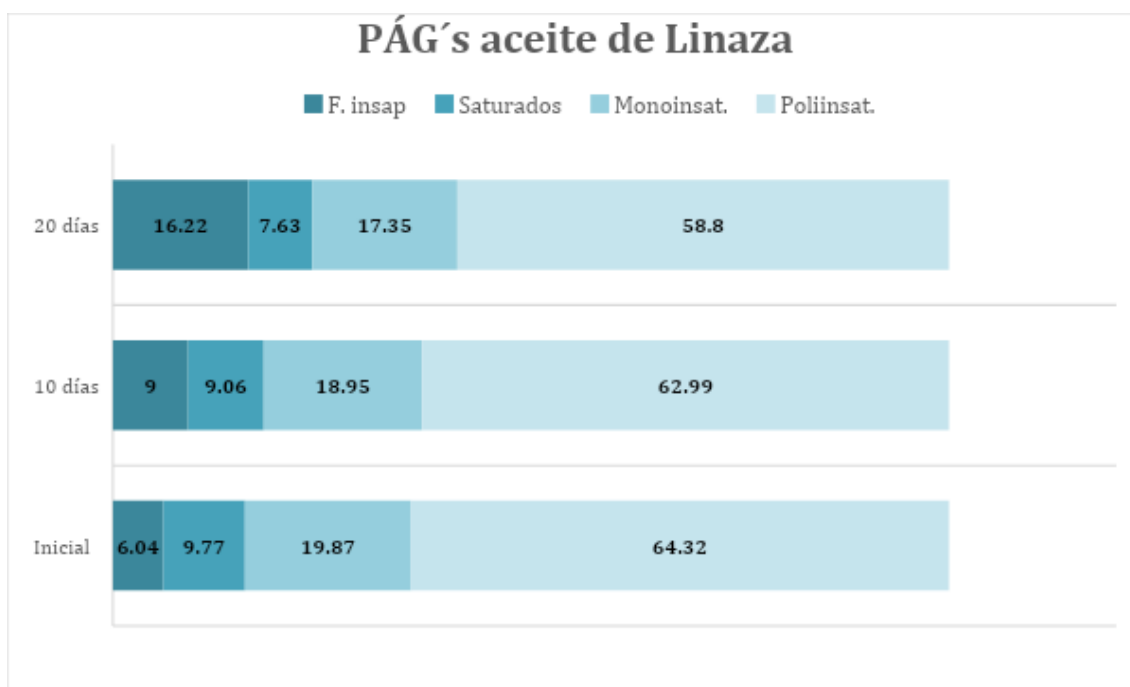


Figura 5. Variación del material insaponificable y de ácidos grasos del aceite de Linaza durante el tiempo de tratamiento.

3.3 Índice de acidez.

El índice de acidez (expresado como % ácido oleico) es superior para la mayoría de las muestras si lo comparamos con la NMX-F-808-SCFI-2018 que establece un 0.05% de acidez, la cual sólo es cumplida por la manteca vegetal, sin embargo, solo está estipulada para el momento de envasar.

Un estudio realizado ha reportado un porcentaje de ácidos grasos libres (AGL's) en veinte aceites frescos para fritura en un intervalo que va de 0.04 a 0.07 %, durante el proceso de fritura dicho porcentaje se eleva a un rango que va de un 0.24 a 3.99% y finalmente cuando el aceite se considera para desecho este rango es de 0.4 a 4.30% (Ghazani, 2014).

En todos los aceites del estudio se observó un aumento en los AGL's para cada etapa por lo que comparando con los resultados de esta investigación se concuerda que los AGL's o índice de acidez aumenta con respecto al tiempo y que los aceites poseen una susceptibilidad inicial alta a la oxidación por poseer un índice inicial considerable.

Como se observa a continuación en la figura 6, el índice de acidez se incrementó a lo largo del periodo de las pruebas aceleradas lo que es indicativo de que se están hidrolizando los triglicéridos, lo que provoca mayor susceptibilidad de los, ahora, ácidos grasos libres. El aumento de acidez se debe a la hidrólisis y oxidación de los ácidos grasos (Gomnaa, 2019).

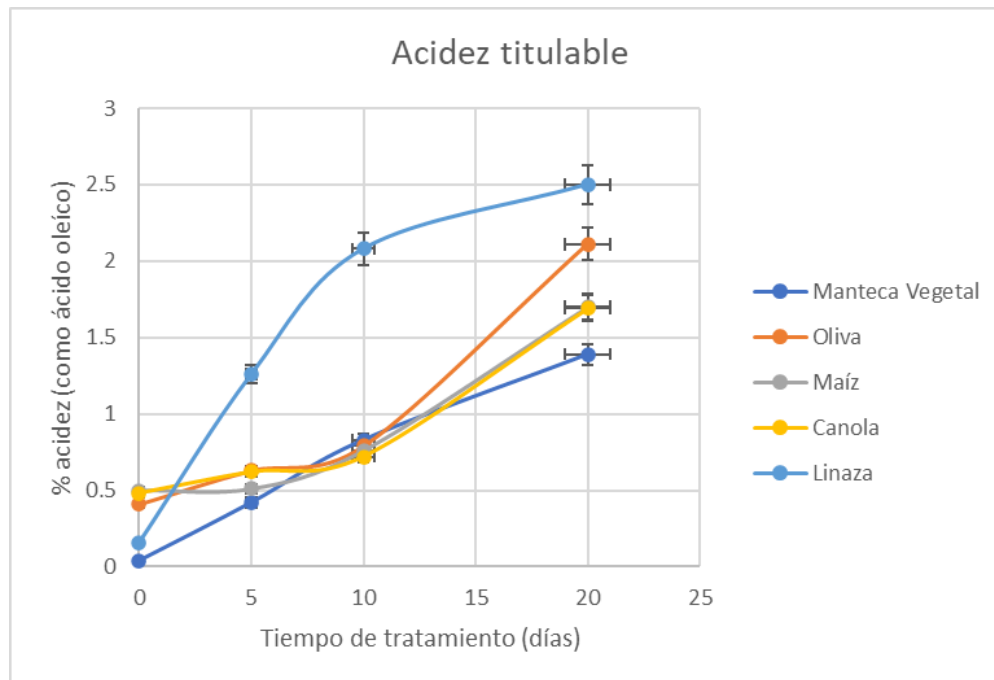


Figura 6. Evolución del porcentaje de acidez en función del tiempo de tratamiento.

El análisis de varianza (ANOVA) del índice de acidez indica que durante el tiempo de tratamiento y en las muestras hay diferencia significativa, por tanto, se recurrió a la prueba de Duncan para identificar cuáles fueron diferentes. La prueba indica que el índice de acidez tiene diferencia estadísticamente significativa de la muestra de linaza con respecto a la manteca vegetal y resto de los aceites, mientras que, no hay diferencia entre el índice de acidez de los aceites y la manteca.

3.4 Índice de peróxidos (IPO).

El índice de peróxidos (IPO) como se puede observar en figura 7 presentó, como era lo esperado, para todas las muestras un incremento en función del tiempo. Con respecto a la NMX-F-808-SCFI-2018, que

dicta un límite máximo de 1 meq/ kg de lípidos, se contrasta que la manteca vegetal nuevamente cumple con dicha especificación mientras que el resto de los aceites tienen un valor por arriba de la norma al tiempo cero o inicial, cabe recordar de igual forma que está indicado para la etapa de envasado.

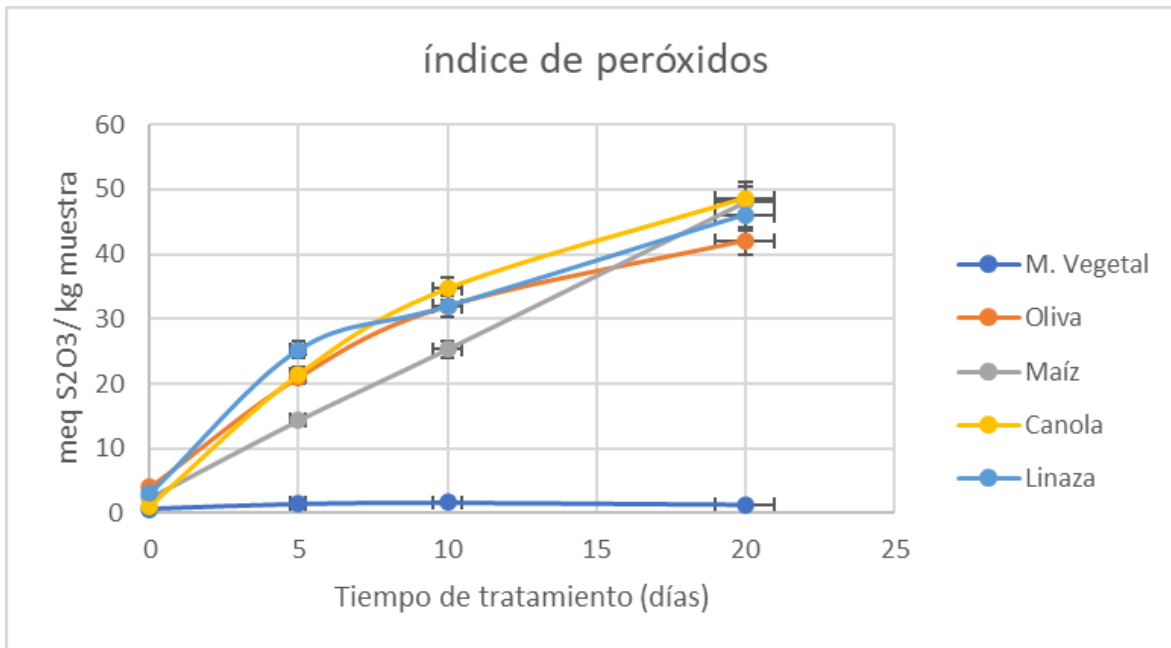


Figura 7. Evolución del índice de peróxidos en función del tiempo de tratamiento.

Sin embargo, un estudio donde evalúan la calidad de los aceites para procesos de freído reportó que uno de buena calidad o fresco debe poseer 2 meq/ kg, por lo que, la manteca vegetal y el aceite de canola poseen ese distintivo de frescura al inicio de la experimentación (Suleiman, 2006). De igual forma se concuerda con dicho estudio en el que aumento del IPO en la etapa de freído y desecho de los aceites tendencia que se apreció en esta investigación.

El índice de peróxidos es considerado muy empírico en cuanto a su exactitud y resultados (Fennema, 2009), debido a que la formación de hidroperóxidos aumenta hasta alcanzar una concentración máxima y posteriormente comienzan a degradarse por lo que su concentración entra en descenso.

Por tanto, esta técnica por sí sola no podría proporcionar mucha información respecto al estado oxidativo de las grasas y aceites debido a que no se sabe con claridad la tendencia de la concentración de hidroperóxidos. En la figura 8 se observa el comportamiento de los hidroperóxidos: comenzando por el periodo de inducción que es el tiempo en que tarda en formarse los primeros hidroperóxidos, seguida de la formación de estos hasta alcanzar una formación máxima en la cual se estabiliza, y finalmente la etapa en que la dicha concentración disminuye debido a la lisis de este.

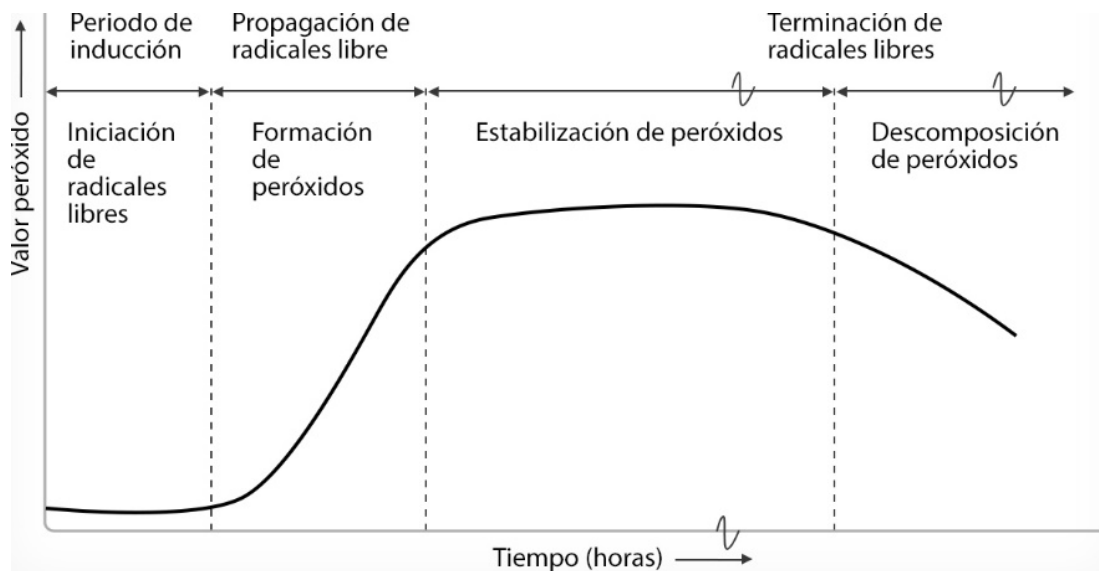


Figura 8. Evolución del índice de peróxidos (Finley, 2018)

Retomando el índice de peróxidos de las muestras, este se encuentra aún en etapas tempranas de formación de hidroperóxidos. La concentración se mantiene en aumento a lo largo del tiempo de tratamiento ya que la temperatura de las pruebas de oxidación aceleradas, de 45°C, no influyen de manera importante sobre la descomposición de los hidroperóxidos. En otros estudios se ha identificado que las condiciones de fritura, superiores a 150°C, los peróxidos comienzan a disminuir conforme pasa el tiempo debido a la lisis de este (Choe, 2007), que en otras palabras, quiere decir que hay una formación y lisis simultánea de hidroperóxidos.

El estadístico del índice de peróxidos también reflejó diferencias significativas en ambas variables. La prueba de Duncan indica que la concentración de peróxidos es diferentemente significativa de la manteca con los aceites vegetales, mientras que, no hay diferencia significativa entre los aceites vegetales.

3.5 Índice de Kreis.

De acuerdo con los resultados (figura 9), la manteca vegetal sigue mostrando una resistencia a la oxidación debido a que el parámetro aumentó pero de forma poco significativa.

En consulta con otros estudios, no podemos contrastar una concordancia que permita verificar una tendencia similar con estos resultados, debido a que la prueba de Kreis se la aborda de forma cualitativa, lo que solo se limita a identificar si hay rancidez en la muestra lipídica.

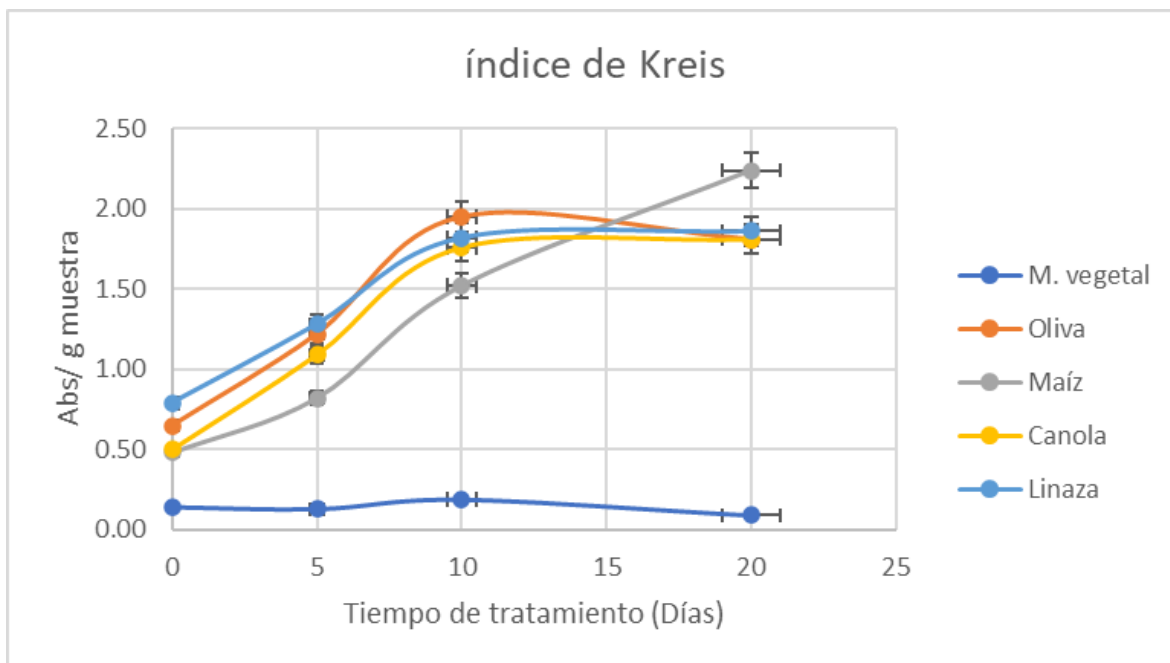


Figura 9. Evolución del índice de Kreis en función del tiempo de tratamiento.

El método cuantitativo no está limitado a identificar la presencia de rancidez, sino que a una mayor absorción por gramo de muestra permite dar una idea del aumento de compuestos de oxidación en la muestra.

Para este parámetro se esperaba que existiría una correlación con en el índice de peróxidos debido a que si la cinética de oxidación aumenta conforme lo hace el grado de insaturación, por ende, una mayor concentración de hidroperóxidos conlleve una mayor formación de carbonilos en un mismo periodo de evaluación.

Siguiendo este argumento se esperaba una formación de peróxidos y por ende una formación de compuestos carbonilos simultánea en el siguiente orden: manteca vegetal, oliva, canola, maíz y linaza pero para cada parámetro el IPO y el índice de Kreis fue distinto entre ellos y al

esperado. Por tanto, esto es indicio de que la formación de carbonilos se ve influenciado más allá del grado de insaturación.

A nivel estadístico, de nueva cuenta las variables de muestras y tiempo indican diferencias por lo que se prosiguió a la prueba de Duncan. Al igual que en el índice de peróxidos la diferencia significativa fue de la manteca vegetal con los aceites vegetales, mientras que, entre los aceites no hay diferencia significativa.

3.6 Índice de p-anisidina.

El índice de p-anisidina es una técnica que permite conocer la rancidez oxidativa en etapas más avanzadas, productos de oxidación de segunda generación dicarbonílicos insaturados como 2-alquenes y 2-4 dienales provenientes de la degradación de ÁG's poliinsaturados. El índice de p-anisidina es uno de los métodos más confiables para medir el estado de oxidación de los aceites en los procesos de fritura, debido a que se mide la concentración de compuestos carbonílicos insaturados los cuales todavía son susceptibles a seguir oxidándose (Fuentes, 2023)

Los resultados de esta investigación concuerdan con los datos reportados de otros estudios en los que se observa un aumento en el índice conforme los aceites llevan más tiempo en procesos térmicos como la fritura. En estos han establecido un límite que permite conocer la calidad de un aceite en los cuales un valor de p-anisidina de 0.1 a 2.8 se considera un aceite fresco. Por tanto, la mayoría de las muestras analizadas con excepción del aceite de linaza contaban con un grado de frescura aceptable al inicio de esta investigación. Los aceites del estudio que contaban con un valor superior a 6 de p-anisidina contaban con un grado de oxidación avanzado. (Ghazani, 2014).

Por lo anteriormente mencionado y como se observa a continuación en la figura 10, la manteca vegetal se conservó fresca durante los días de la experimentación ya que se alcanzó una concentración máxima cercana a los 2 puntos. Por su lado, el aceite de maíz mantuvo mayor estabilidad a la oxidación alcanzando solo un nivel intermedio, comportamiento que no se esperaba debido que posee una mayor concentración de ácido linoleico (C18:2). Por otra parte, los aceites de oliva y canola alcanzaron una oxidación avanzada a los 10 días de medición, mientras que, el aceite de linaza inició con una oxidación intermedia y superó el límite definido desde la segunda etapa de medición.

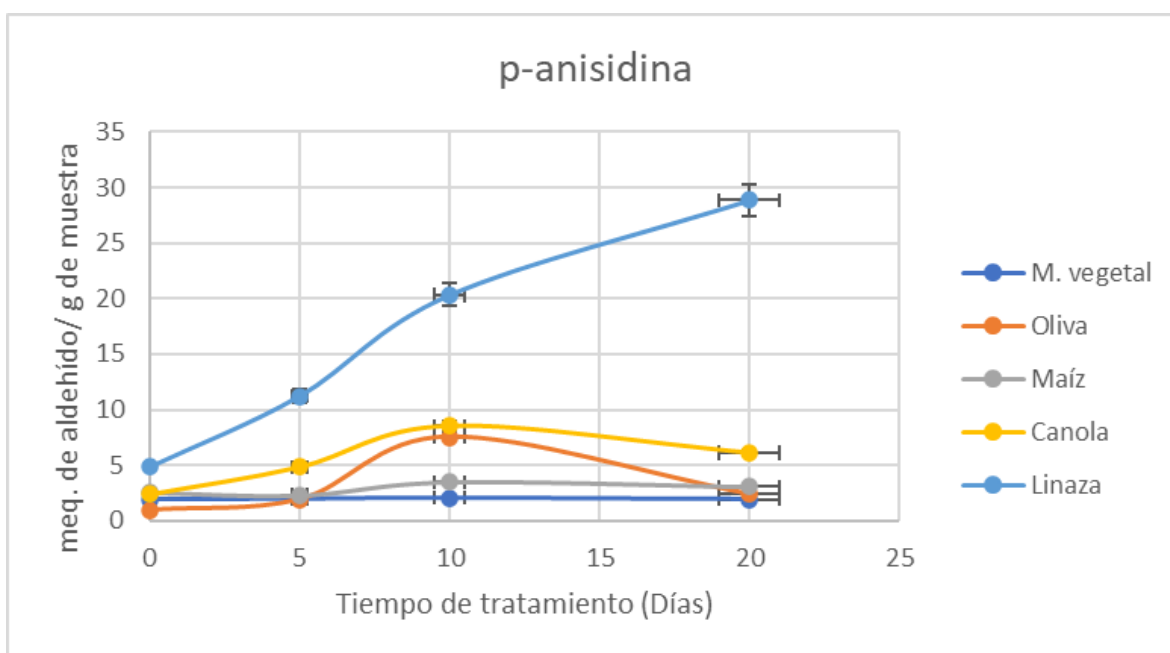


Figura 10. Evolución del índice de p-anisidina en función del tiempo de tratamiento.

En el aceite de linaza hay una oxidación mayoritaria de ÁG linolénico (18:3) y linoleico (18:2) que al romperse el hidroperóxido quedan residuos de 2 alquenal, por lo cual el valor es el más elevado. Situación similar ocurre con el aceite de canola que tiene una pérdida considerable

de linolénico (18:3) pero en menor grado que el aceite de linaza que se observa con un valor de p-anisidina más bajo.

En el caso del aceite de oliva el parámetro tiene una proyección entre los días 5 y 10 de la oxidación; lo que permite estimar que primero se tenían la oxidación de ÁG monoinsaturados, el cual no es capaz de producir el 2 alquenal pero para el periodo de entre los 5 a 10 días se tuvo mayor oxidación de ÁG diinsaturado que si es capaz de formar carbonilos insaturados, lo que conlleva a un incremento en el parámetro. El anterior análisis se puede contrastar con el PÁG del aceite de oliva en el cual tenemos pérdidas de ácido linolénico (C18:3) de los 10 a los 20 días (véase el anexo de datos).

El análisis de varianza de p-anisidina indica que hay diferencia entre las muestras pero no entre el tiempo de tratamiento, lo que se puede estimar de este parámetro es que refleja mejores resultados en periodos más prolongados al menos a las condiciones experimentales de esta investigación. El aceite de linaza mostró diferencia con el resto de los aceites y la manteca vegetal, mientras que, no hubo diferencias entre si del resto de las muestras.

3.7 Índice de ácido tiobarbitúrico (TBA).

El índice de TBA es otra de las técnicas ampliamente utilizadas para identificar el grado de rancidez de un aceite, este permite cuantificar los compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas), siendo el malonaldehído el componente mayoritario (Fuentes, 2023).

La molécula de malonaldehído es resultado de la segunda y/o tercera oxidación sucesiva de los lípidos, principalmente de los ω -3 y ω -6 como lo son los ácidos linoleico (18:2) y linolénico (18:3).

De acuerdo al fundamento de la técnica, el comportamiento de este parámetro no fue acorde a lo esperado en el cual se esperaba que el deterioro fuera mayor para las muestras de aceite de maíz y de linaza pero tan solo se cumplió para el aceite de linaza donde se tuvo mayor concentración de malonaldehído. La razón es que estos aceites poseen mayores concentraciones de linoleico y linolénico que pueden oxidarse para producir malonaldehído. El porcentaje conjunto de estos ÁG son del 64.32 y del 51.98 para los aceites de linaza y maíz, respectivamente.

Sin embargo, hubo un deterioro similar de ÁG polinsaturados en los aceites de canola y maíz que tienen una diferencia clara en cuanto a la proporción de estos ÁG. El orden de pérdida de ácido linolénico (18:3) esperado era: linaza, maíz, canola y oliva

Respecto a las mediciones realizadas a los 10 y 20 días, se observa en la figura 11 que en las muestras de aceite de linaza y canola decreció la concentración de malonaldehído y para el resto de las muestras el aumento en el parámetro fue menor a como lo hizo en las mediciones anteriores.

En comparación con otras investigaciones se ha identificado que las concentraciones de malonaldehído aumentan en etapas iniciales y posteriormente las concentraciones crecen a un ritmo menos acelerado para finalmente decrecer (Balerazo, 1998). Este comportamiento se identificó en lípidos de pollo y cerdo a condiciones de almacenamiento de -19°C en la cual se estimó que la disminución era debido a la cinética de descomposición de los hidroperóxidos y la oxidación del resto de los tejidos lipídicos de las muestras de una forma heterogénea.

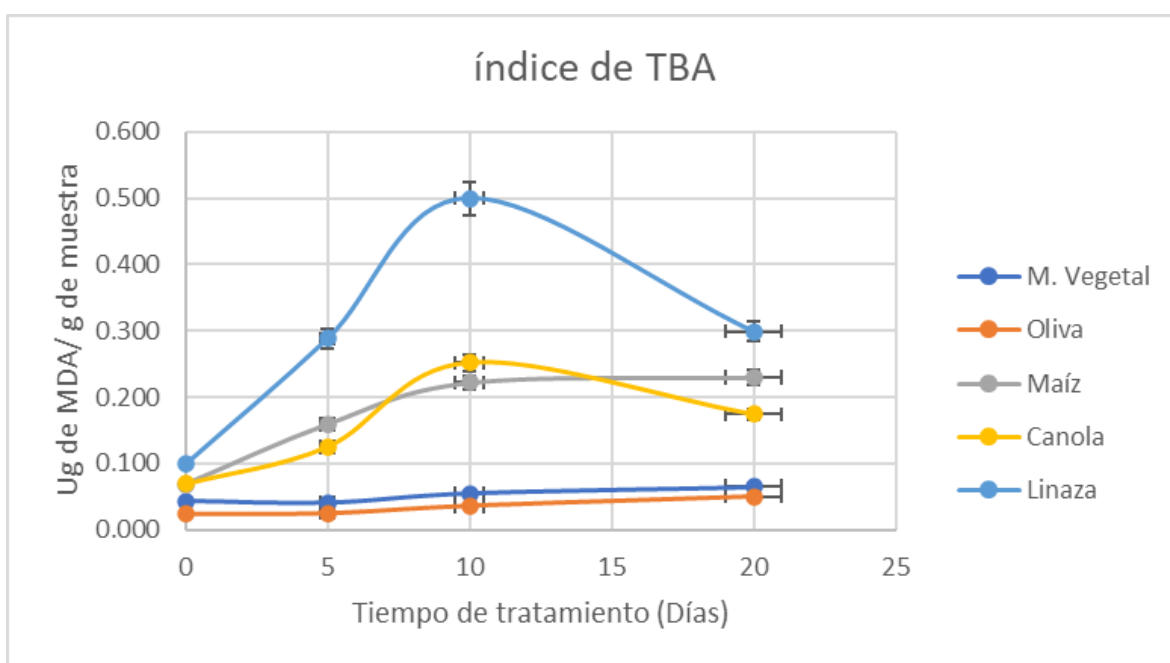


Figura 11. Evolución del índice de TBA en función del tiempo de tratamiento.

En investigaciones más recientes se ha identificado que el malonaldehído es capaz de promover la auto condensación aldólica a una temperatura óptima de 40°C en la que la concentración se perdió en un intervalo alrededor del 1.5 al 68% por la vía mencionada (Vandemoortele, 2021). Recordando que la temperatura de estudio fue a 45°C se puede estimar que la pérdida de malonaldehído por auto

condensación haya ocurrido en las últimas etapas de medición y al intentar medirlo con el reactivo de TBA no se identificara.

En el estadístico del índice de TBA, las variables de muestras y tiempo indican diferencia significativa. Se observa en la prueba de rangos múltiples que el aceite de linaza tiene diferencia significativa con el resto de las muestras, lo cual es parte del comportamiento acorde a lo esperado debido a su composición. La manteca vegetal y el aceite de oliva no presentan diferencia entre ellos pero si tiene diferencia con respecto a los aceites de canola y de maíz; y los aceites de maíz y de canola no tienen diferencia entre ellos.

Discusión

La investigación se puede subdividir en 3 etapas clave: la primera de ellas es la pre-oxidación donde el parámetro de acidez ayudó a inferir el posible potencial oxidativo de las muestras debido a los ácidos grasos libres (AGL's). La segunda es la autooxidación; primeramente, la etapa de iniciación donde los hidroperóxidos dan idea que tanto oxígeno está unido a los AGL's y la etapa de terminación donde los índices de Kreis, TBA y p-anisidina evaluaron los productos de oxidación avanzados.

Analizando las técnicas, el índice de acidez proporcionó información de que tantos AGL's hay en el medio, esto permite tener una aproximación del posible potencial oxidativo que tendrá la matriz lipídica pues los AGL's están más expuestos a interaccionar con el O₂ del medio, sin embargo, el desconocimiento de que ÁG se tratan es una de las limitantes. Como se observó en los resultados, la manteca vegetal obtuvo un nivel considerable de AGL's pero eso no influyó que tuviera mayor respuesta a los parámetros posteriores, por el contrario los valores fueron de los más bajos en todo el periodo de prueba. Por tanto, la acidez no es una prueba que se está influida por el grado de insaturación de los ÁG, no hubo una tendencia que lo permita aseverar.

En continuación, en la etapa de autooxidación el índice de peróxidos (IPO) proporciona información de cuántas especies reactivas de oxígeno (ROS) se han formado. Con base a los datos, se puede inferir que con esta técnica se puede diferenciar el tipo de ÁG en el medio que han reaccionado con el oxígeno.

La manteca vegetal empleada está constituida mayoritariamente por ÁG saturados (60% aprox.) y de acuerdo al PAG se perdió este tipo de constituyentes. La baja capacidad de los AG saturados de formar

hidroperóxidos en comparación con los AG insaturados dificultaron la formación de ROS por lo cual el IPO de la manteca vegetal se mantuviera bajo equiparado con los aceites vegetales.

Los aceites vegetales por su lado, tuvieron un aumento constante en la formación de ROS pero estadísticamente no hubo diferencia significativa por tanto se puede que el IPO no se ve influido por el grado de insaturación de los lípidos pues la reactividad se lleva estequiométricamente 1:1 pero es un parámetro que proporcionó información del avance del estado oxidativo de cada aceite.

Prosiguiendo con la autooxidación, en la etapa de terminación las técnicas fueron de importancia debido a que al ser más específicas proporcionaron mayor información respecto al tipo de ÁG que se estaban oxidando.

Comenzando por el índice de Kreis que mide los carbonilos (aldehídos) provenientes de las distintas etapas de oxidación. Únicamente se encontró diferencia significativa entre la manteca respecto a los aceites vegetales. A pesar de que se cuantificó los carbonilos mediante la absorción por cada gramo de grasa está a nivel estadístico no se ve influenciada por el grado de insaturación y la técnica solo se vio reducida a indicar si hubo o no rancidez oxidativa para cada tipo de aceite, la cual fue afirmativa para todas las muestras.

Analizando el PAG de los aceites evaluados, la pérdida de ÁG insaturados coteja con los índices de Kreis para la manteca vegetal y los aceites de oliva, canola y linaza. El porcentaje de pérdida de ÁG es prácticamente proporcional a la absorbancia por gramo de muestra, es decir, en los matrices lipídicas anteriormente la absorbancia fue cada

vez mayor en cuanto se perdió más ÁG. Únicamente el aceite de maíz tiene poca congruencia en la medición al día 20, pues reflejo mayor absorbancia a pesar de que al cotejar con el EMAG en esa etapa no hay coherencia con la disminución de ÁG que respalden ese incremento proyectado, es por tanto, que dicha lectura pudo ejecutarse de manera errónea.

En lo que respecta al índice de p-anisidina y al índice de Ácido Tiobarbitúrico (TBA), es de los índices que mayor relación tienen con respecto a los PAG de las grasas y aceites. Es de mencionar que ambas técnicas tienen como blancos identificar dicarbonilos provenientes de la segunda y tercera oxidación, que se diferencian por la presencia de insaturaciones. La P-anisidina identifica alquenes y el TBA malonaldehído

El índice de P-anisidina tuvo mejor relación entre las mediciones y los ÁG perdidos en el PAG. El aumento en la absorbancia se puede contrastar claramente con la pérdida del AG linolénico (18:3) y linoleico (18:2) los cuales promueven la formación de compuestos dicarbonílicos insaturados. La única excepción es con el aceite de maíz el cual no poseía un nivel de linolénico comparado con el teórico y en el índice de p-anisidina obtuvo una absorbancia mayor que el aceite de oliva, que experimentalmente sí presentó mayor pérdida de linolénico.

Respecto a los resultados del aceite de maíz son múltiples las causas que influyeron en la medición, por mencionar algunas: es que el ácido linolénico se haya oxidado previamente y únicamente se identificará una

cantidad residual lo que es indicativo del porque mayor respuesta en el índice y porqué menor cantidad del ÁG que el reportado en el teórico.

Otra causa tiene que ver con la oxidación en determinadas posiciones, como vimos en la tabla 1 de los antecedentes, tanto el linoleico y el linolénico tienen la capacidad de formar compuestos dicarbonílicos insaturados por lo que la oxidación de ÁG linoleico en el aceite de maíz puede que tenga más concordancia del porqué hubo una respuesta significativa a pesar de no haber perdido una cantidad considerable de ÁG linolénico.

Respecto al índice de TBA ocurre la misma situación que con el índice de p-anisidina. La oxidación de los ÁG con 2 y 3 insaturaciones pueden estar produciendo dicarbonilos no insaturados como el malonaldehído o dicarbonilos insaturados como los alquenaes. Por tanto, podría inferirse que ambas técnicas podrían complementarse para detallar el estado oxidativo de los lípidos.

Revisando más a detalle los PAG de los aceites se encuentra una correlación mayor con ambas pruebas. La pérdida global de ÁG poliinsaturados se apega más al comportamiento esperado para ambos parámetros: oliva < maíz < canola < linaza. En este orden hay mejor concordancia porque el aceite de oliva no posee cantidades significativas de ÁG poliinsaturados y si bien hubo una pérdida de estos fueron las de menor grado. En lo que respecta a los aceites de maíz y canola, ambos tuvieron pérdidas de poliinsaturados que fueron más evidentes en el de canola pero se puede aseverar que la oxidación de los ÁG poliinsaturados en el aceite de maíz se fueron a producir malonaldehído

mientras que el aceite de canola a la producción de dicarbonilos insaturados, hecho por el cual la respuesta fuera mayor en TBA para el aceite de maíz y p-anisidina en el aceite de canola.

El aceite de linaza tuvo una pérdida global de ÁG poliinsaturados de mayor grado que el resto de aceites juntos. En ambos parámetros fue quien reportó valores de absorbancia muy superiores lo que puede reforzar por qué hay producción de compuestos dicarbonílicos insaturados y no insaturados.

Finalmente, es de importancia mencionar que la manteca vegetal por su estado sólido a temperatura ambiente y a la temperatura de las pruebas de oxidación aceleradas (45°C) tuvo dificultad para solubilizarse completamente en los solventes empleados de TBA y p-anisidina por lo cual, al realizar las lecturas en el espectrofotómetro, en la celda se observaron trazas de materia lipídica en estado sólido.

Este aspecto sólido de la manteca vegetal puede explicar porque obtuvo un menor nivel de oxidación lipídica que los aceites vegetales ya que la permeabilidad/presión de oxígeno fue menor, además, de considerar la composición química de la muestra. Los estudios de sistemas modelo han revelado que la tasa de autooxidación se ve afectada por la composición de ácidos grasos, el grado de insaturación, la presencia y actividad de pro y antioxidantes, la presión parcial de oxígeno, la naturaleza de la superficie expuesta a oxígeno y las condiciones de almacenamiento (temperatura, exposición a la luz, contenido de humedad, etc.) de los alimentos que contienen grasa/aceite. (Belitz, 2009).

Conclusiones.

- Los parámetros que proporcionan mejor información del estado de oxidación de un aceite vegetal son el índice de p-anisidina y el índice de TBA al realizar mediciones de la última etapa de la rancidez oxidativa.
- Estadísticamente las pruebas que brindaron información respecto a las variables de tiempo y tipo de muestra fueron el índice p-anisidina y el índice de TBA a las condiciones de 45°C durante el período de evaluación.
- Evaluar el deterioro de lípidos con un mayor número de técnicas no solo permite identificar el grado de oxidación, sino que también permitiría tener un panorama más amplio para estimar la vida útil.
- La norma NMX-F-808-SCFI-2018 posee parámetros válidos para la evaluación de calidad sin embargo con los resultados de esta investigación se recomienda ajustar los límites del índice de acidez y de peróxidos a valores según la naturaleza química del aceite, es decir, parámetros para aceites constituidos en gran proporción por ÁG monoinsaturados y otro para ÁG poliinsaturados.
- De acuerdo con los resultados, se recomienda agregar a las especificaciones fisicoquímicas de la norma límites que contemplen el índice de TBA y el índice de p-anisidina que son parámetros químicos más implicados en la calidad del producto ya que impactarían en los atributos físicos y sensoriales, así como, seguir implementando las otras pruebas indicadas en la misma norma.

Perspectivas.

En la presente investigación se caracterizó el deterioro de los lípidos en forma cuantitativa porque se revisó el comportamiento de los parámetros con respecto al perfil de ácidos grasos de las matrices lipídicas empleadas.

Sin embargo, el proyecto contiene oportunidades de investigación que pueden llevarse a cabo. El proyecto se vio limitado por el tiempo de experimentación que permitieran abordar una metodología amplia.

Entre las oportunidades de experimentación están en ampliar el periodo de medición que permitan seguir observando el comportamiento del perfil de ácidos grasos y compararlo con los parámetros, también, en utilizar diferentes temperaturas en las pruebas de oxidación aceleradas que en algún momento permitan establecer una cinética de oxidación más precisa y alineada a la composición química de los aceites vegetales.

Anexo de datos.

Perfil de Esteres Metílicos de Ácidos Grasos de cada muestra (EMAG).

- **Tabla 1.** Manteca Vegetal.

EMAG	USDA (g)	T0 (g)	T3 (g)	T4 (g)	Pérdida (g)
C14	0.167	3.25	2.71	2.43	0.82
C16	12.5	29.11	28.06	27.28	1.83
C17	0.095	1.58	1.56	1.37	0.21
C18	11.4	26.77	27.11	26.62	0.15
C20	0.428	0.18	0.17	0.19	-0.01
C22	0.367	0.03	0.03	0.04	-0.01
C16:1	0.021	2.04	1.96	1.7	0.34
C17:1	NR	0.62	0.609	0.60	0.02
C18:1	41.1	34.24	36.77	37.22	-2.98
C18:2	26.2	1.97	2.08	2.13	-0.16
C18:3	1.88	0.1	0.25	0.1	0.0

***NR**= No reportado. **T0**= al inicio **T3**, **T4**= a los 10 y 20 días, respectivamente.

- **Tabla 2.** Aceite de Oliva.

EMAG	USDA (g)	T0 (g)	T3 (g)	T4 (g)	Pérdida (g)
C16	12.1	4.39	3.77	3.46	0.93
C17	0.081	0.03	0.03	0.03	0.00
C18	2.59	1.8	1.74	1.68	0.12
C20	0.41	0.55	0.52	0.26	0.29
C22	0.188	0.39	0.46	0.19	0.20
C16:1	1.03	0.14	0.18	0.21	-0.06
C18:1	67.8	59.94	58.38	56.79	3.15
C20:1	0.276	7.36	6.63	6.66	0.70
C18:2	87.4	19.42	19.72	19.53	-0.11
C18:3	0.65	1.1	0.95	0.84	0.26

***NR**= No reportado. **T0**= al inicio **T3**, **T4**= a los 10 y 20 días, respectivamente.

- **Tabla 3.** Aceite de Canola.

EMAG	USDA (g)	T0 (g)	T3 (g)	T4 (g)	Pérdida (g)
C16	3.86	4.2	3.84	3.32	0.88
C18	1.366	1.57	1.58	1.61	-0.04
C20	0.537	0	0	0	0
C22	0.27	0.22	0.28	0.32	-0.1
C24	0.15	0	0	0	0
C16:1	0.205	0.21	0.20	0.16	0.05
C18:1	60.3	61	60.98	60.22	0.76
C20:1	1.89	0.13	0.09	0	0.13
C18:2	17.8	20.35	18.97	18.39	1.96
C18:3	7.45	8.77	7.74	7.38	1.39

***NR**= No reportado. **T0**= al inicio **T3**, **T4**= a los 10 y 20 días, respectivamente.

- **Tabla 4.** Aceite de Maíz.

EMAG	USDA (g)	T0 (g)	T3 (g)	T4 (g)	Pérdida (g)
C16	11.1	10.96	10.34	9.99	0.97
C18	1.58	1.7	1.63	1.59	0.11
C20	0.35	0.36	0.33	0.35	0.01
C22	0.112	0.12	0.12	0.01	0.02
C24	0.154	0.15	0.14	0.09	0.06
C16:1	0.091	0.05	0.03	0.07	-0.02
C18:1	27.2	28.66	28.63	28.74	-0.08
C20:1	0.365	0.82	0.73	0.72	0.1
C18:2	51.9	51.8	51.42	49.71	2.09
C18:3	1.04	0.18	0.17	0.18	0

***NR**= No reportado. **T0**= al inicio **T3**, **T4**= a los 10 y 20 días, respectivamente.

- **Tabla 6.** Aceite de Linaza.

EMAG	USDA (g)	T0 (g)	T3 (g)	T4 (g)	Pérdida (g)
C16	5.11	5.65	5.11	4.29	1.36
C18	3.37	4	3.81	3.23	0.77
C20	0.131	0	0	0	0
C22	0.113	0.12	0.12	0.11	0.01
C18:1	18.3	19.84	19.84	18.95	17.35
C18:2	14.3	15.12	15	14.27	0.85
C18:3	53.4	49.2	47.99	44.53	4.67

***NR**= No reportado. **T0**= al inicio **T3**, **T4**= a los 10 y 20 días, respectivamente.

Análisis de varianza (ANOVA) y pruebas *a posteriori*.

- Índice de acidez.

Tabla 7. Variación del índice de acidez en función del tiempo.

Muestra Aceite/ grasa	Acidez (% de ácido oleico)			
	T. inicial	5 días 45°C	10 días 45°C	20 días 45°C
M. vegetal	0.04	0.42	0.83	1.39
Oliva	0.41	0.63	0.79	2.11
Canola	0.48	0.62	0.72	1.69
Maíz	0.5	0.51	0.76	1.7
Linaza	0.16	1.26	2.08	2.5

Tabla 7.1. Análisis de varianza (ANOVA) del índice de acidez.

Fuente	SC	GL	CM	FC	α	Ft	Decisión
Muestra	1.56	4	0.39	4.01	0.05	3.26	Fc>ft Ho se rechaza. Existe diferencia significativa entre las muestras.
Tiempo	6.67	3	2.22	22.8		3.41	
Error	1.16	12	0.097				
Total	9.39	19					

Tabla 7.2. Prueba de Duncan.

M. Vegetal	Maíz	Canola	Oliva	Linaza
0.67	0.868	0.878	0.985	1.5

$$s_y = \sqrt{\frac{MCE}{n}} = \sqrt{\frac{0.097}{4}} = 0.1557$$

Tabla 7.3. Rangos significantes.

$\alpha = 0.05$; $K = 2, 3 \dots 5$; $GLE = 12$

Rango	R tablas (α , k , GLE)	Rango múltiple ($R_t \times S_y$)
R2	3.08	0.4796
R3	3.23	0.5029
R4	3.31	0.5154
R5	3.37	0.5247

	MV	M	C	O	L
MV		0.20	0.21	0.32	0.83
M			0.01	0.117	0.63
C				0.107	0.62
O					0.52
L					

- **Índice de peróxidos (IPO).**

Tabla 8. Variación del índice de peróxidos en función del tiempo.

Muestra	(meq. de O₂/ kg muestra)			
	T. inicial	5 días 45°C	10 días 45°C	20 días 45°C
M. vegetal	0.6	1.47	1.66	1.33
Oliva	4.07	21	31.93	42.01
Canola	1.13	21.4	34.67	48.66
Maíz	2.4	14.35	25.34	48
Linaza	3.06	25.2	31.92	46.01

Tabla 8.1. Análisis de varianza (ANOVA) de índice de peróxidos.

Fuente	SC	GL	CM	FC	α	Ft	Decisión
Muestra	1856.53	4	464.13	6.39	0.05	3.26	F _c >f _t Ho se rechaza, existe diferencia significativa entre las muestras.
Tiempo	3237.81	3	1079.27	14.86		3.41	
Error	871.36	12	72.61				
Total	5965.70	19					

TABLA 8.2 Análisis a *posteriori* - prueba Duncan

M. Vegetal	Maíz	Oliva	Canola	Linaza
1.27	22.52	24.75	26.47	26.55

$$S_y = \sqrt{\frac{MCE}{n}} = \sqrt{\frac{72.61}{4}} = 4.26$$

Tabla 8.3. Rangos significantes de índice de peróxidos

- $\alpha = 0.05$; $K = 2, 3 \dots 5$; $GLE = 12$

Rango	R tablas (α, k, GLE)	Rango múltiple ($R_t \times S_y$)
R2	3.08	13.1208
R3	3.23	13.7598
R4	3.31	14.1006
R5	3.37	14.3562

	MV	M	O	C	L
MV		21.25	23.48	25.20	25.28
M			2.23	3.95	4.03
O				1.72	1.80
C					0.08
L					

- **Índice de Kreis.**

Tabla 9. Variación del índice de kreis en función del tiempo.

Muestra	(Absorbancia a 540 nm/ g grasa)			
	T. inicial	5 días 45°C	10 días 45°C	20 días 45°C
M. vegetal	0.13	0.14	0.19	0.09
Oliva	0.65	1.22	1.95	1.81
Canola	0.5	1.09	1.76	1.81
Maíz	0.48	0.82	1.52	2.24
Linaza	0.79	1.28	1.82	1.86

Tabla 9.2. Análisis de varianza (ANOVA) del índice de kreis.

Fuente	SC	GL	CM	FC	α	Ft	Decisión
Muestra	4.79	4	1.20			3.26	Fc>ft Ho se rechaza. Existe diferencia significativa entre las muestras.
Tiempo	3.59	3	1.20	12	0.05	3.41	
Error	1.23	12	0.10				
Total	9.61	19					

Análisis a *posteriori* prueba Duncan

M. Vegetal	Maíz	Canola	Oliva	Linaza
0.14	1.27	1.29	1.41	1.44

$$S_y = \sqrt{\frac{MCE}{n}} = \sqrt{\frac{0.10}{4}} = 0.1581$$

Tabla 9.3. Rangos significantes del índice de kreis.

$\alpha = 0.05$; $K = 2, 3..5$; $GLE = 12$

Rango	R tablas (α , k, GLE)	Rango múltiple ($R_t \times S_y$)
R2	3.08	0.4869
R3	3.23	0.5107
R4	3.31	0.5233
R5	3.37	0.5328

	MV	M	C	O	L
MV		1.13	1.15	1.27	1.30
M			0.02	0.14	0.17
C				0.12	0.15
O					0.03
L					

- **Índice de p-anisidina.**

Tabla 10. Variación del índice de P-anisidina en función del tiempo.

Muestra	(abs aldehído insaturado/ g muestra)			
	T. inicial	5 días 45°C	10 días 45°C	20 días 45°C
M. vegetal	1.92	1.98	2.06	1.95
Oliva	0.98	1.31	1.55	2.4
Canola	2.38	4.83	8.52	6.12
Maíz	2.57	2.30	3.48	3.07
Linaza	4.83	11.23	20.34	28.89

Tabla 10.2. Análisis de varianza (ANOVA) del índice de p-anisidina.

Fuente	SC	GL	CM	FC	α	Ft	Decisión
Muestra	607.85	4	151.96	7.46	0.05	3.26	Fc > ft Ho se rechaza, existe diferencia significativa entre las muestras.
Tiempo	109.26	3	36.42	1.79		3.41	
Error	244.46	12	20.37				
Total	961.57	19					

Análisis a *posteriori*- prueba Duncan

Oliva	M. Vegetal	Maíz	Canola	Linaza
1.56	1.98	2.86	5.46	16.32

$$S_y = \sqrt{\frac{MCE}{n}} = \sqrt{\frac{19.22}{4}} = 2.26$$

Tabla 10.3. Rangos significantes del índice de p-anisidina.

$\alpha = 0.05$; $K = 2, 3 \dots 5$; $GLE = 12$

Rango	R tablas (α , k, GLE)	Rango múltiple ($R_t \times S_y$)
R2	3.08	6.9608
R3	3.23	7.2998
R4	3.31	7.4806
R5	3.37	7.6162

	O	MV	M	C	L
O		0.42	1.30	3.90	14.76
MV			0.88	3.48	14.34
M				2.60	13.46
C					10.86
L					

- **Índice de TBA.**

Tabla 11. Variación del índice de TBA en función del tiempo.

Muestra Aceite/ grasa	µg de MDA/ g muestra.			
	T. inicial	5 días 45°C	10 días 45°C	20 días 45°C
M. vegetal	0.043	0.040	0.055	0.065
Oliva	0.024	0.025	0.036	0.050
Canola	0.069	0.124	0.252	0.174
Maíz	0.068	0.159	0.222	0.230
Linaza	0.099	0.288	0.500	0.299

Tabla 11.2. Análisis de varianza (ANOVA) del índice de p-anisidina.

Fuente	SC	GL	CM	FC	α	Ft	Decisión
Muestra	0.18	4	0.044	9.22	0.05	3.26	Fc>ft Ho se rechaza, existe diferencia significativa entre las muestras.
Tiempo	0.06	3	0.2	4.15		3.41	
Error	0.06	12	0.005				
Total	0.30	19					

Análisis a *posteriori*- prueba Duncan

Oliva	M. Vegetal	Canola	Maíz	Linaza
0.13	0.2	0.62	0.68	1.19

$$s_y = \sqrt{\frac{MCE}{n}} = \sqrt{\frac{0.005}{4}} = 0.0354$$

Tablas 10.3. Rangos significantes del índice de TBA.

$\alpha = 0.05$; $K = 2, 3..5$; $GLE = 12$

Rango	R tablas (α , k, GLE)	Rango múltiple ($R_t \times S_y$)
R2	3.08	0.1090
R3	3.23	0.1143
R4	3.31	0.1172
R5	3.37	0.1193

	O	MV	C	M	L
O		0.07	0.49	0.55	1.06
MV			0.42	0.48	0.99
C				0.06	0.57
M					0.51
L					

Bibliografía.

- Acatzi, A; Aguilar, J; Beaz, J; García, V; Gomez, T; González, L; Lucas, B & Sánchez, A (2021). *Laboratorio de alimentos II*. Ciudad de México. Facultad de Química.
- AOAC (2005). *Official Method 969.33 Fatty Acid in Oils and Fats Preparation of Methyl Ester Boron Trifluoride Method*. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C
- Ayala, M. (2011). *Evaluación de la calidad del aceite de mezclas vegetales en doce frituras sucesivas empleado para freír plátano*. PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA. Bogotá.
- Balerazo, P (1998). *Deterioro químico de lípidos en carne de cerdo y pollo en congelación*. UNAM. Dirección general de bibliotecas.
- Belitz, H (2009). *Food Chemistry*. 4th edition. Berlín. Ed. Springer
- Cao, J & Co (2014). *Novel Approach To Evaluate the Oxidation State of Vegetable Oils. Using Characteristic Oxidation Indicators*. Journal of agricultura and food chesmtry. Jiangxy. <https://doi.org/10.1021/jf5047656>
- Choe, E & Min, D. (2007). *Chemestry of Deep-fat frying oils*. Journal of Food Science. Vol 72, Issue 5. Págs 77-86 <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x>
- Fennema, O; Damodaran, S & Parkin, K (2009). *Química de alimentos*. 3era edición. Barcelona. Ed. Acribia.
- Fuentes, A (2023). *Determinación del valor de p-anisidina en grasas comestibles*. Universitat Politecnica de Valencia <https://riunet.upv.es/handle/10251/194739>
- Ghazani, S & Marangoni, A. (2014) *Calidad y seguridad de los aceites para freír utilizados en restaurantes*. Investigación

internacional de alimentos, vol. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.033>

- Gomnaa, A; Edem, K; Le, N & Coulibaly, Y. (2020). *Revisión del comportamiento de aceites vegetales a alta temperatura para plantas solares: Estabilidad, propiedades y aplicaciones actuales*. Materiales de energía y celdas solares, Vol. 200. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109956>
- Gutiérrez, B. (2003). *Descripción y fundamento de los análisis del aceite* [Profesional, Universidad de las Américas Puebla]. <https://bchem.files.wordpress.com/2010/10/descripcion-fundamentos-analisis-aceite.pdf>
- Iturbe, F & Sandoval, J (2011). *Análisis de alimentos, fundamentos y técnicas*. Ciudad de México. Facultad de Química.
- Kontogiorgos, S (2021). *Introduction to food chemistry*. Queensland. Ed. Springer.
- Marcial, S; Gallardo, G y Pascual, G (2013). *Caracterización fisicoquímica del Aceite de Linaza (Linum usitatissimum L.) del Departamento Cajamarca, Perú*. Cajamarca.
Recuperado de:
<https://revistas.unjfsc.edu.pe/index.php/INFINITUM/article/view/382>
- Muñoz et al., (2015). *Extracción de compuestos fenólicos con actividad antioxidante a partir de Champa (Campomanesia lineatifolia)*. Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 46, Número Especial, Cuba. <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181643224027.pdf>
- O'Brien, R (2009). *Fat and oils: formulating and processing for applications*. 3er edition. Florida. Taylor & Francis Group
- Ramroudi, F; Yasini, S; Dehghani, S & Khalili, E (2022). *Investigation of the Physicochemical Properties of Vegetable Oils*

Blended with Sesame Oil and Their Oxidative Stability during Frying. International Journal of Food Science, vol. 2022, <https://doi.org/10.1155/2022/3165512>

- Rodríguez, G; Villanueva, E; Glorio, P & y Baquerizo, M. (2015). *Estabilidad oxidativa y estimación de la vida útil del aceite de sacha inchi (Plukenetia volubilis L.)*. Revista Scientia Agropecuaria Vol. 6 No.3
<http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2015.03.02>
- Secretaría de economía (2018). *Norma Mexicana NMXF-808-SCFI-2018 ALIMENTOS: ACEITE VEGETAL COMESTIBLE – ESPECIFICACIONES*. Ciudad de México.
https://sitios1.dif.gob.mx/alimentacion/docs/NMX-F-808-SCFI-2018_aceite_vegetal.pdf
- Toorani, M; Golmakanib, M & Hashemi, H. (2020) *Actividad antioxidante y mecanismo inhibidor del γ -orizanol influenciado por el grado de instauración de los sistemas lipídicos*. LWT, Vol- 133.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109930>
- Vandemoortele, A; Heynderickx, P; Lelopu, L & Meulenaer, B. (2021). Kinetic modeling of malondialdehyde reactivity in oil to simulate actual malondialdehyde formation upon lipid oxidation. Food Reserch International, vol. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.110063>
- U.S Departament of agricultura. *FoodData Central*. Agricultural Reserch Service. Washington, D.C.
<https://fdc.nal.usda.gov/index.html>