

27

BIBLIOTECA G. QUIMICAS



UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
Incorporada a la U. N. A. M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO TEORICO PRACTICO DE LA RANCIDEZ
EN ACEITES Y GRASAS ALIMENTICIOS Y SU
PRESERVACION EN LA INDUSTRIA

TESIS PROFESIONAL

IGNACIO ARIAS ALVAREZ

MEXICO, D. F.

1963

10571



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.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
Incorporada a la U. N. A. M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO TEORICO PRACTICO DE LA RANCIDEZ EN
ACEITES Y GRASAS ALIMENTICIOS Y SU
PRESERVACION EN LA INDUSTRIA

T E S I S

Para Optar Por

el Título de

QUIMICO

IGNACIO ARIAS ALVAREZ

MEXICO, D. F.

1963

A mis queridos Padres

*dedico la presente tesis con
toda veneración y cariño.*

*SR. IGNACIO ARIAS C. y
SRA. MERCEDES A. DE ARIAS.*

*Les debo lo que soy por sus sabios
consejos y amor de padres.*

A mi Sra. Esposa

ABIGAIL M. DE ARIAS.

Compañera de mi vida y eficiente colaboradora.

Y a mi primogénito

VICENTE IGNACIO.

Como expresión del amor que le profeso.

A mis apreciados Suegros

ejemplos de bondad y respeto

*SR. VICENTE MENDOZA Y. y
SRA. ESPERANZA M. DE MENDOZA.*

Han sido para mí como unos padres.

A mis HERMANOS

por nuestra armonía y unión fraternal.

A la SRITA. PROFESORA CONSUELO HIDALGO, Q. F. B.

Con su noble ayuda posibilitó el presente trabajo.

A mi Director de tesis y Profesor, Sr. Ing. Quím.

VICENTE SAN JOSE y

A mis Supervisores Técnicos, Sr. Ing. Quím.

EDUARDO LANDA.

Y Sr. Ing. Quím.

ANDRES MARTINEZ K.

Por su asesoramiento y atinadas observaciones

A la CIA. NESTLE, S. A.

Con todo mi agradecimiento.

A mi ESCUELA y a todos mis PROFESORES.

AI HONORABLE JURADO.

A mis COMPAÑEROS y AMIGOS.

INTRODUCCION

I.—GENERALIDADES.

II.—TEORIAS DE AUTOXIDACION.

III.—ANTIOXIDANTES Y SINERGISTAS

IV.—PARTE EXPERIMENTAL.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Se ha descrito la rancidez como una descomposición con deterioración del olor y sabor, la cual se desarrolla en grasas y aceites y en los constituyentes grasos de los alimentos. La causa completa y mecanismo de varios tipos de rancidez no se han esclarecido completamente. Desde luego, recordaremos que aparte de la presencia de cadenas no saturadas en algunos glicéridos, existen otros factores dentro de la química de las grasas íntimamente relacionados con su estabilidad.

Como es sabido, las grasas son mezclas complejas de glicéridos y no glicéridos. Entre estos últimos encontramos vitaminas, alcoholes grasos superiores, lecitinas, cefalinas, antioxidantes naturales, etc. Lo cual dificulta su estudio.

Se han publicado algunas informaciones generales sobre rancidez, con y sin métodos de estimación, con y sin métodos de prevención. Se han desarrollado varias teorías para explicar la serie de reacciones que tienen lugar durante su conservación y malbecimiento.

El objeto del presente trabajo fue encontrar la forma de evitar el desarrollo de la rancidez; para llegar a este fin se conservaron varias grasas en condiciones diferentes, e inclusive se hizo uso del "método del oxígeno activo" (A. O. M.) o "ensayo Swift de estabilidad".

Se aceleró el enranciamiento de las grasas y aceites, tomando valores del estado progresivo de su descomposición química y las respectivas pruebas organolépticas con el objeto de valorar la acción antioxidativa de los preservadores, catalítica de los metales pesados y el efecto de la temperatura.

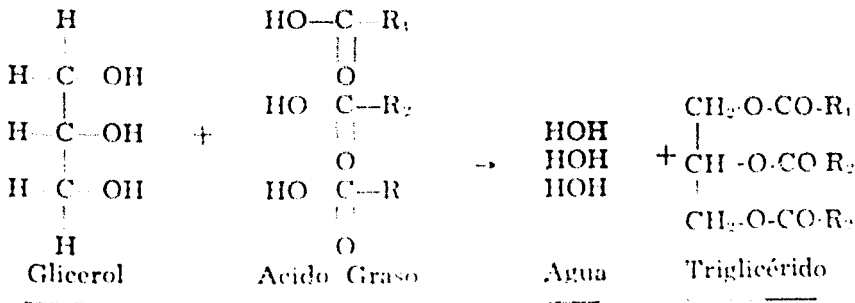
CAPITULO I

GENERALIDADES

GENERALIDADES *

Los aceites y las grasas son sustancias de origen vegetal o animal, constituidos por ésteres de la glicerina y los ácidos grasos, es decir triglicéridos. En general, el término grasa se aplica a los materiales sólidos a la temperatura ordinaria; mientras que el término aceite se refiere a los que son líquidos en las mismas condiciones. Sin embargo, no se puede hacer una distinción rígida entre ambos conceptos y, en general se usan los dos términos indistintamente excepto en los casos en que ofrezca importancia la distinción entre los materiales sólidos y los líquidos.

Desde el punto de vista estructural, un triglicérido puede considerarse formado por la condensación de una molécula de glicerol con tres ácidos grasos, para dar tres moléculas de agua y una de un triglicérido.



Si los tres ácidos grasos son idénticos, se obtiene un triglicérido simple y si son diferentes uno mixto. Cuando un triglicérido mixto contiene tres radicales ácidos diferentes, presenta tres formas isoméricas posi-

* Las Generalidades se tomaron de (3) y de (5).

bles, según sea el radical ácido que ocupe la posición central (β) de la molécula y los que ocupen las posiciones extremas (α y α'). Cuando tiene solamente dos radicales ácidos diferentes tendrá, de forma análoga, dos isómeros posibles.

Los monoglicéridos y diglicéridos contienen solamente uno y dos radicales ácidos grasos respectivamente y por consiguiente tienen grupos hidroxilos libres. Sólo se encuentran en la naturaleza en cantidades apreciables en las grasas que han sido parcialmente hidrolizadas; pero se pueden sintetizar fácilmente y tienen importantes aplicaciones industriales.

Bajo condiciones favorables, los radicales ácidos tienden a migrar hacia los extremos de la molécula. Por esta razón, los productos manufacturados, aparentemente, contienen sólo α monoglicéridos y α , α' diglicéridos.

En su mayor parte nuestros conocimientos actuales sobre la estructura de los triglicéridos se deben a una extensa serie de investigaciones sobre una gran variedad de grasas y aceites llevadas a cabo, en un período de varios años, por Hilditch (3) y colaboradores. Estas investigaciones han conducido al establecimiento de una regla de distribución uniforme que regula la composición de las grasas naturales. De acuerdo con esta regla, cada uno de los ácidos de una grasa tiende a repartirse tan uniformemente como sea posible, entre las diferentes moléculas de glicéridos. En consecuencia, los ácidos grasos presentes en pequeñas cantidades tienden a aparecer individualmente en los glicéridos; los ácidos que comprenden más de una tercera parte del total de los ácidos grasos presentes, aparecerán, generalmente, en la casi totalidad de las moléculas de glicéridos; y un ácido deberá alcanzar las dos terceras partes del total de los ácidos grasos, para formar una cantidad considerable de glicéridos simples.

Las grasas que mejor siguen esta regla son las que derivan de las semillas de vegetales. Debemos subrayar que la regla de distribución uniforme sólo señala una tendencia, y que no es seguida con suficiente exactitud para permitir calcular la composición de los glicéridos de una grasa, a partir de su contenido en ácidos grasos.

El peso de los átomos de la porción C_3H_7 de la molécula de un triglicérido es 41, y la suma de los pesos de los átomos de los radicales de

los ácidos grasos (RCOO), que comprende el resto de la molécula, varía entre 650 y 970 en los diferentes aceites, es decir, que los ácidos grasos constituyen el 94-96% del peso total de la molécula. Debido a esta preponderancia ponderal y también por el hecho de que comprenden la parte activa de la molécula, los ácidos grasos ejercen una marcada influencia sobre el carácter de los glicéridos. Por consiguiente la química de los aceites y grasas es una extensión de la de los ácidos grasos.

Los ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza son, en general, compuestos alifáticos monobásicos, que constan casi invariablemente de un solo grupo carboxilo situado en el extremo de una cadena hidrocarbonada lineal. Con la única excepción del ácido isovaleriánico, los ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza contienen un número par de átomos de carbono. Los ácidos difieren entre sí, principalmente, en el número de átomos de carbono de cadena y el número y posición de los enlaces etilénicos.

Los ácidos grasos más comunes se denominan por nombres vulgares tales como: láurico, palmítico, oleico, etc. La nomenclatura de Ginebra da un esquema para aplicar a cada ácido un nombre que defina su composición química.

Según este sistema el número de átomos de carbono se indica por un prefijo griego; los ácidos saturados se distinguen por el sufijo --anoico y los no saturados por --enoico. El número de enlaces dobles de los ácidos grasos se indica por un prefijo adecuado; así el ácido linólico o linoleico, que tiene dos dobles enlaces, es un ácido dienoico, mientras que el linoléico, con tres enlaces dobles, es un ácido trienoico. La posición del doble enlace se indica anteponiendo el número de átomos de carbono entre los que se encuentra el doble enlace, o de acuerdo con la práctica de algunos autores, el número de átomos de carbono que preceden a los dobles enlaces.

Al numerar la cadena carbonada, el átomo de carbono del grupo carboxílico se designa con el número 1 y los restantes se numeran hasta el fin de la cadena.

Los ácidos grasos poli-insaturados del tipo no conjugado, en los que los dobles enlaces de la cadena carbonada están siempre separados, por

lo menos por dos enlaces sencillos, se distinguen de los ácidos conjugados, en los que, los enlaces sencillos y dobles se encuentran alternados entre ciertos átomos de carbono.

La reactividad de un ácido graso no saturado es consecuencia de la posición y el número de los enlaces dobles. La yuxtaposición de dos enlaces dobles con un solo grupo metileno (CH_2) en medio, da una mayor reactividad que la presencia de dos enlaces dobles más separados.

A) ACIDOS GRASOS SATURADOS

A continuación se da una lista de los ácidos grasos saturados que se encuentran en los aceites y grasas, junto con el número de átomos de carbono:

Ácido	Átomos de Carbono	Fórmula
Butírico	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Iso-valeriánico	5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$
Capróico	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprílico	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Caprínico o Cáprico	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Aráquico	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behénico	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Lignocérico	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

B) ACIDOS GRASOS INSATURADOS

Los ácidos grasos insaturados que se encuentran en los aceites y grasas, dada la relativa dificultad de su aislamiento y caracterización, son conocidos con menos seguridad que los saturados. Los ácidos grasos intensamente insaturados, con cuatro o más enlaces dobles, que se encuentran en los aceites marinos, son particularmente difíciles de estudiar por la facilidad con que se isomerizan o polimerizan por la acción del calor o de los agentes químicos. En la actualidad, por esta razón, los

ácidos grasos insaturados que se encuentran en la naturaleza forman un conjunto poco definido. En general, los ácidos de un grado limitado de insaturación han sido más o menos identificados; pero existe gran confusión e incertidumbre en lo que respecta a los miembros más insaturados.

A continuación se da una lista de los ácidos grasos con un solo doble enlace:

Lauroleico o 9:10 dodecenoico;
 Miristoleico o 9:10 tetradecenoico;
 Palmitoleico o 9:10 hexadecenoico;
 Oleico o 9:10 octadecenoico.

Ácidos con dos o tres dobles enlaces:

Los más comunes son:

Ácido linoleico o linólico 9:10, 12:13 octadecadienoico.

Ácido linolénico o 9:10, 12:13, 15:16 octadecatrienoico.

Componentes no glicéridos de grasas y aceites.

Fosfátidos Esteroles Alcoholes grasos superiores Pigmentos carotenoideos

Lecitina	Colesterol	Presentes en los aceites animales marinos (combinados con ácidos grasos formando ceras o en estado libre).	β Caroteno
Cefalina	Fitosteroles		Pentaoxi-
Lipositoles	β sitosteroles. Estigmasterol.		flavonol Clorofila

Tocoferoles

Vitaminas

Minerales

α, β, γ y δ	Liposolubles	Fósforo, Cobre y Manganeso
Tocoferol	A, D, E.	

CAPITULO II

II.—TEORIAS DE AUTOXIDACION

II—TEORIAS DE AUTOXIDACION

Debido a la espontaneidad de la reacción entre el oxígeno atmosférico y las grasas, comúnmente se le llama al proceso autoxidación. Sin pretender justificar esta terminología nos evita el uso de la frase "oxidación por el oxígeno atmosférico".

La investigación de la autoxidación de grasas se trata de realizarla eliminando el número de variables que afectan a la reacción, o cuando menos controlarla dentro de estrechos límites. Así, el efecto de la luz se evita excluyéndola completamente de la reacción, o el efecto del calor se hace mínimo manteniendo la muestra a baja temperatura. Las grasas naturales son muy complejas para permitir generalizaciones concernientes al mecanismo de la autoxidación. Así, muchos de los trabajos que incluyen estas reacciones, especialmente desde 1930, se verificaron con sustancias simples, tales como ácidos oleico, linoleico u otros similares y sus monoésteres, debido a su obtención con alto grado de pureza. Sus resultados se han generalizado a las grasas y aceites. En algunos casos las mencionadas generalizaciones son válidas, pero casi en todos los de razonamiento por analogía son injustas. Así, aplicando los resultados y conclusiones de un sustrato, como el oleato de metilo a 100°C, a otros diferentes como los aceites de semilla de algodón y de soja conservados a temperatura normal se comete un error. Se sabe por ejemplo que los peróxidos son relativamente inestables a 100°C o arriba de esta temperatura, mientras a temperatura normal sucede lo contrario; es decir, se forman productos finales diferentes. Por supuesto, si se prolonga bastante el tiempo de conservación a esta última temperatura, los productos finales serán los mismos. Si tomamos en cuenta estas limitaciones, es posible proceder de lo simple a lo más complejo con la seguridad de resolver los complicados fenómenos de la autoxidación de grasas.

Antes de 1940 la mayoría de los investigadores estudiaron la autoxidación de grasas en ellas mismas. Este sistema no sólo arrastró reacciones complicadas, sino también muy difíciles de interpretar. Vino a ser evidente que muchos métodos analíticos no eran aplicables a la autoxidación de mezclas, siendo dichas conclusiones de validez dudosa.

A continuación se exponen brevemente las teorías relativas al proceso de autoxidación.

(1a.) Teoría del peróxido cíclico.

Aunque la autoxidación de grasas fue estudiada hará un poco más de 100 años por Saussure (2) y poco después por otros, la primera observación de la autoxidación de una doble ligadura entre C y C se atribuyó a Schönbein (2), quien también investigó las reacciones entre varios agentes oxidantes sobre sustancias no saturadas, tales como aceite de almendra y trementina. Las teorías modernas de la autoxidación, sin embargo, se supone que datan desde 1900 con los trabajos de Bach, Engler y colaboradores (2), quienes investigaron el conjunto de peróxidos orgánicos en procesos de oxidación lenta e introdujeron el término de "Oxígeno activado". Anterior a los trabajos de esos investigadores, se suponía que el oxígeno molecular se rompía, cuando menos en pequeña cantidad, dando oxígeno atómico en forma análoga a la liberación de oxígeno a partir del agua oxigenada, y este oxígeno activo se supuso ser el responsable de las oxidaciones lentas observadas en varias sustancias orgánicas no saturadas.

Bach y Engler (2), sin embargo creyeron que la autoxidación por el oxígeno atmosférico era en su forma molecular y no atómica, esto es la unión de una molécula de oxígeno a la doble ligadura para formar un peróxido correspondiente a la fórmula $R_1-O-O-R_2$ y que este compuesto, como el agua oxigenada, podía luego oxidar. "El "oxígeno activado" no se consideró que fuera un átomo, pero, se podía liberar para entrar en reacciones autoxidativas

En un intento para explicar la acción secante en la formación de la película del aceite de linaza, Fabron (2) y luego Ellis (2) supusieron que la autoxidación ocurría en la porción ácido graso de la molécula, para formarse un peróxido cíclico que luego pasaba a la configuración dihidroxietilénica o hidroxicetónica como sigue:

II—TEORIAS DE AUTOXIDACION

Debido a la espontaneidad de la reacción entre el oxígeno atmosférico y las grasas, comúnmente se le llama al proceso autoxidación. Sin pretender justificar esta terminología nos evita el uso de la frase "oxidación por el oxígeno atmosférico".

La investigación de la autoxidación de grasas se trata de realizarla eliminando el número de variables que afectan a la reacción, o cuando menos controlarla dentro de estrechos límites. Así, el efecto de la luz se evita excluyéndola completamente de la reacción, o el efecto del calor se hace mínimo manteniendo la muestra a baja temperatura. Las grasas naturales son muy complejas para permitir generalizaciones concernientes al mecanismo de la autoxidación. Así, muchos de los trabajos que incluyen estas reacciones, especialmente desde 1930, se verificaron con sustancias simples, tales como ácidos oleico, linoleico u otros similares y sus monoésteres, debido a su obtención con alto grado de pureza. Sus resultados se han generalizado a las grasas y aceites. En algunos casos las mencionadas generalizaciones son válidas, pero casi en todos los de razonamiento por analogía son injustas. Así, aplicando los resultados y conclusiones de un sustrato, como el oleato de metilo a 100°C, a otros diferentes como los aceites de semilla de algodón y de soja conservados a temperatura normal, se comete un error. Se sabe por ejemplo que los peróxidos son relativamente inestables a 100°C o arriba de esta temperatura, mientras a temperatura normal sucede lo contrario; es decir, se forman productos finales diferentes. Por supuesto, si se prolonga bastante el tiempo de conservación a esta última temperatura, los productos finales serán los mismos. Si tomamos en cuenta estas limitaciones, es posible proceder de lo simple a lo más complejo con la seguridad de resolver los complicados fenómenos de la autoxidación de grasas.

Antes de 1940 la mayoría de los investigadores estudiaron la autoxidación de grasas en ellas mismas. Este sistema no sólo arrastró reacciones complicadas, sino también muy difíciles de interpretar. Vino a ser evidente que muchos métodos analíticos no eran aplicables a la autoxidación de mezclas, siendo dichas conclusiones de validez dudosa.

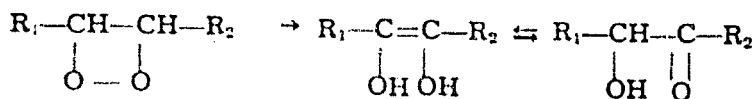
A continuación se exponen brevemente las teorías relativas al proceso de autoxidación.

(1a.) *Teoría del peróxido cíclico.*

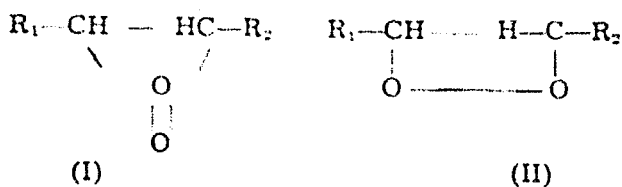
Aunque la autoxidación de grasas fue estudiada hará un poco más de 100 años por Saussure (2) y poco después por otros, la primera observación de la autoxidación de una doble ligadura entre C y C se atribuyó a Schönbein (2), quien también investigó las reacciones entre varios agentes oxidantes sobre sustancias no saturadas, tales como aceite de almendra y trementina. Las teorías modernas de la autoxidación, sin embargo, se supone que datan desde 1900 con los trabajos de Bach, Engler y colaboradores (2), quienes investigaron el conjunto de peróxidos orgánicos en procesos de oxidación lenta e introdujeron el término de "Oxígeno activado". Anterior a los trabajos de esos investigadores, se suponía que el oxígeno molecular se rompía, cuando menos en pequeña cantidad, dando oxígeno atómico en forma análoga a la liberación de oxígeno a partir del agua oxigenada, y este oxígeno activo se supuso ser el responsable de las oxidaciones lentas observadas en varias sustancias orgánicas no saturadas.

Bach y Engler (2), sin embargo creyeron que la autoxidación por el oxígeno atmosférico era en su forma molecular y no atómica, esto es la unión de una molécula de oxígeno a la doble ligadura para formar un peróxido correspondiente a la fórmula $R_1-O-O-R_2$ y que este compuesto, como el agua oxigenada, podía luego oxidar. "El "oxígeno activado" no se consideró que fuera un átomo, pero, se podía liberar para entrar en reacciones autooxidativas.

En un intento para explicar la acción secante en la formación de la película del aceite de linaza, Fahrion (2) y luego Ellis (2) supusieron que la autoxidación ocurría en la porción ácido graso de la molécula, para formarse un peróxido cíclico que luego pasaba a la configuración dihidroxietilénica o hidroxicetónica como sigue:



Staudinger (2) propuso una teoría de autoxidación basada en la suposición que la reacción de oxidación, originalmente propuesta por Bach y Engler, probablemente no era el primero, pero sí el segundo paso en la autoxidación de los compuestos etilénicos. Es decir, la molécula de oxígeno adicionada al enlace etilénico formaba un molóxido, probablemente correspondía a la fórmula (I), luego sufría un rearrreglo para constituirse en peróxido cíclico (II):



Durante las siguientes décadas la mayoría de los investigadores aceptaron la teoría de la formación del peróxido heterocíclico de fórmula:



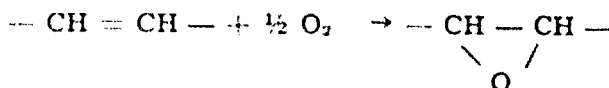
como el primer paso en los procesos de autoxidación, toda la evidencia de la existencia de tales peróxidos fue indirecta, y no fue aislado ni identificado a partir de una grasa o ácido graso oxidados.

La existencia de peróxidos cíclicos grasos fue supuesta a partir de ciertos datos analíticos que fueron interpretados comprobando la existencia de tales estructuras en ácidos grasos no saturados. Las determinaciones analíticas incluían índices de yodo, tiocianógeno y dieno, oxígeno total absorbido, índice de peróxido, peso molecular, índices de saponificación, hidroxilo y carbonilo. La estructura del primer producto de la autoxidación, podía deducirse a partir de los resultados analíticos si el ácido o éster autoxidado contenía un solo producto de oxidación, cuando menos para los ácidos no saturados más simples.

Como regla general, sin embargo, todos aquellos métodos fueron aplicados a ácidos o ésteres no fraccionados (igual para grasas), que durante su oxidación habían llegado hasta el punto donde existe en la reacción mezcla de productos de oxidación, degradación y polimerización. Como consecuencia, la interpretación de los datos analíticos fue bastante complicada, y los métodos no fueron completamente cuantitativos o específicos en sus aplicaciones, especialmente en presencia de un considerable número de oxidación y productos de degradación existentes en el sistema de reacción.

(2a.) Teoría del óxido de etileno.

En 1909 Fokin (2) propuso una teoría la cual reconocía como primer paso de la autoxidación del enlace etilénico la formación de un anillo de óxido de etileno:

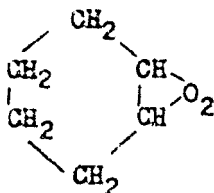


Los ácidos grasos o ésteres que contienen el anillo de óxido de etileno han sido llamados epóxidos. Se sabe que esta estructura se forma durante la epoxidación de grasas por perácidos como perbenzoico, peracético, perfómico, etc., y muchos de ellos han sido aislados y caracterizados. Aunque los compuestos epoxi han sido aislados a partir de mezclas de autoxidación, es dudoso que sean los productos iniciales. El trabajo experimental en defensa de la teoría de óxido de etileno es menos extenso que cualquier otro de los mecanismos propuestos, y no se considera de mucho crédito en el campo de la autoxidación.

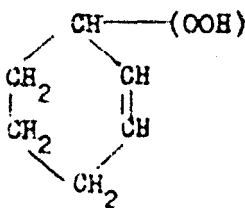
(3a.) Teoría del hidroperóxido.

Mucha de la información relativa al mecanismo de la rancidez de los compuestos derivados de las grasas, se ha obtenido por estudio de su autoxidación y también la practicada sobre compuestos diferentes de ellas, como el ciclohexeno, el cual se prepara fácilmente con alto grado de pureza. En 1928 Stephens (2) reportó el aislamiento de un peróxido obtenido a partir del ciclohexeno, tratándolo con oxígeno en presencia

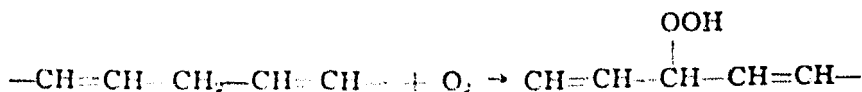
de la luz solar. Supuso, basándose en las teorías de oxidación aceptadas en aquel tiempo, que el producto era saturado:



Posteriores investigaciones realizadas por Criegee (2) y colaboradores, Hock (2) y principalmente por Farmer y Sundralingam (2) establecieron el hecho que el producto aislado por Stephens era un hidroperóxido con una doble ligadura:



Rieche (2) postulo que las grasas no saturadas y los aceites se comportaban en forma similar. Sugirió que la autoxidación de las sustancias con uno o con varios dobles enlaces, ocurría en presencia del grupo metileno activo:



A Farmer (2) se debió el éxito del desarrollo de la hipótesis de autoxidación del hidroperóxido, principalmente en sus aplicaciones a ácidos grasos y comprobando con evidencia experimental. De acuerdo con Farmer, la autoxidación de todos los compuestos olfínicos no conjugados es de reacción en cadena, incluyendo la adición de una molécula de oxígeno al átomo de carbón adyacente a la doble ligadura, formándose un hidroperóxido y conservándose la doble ligadura intacta:

Sin embargo, como llegó a ser evidente más tarde, esta reacción no es probablemente el primer paso pero sí la principal de la cadena.

El concepto de la formación del hidropéroxido se discute en detalle en su aplicación a las secciones siguientes:

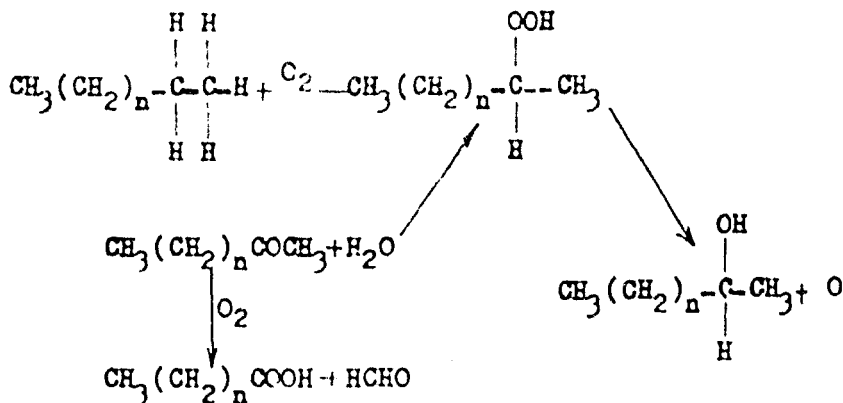
A) AUTOXIDACION DE LOS COMPONENTES GRASOS SATURADOS

Los componentes saturados de las grasas son poco activos debido a las condiciones poco energéticas de la autoxidación; al contrario de lo que sucede con los ácidos grasos insaturados. Pero se sabe actualmente que los saturados se autoxidán lentamente cuando la temperatura es de 100° C o arriba de ella.

Stirton y colaboradores (2) han demostrado que a 100° C la relación de la velocidad de absorción de oxígeno del estearato de metilo: oleato de metilo: linoleato de metilo: linolenato de metilo es: 1: 11: 114: 179

Se han publicado muchos trabajos sobre la autoxidación de hidrocarburos saturados. Los resultados de esas investigaciones son aplicables a los ácidos grasos saturados. A 110° C, los hidrocarburos normales saturados se autoxidán a velocidades crecientes proporcionales a la longitud de la cadena.

El decano normal, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, y el hexadecano normal, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, absorben oxígeno lentamente durante los primeros estados de la autoxidación (primeras 20 horas), y entonces ocurre una aceleración autocatalítica; siendo el primer producto un hidropéroxido, que se descompone produciendo cetona, alcohol y otros productos, indicados a continuación:



Puede reaccionar, también, otro átomo de carbono originando otros compuestos. Entre los productos de la reacción, los aldehídos, cetonas y ácidos son objeto de oxidaciones adicionales y polimerizaciones. El hexadecano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, se cita como ejemplo de esas oxidaciones. Absorbe oxígeno con una velocidad aproximada de 0.002 moles por hora a 110°C . Hay un ligero aumento en la velocidad de oxidación en la cadena más larga. Cadenas parafínicas normales y ramificadas tienen curvas de autooxidación similares y típicos períodos de inducción. La reacción es autocatalítica, acelerada por iones metálicos e inhibida por antioxidantes y sinergistas. Se cree que es una reacción en cadena.

B) AUTOXIDACION DE LOS COMPONENTES GRASOS CON UNA DOBLE LIGADURA

La autooxidación de los ácidos grasos y sus ésteres, aunque catalítica, es lenta a temperatura inferior a 60°C . La radiación ultravioleta, metales catalizadores, y temperaturas superiores se han utilizado para acelerar la reacción.

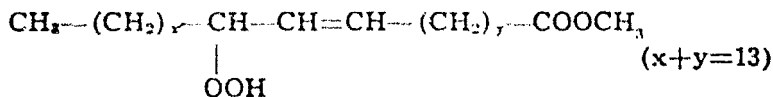
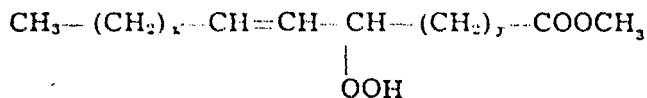
Los primeros estudios del mecanismo de la reacción orientaron hacia el aislamiento de los productos de la reacción, comúnmente después de una fuerte autooxidación. Esas reacciones sirvieron para confirmar la complejidad de la autooxidación, pero no revelaron la naturaleza de las reacciones iniciales.

Para separar los productos de la autooxidación se usan la destilación molecular y la adsorción cromatográfica. Se vio que los hidroperóxidos, en conjunto o aislados, estaban asociados con peróxidos, como teóricamente se había establecido.

Más tarde Swift (2) y colaboradores obtuvieron concentrados con 50% de hidroperóxidos a partir del oleato de metilo autooxidado.

Zileh y Dutton (2) examinaron numerosos tipos de compuestos conocidos o dudosos de estar presentes entre los productos de la autooxidación. Coleman y col. (2) emplearon complejos de urea y sus técnicas características para precipitar oleato metílico no oxidado, con lo cual concentraron los peróxidos en el filtrado. Dicho concentrado está compuesto de 90% de hidroperóxidos cuando la autooxidación no excedía de 15-20%.

De acuerdo con Farmer (2), el oleato de metilo produjo una mezcla de mono y dihidroperóxidos (predominando los primeros), en los cuales el grupo hidroperóxido va unido al 8° u 11° átomo de carbón. Con Ross y col. y otros investigadores demostraron, sin embargo, que el grupo hidroperóxido podía estar unido al 8°, 9°, 10°, u 11° átomo de carbón.

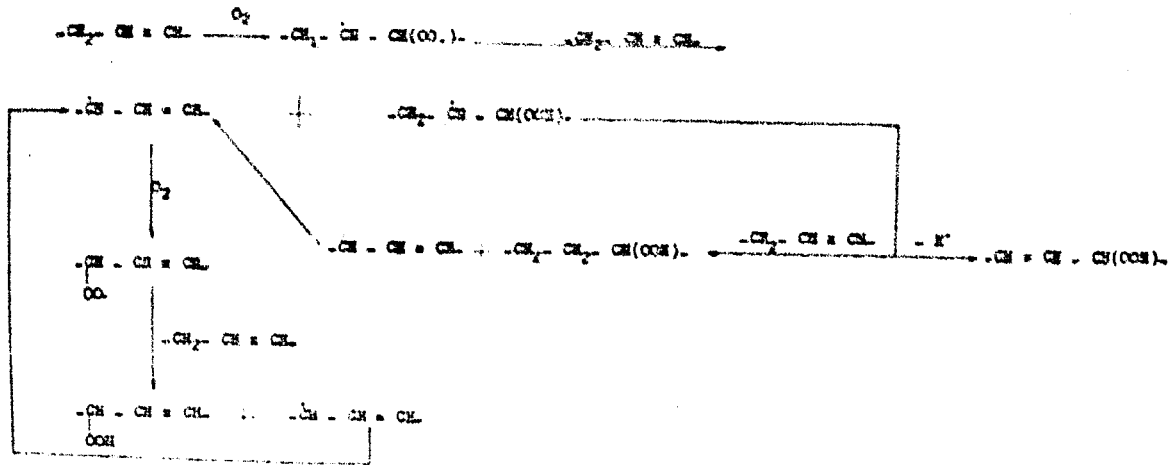


La fácil formación de los hidroperóxidos a partir del oleato de metilo y otra olefinas (alquenos, hidrocarburos alifáticos y acíclicos que poseen un doble enlace en su molécula



movió a Farmer y a otros investigadores proponer como productos iniciales de la autooxidación a los hidroperóxidos. Debido a la energía requerida para romper un enlace metilénico (C—H), y por otras razones Farmer (2), Bolland (2), Gee (2), y Gunstone (2), y Hilditch (2), concluyeron más o menos simultáneamente como punto inicial de oxidación, la doble ligadura y no el grupo metilénico. Estuvieron de acuerdo que el ataque a la ligadura ocurría en pequeña cantidad, pero lo suficiente para desencadenar la serie de reacciones como sigue:

2) AUTOLIMPIAZIONE IN UNA COMPONENTE REAGENTE CON UNA FORMA ALTERNATA



C) AUTOXIDACION DE LOS COMPONENTES GRASOS CON DOBLES ENLACES NO CONJUGADOS.

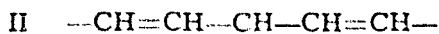
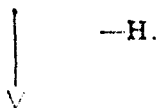
La velocidad de oxidación de los sistemas con varios dobles enlaces y grupo metileno es mayor que la de los sistemas monoenoicos debido a la activación del grupo metileno, es decir, la presencia de dos dobles enlaces adyacentes en compuestos de este tipo. Esta doble activación repercute en una mayor velocidad de oxidación siendo de 20 a 40 veces mayor que la de los compuestos con un doble enlace. Los ácidos con varios dobles enlaces son la fuente principal de la rancidez oxidativa. La oxidación de hidrocarburos con varios dobles enlaces la estudiaron Farmer y Sutton (2), quienes mostraron que durante las fases iniciales de la oxidación, todo el oxígeno absorbido pasaba a formar parte de los hidroperóxidos, quedando intacta la insaturación original de los compuestos.

Las teorías modernas de autooxidación de los componentes grasos con varios dobles enlaces empezaron a desarrollarse cuando se observó la presencia de la conjugación en los ácidos grasos provenientes de los aceites de pescado.

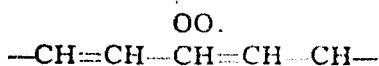
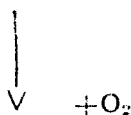
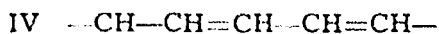
Los monohidroperóxidos formados durante la oxidación del linoleato de etilo contienen 70% de dienos conjugados (isómeros), mostrándose su presencia por medidas de la absorción ultravioleta. El cálculo se basó en datos espectrales aprovechables en esa época (1945). El mecanismo de la reacción originalmente propuesto por Holland (2) y Koch (2) es como sigue:



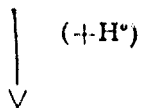
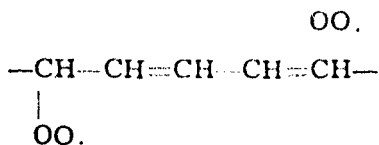
Abstracción de un átomo de H



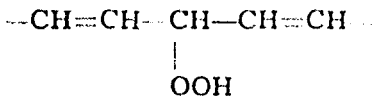
Radicales libres en resonancia híbrida.



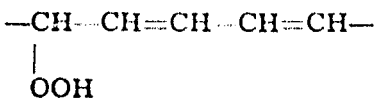
Tres radicales peroxi posibles.



Adición de un átomo de hidrógeno, abstraído de otro mol de linoleato.

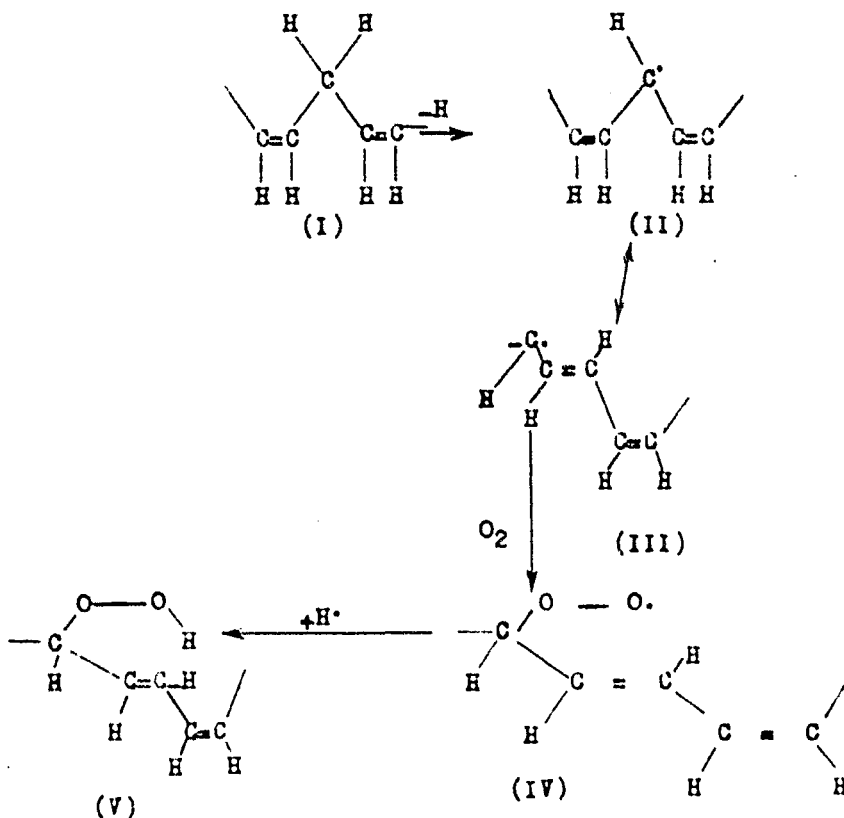


Tres hidroperóxidos posibles, dos de los cuales son conjugados.



El valor calculado de 70% de dienos isómeros conjugados, en la fracción monohidroperóxido se hace evidente si tomamos en cuenta la reacción casual del oxígeno con los radicales libres derivados del linoleato, con lo cual da origen a tres productos, dos de los cuales son hidroperóxidos dienos conjugados.

En 1954, Holman (2) propuso un mecanismo simplificado del curso principal de la autoxidación de linoleatos. Se indica esquemáticamente como sigue:

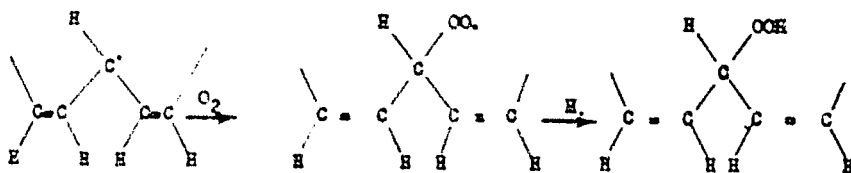


En este esquema el linoleato (I) pierde un átomo de hidrógeno, y se transforma en un radical libre (II). Este radical libre es un híbrido de resonancia, sus formas extremas del mismo se muestran en (III). Se adiciona oxígeno al radical en resonancia, principalmente en las termi-

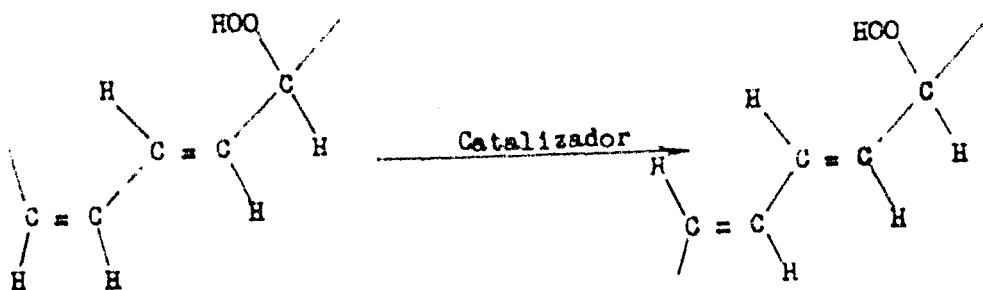
naciones de los sistemas resonante para producir dos tipos de radicales hidroperóxidos (IV). Estos radicales aceptan átomos de H de otra molécula de linoleato para formarse hidroperóxidos cis, trans-isómeros conjugados; y así perpetuar el ciclo.

Otras reacciones se presentan en una extensión limitada bajo condiciones ideales:

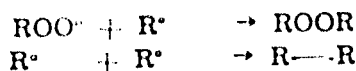
(1) Se puede adicionar oxígeno a la forma intermedia (II) de radical libre para dar peróxidos no conjugados:



(2) El peróxido conjugado, cis, trans, (linoleato), puede pasar a la forma isómera trans, trans.:



(3) Se pueden formar polímeros por adición de los radicales (II), (III) y (IV) entre ellos:



El ciclo o naturaleza de la cadena de autooxidación es bien conocido. El mecanismo total consta de tres etapas: iniciación de la cadena, su propagación y su término. Se inicia por el ataque de un radical libre

hacia el linoleato. Los radicales más probables de iniciar la cadena son los formados por la descomposición de un peróxido. Se creía antiguamente que los peróxidos no eran necesarios para iniciar la cadena, y Bolland (2) mostró que el linoleato de etilo tenía una velocidad de oxidación lenta, pero medible a 0% de oxidación. Lundberg (2) y Chipault (2) demostraron que el linoleato altamente purificado tenía un largo período de inducción, o sea, su velocidad de oxidación era imperceptible después de su exposición al oxígeno por varias horas. Pareciera que el paso inicial de la cadena puede originarse por un radical libre no peroxidado o por radiación. Al mismo tiempo se inician oxidaciones en cadena por radicales provenientes de la descomposición de los hidropéroxidos. A más alta concentración de peróxidos corresponde mayor velocidad de descomposición. Es decir, así como progresa la oxidación, así genera su propio catalizador, vale decir, es autocatalítica. La reacción en cadena se puede detener por colisión de dos radicales, por ej.:



Si los radicales atacan a moléculas o bien a otras sustancias presentes en la reacción, se forman productos cuya descomposición no forma nuevos radicales capaces de propagar la reacción en cadena. Otros conceptos del mecanismo de la autooxidación de los linoleatos han sido publicados por Hilditch (2) y especialmente por Gibson (2) quienes presentan el mecanismo de la oxidación en forma bastante similar.

La autooxidación de los linolenatos es aún más complicada que la de los linoleatos, i. e. una reacción en cadena, con formación de hidropéroxidos y migración de dobles enlaces, pero los pormenores de la reacción no se han aclarado hasta el momento.

CAPITULO III

III) ANTIOXIDANTES Y SINERGISTAS.

CAPITULO III

III) Antioxidantes y Sinergistas.

Se entiende por antioxidantes aquellas sustancias destinadas a retardar o impedir la oxidación o enranciamiento de los alimentos. (*)

Los antioxidantes que se permite adicionar a los alimentos son los siguientes:

Acido ascórbico y su sal de sodio
Acido nordihidroguaiarético
Butilato de hidroxianisol
Butilato de hidroxitolueno
Enzimas (glucosa-oxidasa y otras)
Galato de propilo
Lecitina
Orto y para hidroxifenol
Resina de guayaco (guayacum officinalis. L)

Una característica notable de los antioxidantes es su gran efectividad a bajas concentraciones; téngase en cuenta que el contenido natural de un aceite en antioxidantes no alcanza ordinariamente a más de unas pocas centésimas por ciento. Es decir son sustancias que en pequeñas cantidades evitan la oxidación de un aceite. Se les encuentra en muchos aceites y grasas no refinados, contribuyendo a su estabilidad, propiedad que es a menudo perdida o reducida por purificación.

* Definición tomada de (4).

Las cualidades de los antioxidantes en alimentos son (9) y (1):

1a) Efectividad a bajas concentraciones (desde 0.01 hasta 0.001%)

2a) El compuesto y su producto de oxidación no han de ser tóxicos aún a dosis mayores que las usadas en alimentos.

3a) No deben impartir olor, sabor, color, alterar la consistencia, aún después de prolongado almacenamiento o después de calentados.

4) Su acción antioxidativa no deberá limitarse a la grasa que ha sido incorporado, sino también al alimento con el que se preparó la grasa.

5a) Estabilidad a altas temperaturas.

6a) Facilidad de aplicación por su solubilidad.

7a) Para controlar su uso en alimentos el antioxidante deberá ser fácil de cuantear e identificar.

8a) Costo razonable y tan pequeño que su uso no aumente significativamente el precio del alimento.

Productos responsables de la rancidez oxidativa:

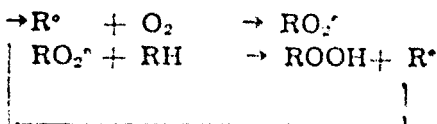
Los primeros productos, los hidroperóxidos, son inodoros y carentes de sabor. Sin embargo se forman multitud de compuestos carbonilos a partir de los hidroperóxidos. Muchos de los productos secundarios son de bajo peso molecular, y probablemente todos ellos contribuyen al mal sabor y olor de las grasas rancias.

El heptaldehído fue uno de los primeros productos aislados.

Buss (1) y Mackinney (1) encontraron en el aceite de maíz rancio compuestos que producían dinitrofenilhidrazonas, de los cuales 14 fueron solubles en éter de petróleo y 16 insolubles. Los aislaron por extracción, cristalización y cromatografía; entre esos componentes se identificaron: n-undecanal y n-undecenal. Onoe y col. (1) encontraron ácidos fórmico, acético, propiónico e isovalérico, formaldehído, acetaldehído y aldehídos superiores, inclusive otros compuestos carbonílicos en la fracción volátil del aceite de ballena rancio.

Factores que afectan el desarrollo de la rancidez oxidativa:

La insaturación de la grasa. La velocidad de autooxidación aumenta



Y hay dos formas por medio de las cuales se puede inhibir esta reacción en cadena; una es adicionar reactivos que retarden la formación de radicales libres, y otra será introducir aceptores de radicales libres. Como la formación de radicales libres no se puede impedir completamente, la atención se ha concentrado en la investigación de aceptores de radicales libres, y también en aquellos retardadores de rancidez capaces de formar complejos metálicos. Algunos investigadores sostienen la idea de que solamente dos mecanismos de antioxidación se conocen:

1o.—Uno incluye la ruptura de la reacción en cadena con radicales libres, por aceptores de radicales libres como es el caso de los antioxidantes fenólicos.

2o.—El segundo mecanismo incluye la inactivación de prooxidantes que catalizan la descomposición de los peróxidos. Fundamentalmente estos pueden ser los únicos dos mecanismos.

La introducción de los antioxidantes fenólicos a los ésteres de los ácidos grasos puros retarda grandemente la oxidación usados en un temprano estado; y también alargan el tiempo de rancidez. Se ha observado que, aunque el período de inducción generalmente aumenta cuando aumenta la concentración de los antioxidantes (al menos, hasta concentraciones mayores que las normalmente presentes o usadas), la velocidad de oxidación durante el período de inducción también aumenta con concentraciones mayores. Actuando simultáneamente como prooxidante y antioxidante. Algunos otros tipos de sustancias han presentado acción antioxidante, entre ellos algunos hidroxiacidos, como el ascórbico, cítrico y tartárico. Su acción antioxidante es atribuible en parte a su habilidad a formar complejos con los iones metálicos; evitando así el efecto prooxidante de estos últimos. Los mismos antioxidantes han sido llamados sinérgicos. Cuando una de estas sustancias se adiciona a una grasa en combinación con un antioxidante fenólico, se ha encontrado que el efecto antioxidativo de la combinación es mayor que el efecto obtenido cuando cada uno de los miembros de la combinación se usa solo. Parece

que los dos miembros no actúan separadamente, y que algún tipo de acción recíproca toma lugar.

En algunos casos, el efecto sinérgico puede ser explicado basándose en su acción formadora de complejos metálicos referida anteriormente; en otros, el antioxidante tipo fenólico no se destruye tan rápidamente por los radicales libres generados por la descomposición de los peróxidos, permaneciendo efectivo por un período mayor.

Sin embargo, se ha observado un efecto sinérgico aún en ausencia de metales, y el sinérgico o inhibidor tipo ácido parece ejecutar su efecto interfiriendo el efecto prooxidante del antioxidante fenólico. El efecto acelerador de ciertos antioxidantes fenólicos en la descomposición de los peróxidos se ha encontrado se retarda por adición de ácido cítrico.

Catálisis de los Peróxidos:

El período de inducción de una sustancia no saturada es aquel tiempo inicial durante el cual no se percibe rancidez alguna, siendo la acumulación de los peróxidos lenta y cuantitativamente mínima. Cuando los peróxidos (o sustancias parcialmente oxidadas), se adicionan a una grasa, ejercen una acción prooxidante, por que en efecto, el estado de oxidación sobrepasa el período de inducción. Los peróxidos son sustancias inestables y de velocidades variables de descomposición según la temperatura; proporcionan los radicales libres iniciadores de nuevas cadenas. El peróxido de benzilo es muy bien conocido como iniciador de las reacciones de polimerización y se ha usado como una fuente de radicales iniciadores de cadenas en la investigación de la autoxidación.

Catálisis de Superficie:

La influencia del material del recipiente sobre el período de inducción y velocidad de oxidación se conoce desde hace algún tiempo. El ejemplo más común de catálisis de superficie es debido al contacto de los productos de la grasa con átomos de los elementos metálicos de transición en el recipiente.

George (1) llevó a cabo un estudio sistemático de catálisis superficial adicionando muestras de polvos inertes conteniendo cantidades muy reducidas de los elementos de transición como impurezas. Como en los casos de oxidación con catalizadores metálicos y benzoílo, el catalizador de superficie tetralín produjo hidroperóxidos como primeros productos. La catálisis de superficie es a menudo responsable de iniciar y poner término a reacciones en cadena.

CAPITULO IV

IV) PARTE EXPERIMENTAL

IV) Parte Experimental

Para conocer el tiempo de vida normal de una grasa razonablemente, se acostumbra acelerar su reacción con el oxígeno del aire.

Una luz energética, metales prooxidantes y el calor son los medios usuales de precipitar la oxidación. Los dos primeros agentes son difíciles de regular, y en la práctica el más usado es el tercero. Estos métodos nos sirven también para confirmar la acción de los antioxidantes y sinergistas, así como del estado actual de una grasa o aceite.

Para el presente trabajo se pasieron a conservación en la estufa a temperatura constante grasas animales y vegetales distribuidas de la siguiente manera:

A 37° C

Grasa de Cacahuete durante 125 días (Gráfica No. 1)

Manteca de cerdo durante 125 días (Gráfica No. 2)

A 55° C

Grasa de Res durante 100 días (Gráfica No. 3)

Grasa de Cacahuete durante 100 días (Gráfica No. 4)

A 100° C

Grasa de Res durante 8 días: dos muestras, uno con, y la otra sin antioxidante (Gráfica No. 5)

Grasa de Pollo durante 8 días: dos muestras, uno con, y la otra sin antioxidante. (Gráfica No. 6)

Las conservaciones se llevaron a cabo en cajas Petri de 15 cm. de diámetro, las cuales se mantuvieron todo el tiempo sin tapa con el fin de facilitar la entrada del aire. Periódicamente se les determinó el Índice de Acidez (I.A.), y el Índice de Peróxido (I.P.), graficando la curva correspondiente de este último contra el tiempo. Antes de tomar la muestra para cada determinación se procedió a su homogenización y cada análisis se confirmó por su duplicado. Las pruebas químicas siempre se acompañaron del examen organoléptico, vale decir, se supo cuando la muestra estuvo rancia.

SEAL DE CARBONATE (MARI)
 A
 OBTENIÇÃO A 37°

MAFUEL 18.1

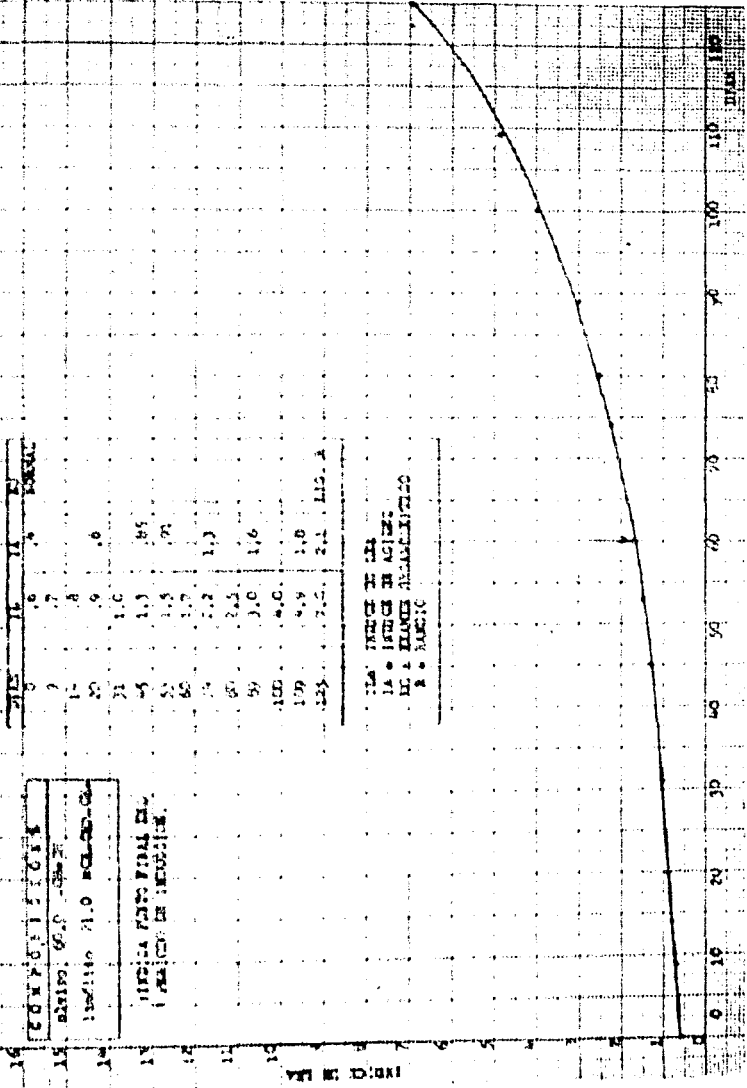
TIME	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

TEMPERATURE
 60.0
 71.0 POLYMER-CO

TEMPERATURE
 71.0 POLYMER-CO

0	0.0
1	0.0
2	0.0
3	0.0
4	0.0
5	0.0
6	0.0
7	0.0
8	0.0
9	0.0
10	0.0
11	0.0
12	0.0
13	0.0
14	0.0
15	0.0
16	0.0
17	0.0
18	0.0
19	0.0
20	0.0
21	0.0
22	0.0
23	0.0
24	0.0
25	0.0
26	0.0
27	0.0
28	0.0
29	0.0
30	0.0
31	0.0
32	0.0
33	0.0
34	0.0
35	0.0
36	0.0
37	0.0
38	0.0
39	0.0
40	0.0
41	0.0
42	0.0
43	0.0
44	0.0
45	0.0
46	0.0
47	0.0
48	0.0
49	0.0
50	0.0
51	0.0
52	0.0
53	0.0
54	0.0
55	0.0
56	0.0
57	0.0
58	0.0
59	0.0
60	0.0
61	0.0
62	0.0
63	0.0
64	0.0
65	0.0
66	0.0
67	0.0
68	0.0
69	0.0
70	0.0
71	0.0
72	0.0
73	0.0
74	0.0
75	0.0
76	0.0
77	0.0
78	0.0
79	0.0
80	0.0
81	0.0
82	0.0
83	0.0
84	0.0
85	0.0
86	0.0
87	0.0
88	0.0
89	0.0
90	0.0
91	0.0
92	0.0
93	0.0
94	0.0
95	0.0
96	0.0
97	0.0
98	0.0
99	0.0
100	0.0

THE INSTITUTE OF CHEMISTRY
 UNIVERSITY OF TORONTO
 80 St. George Street
 Toronto, Ontario



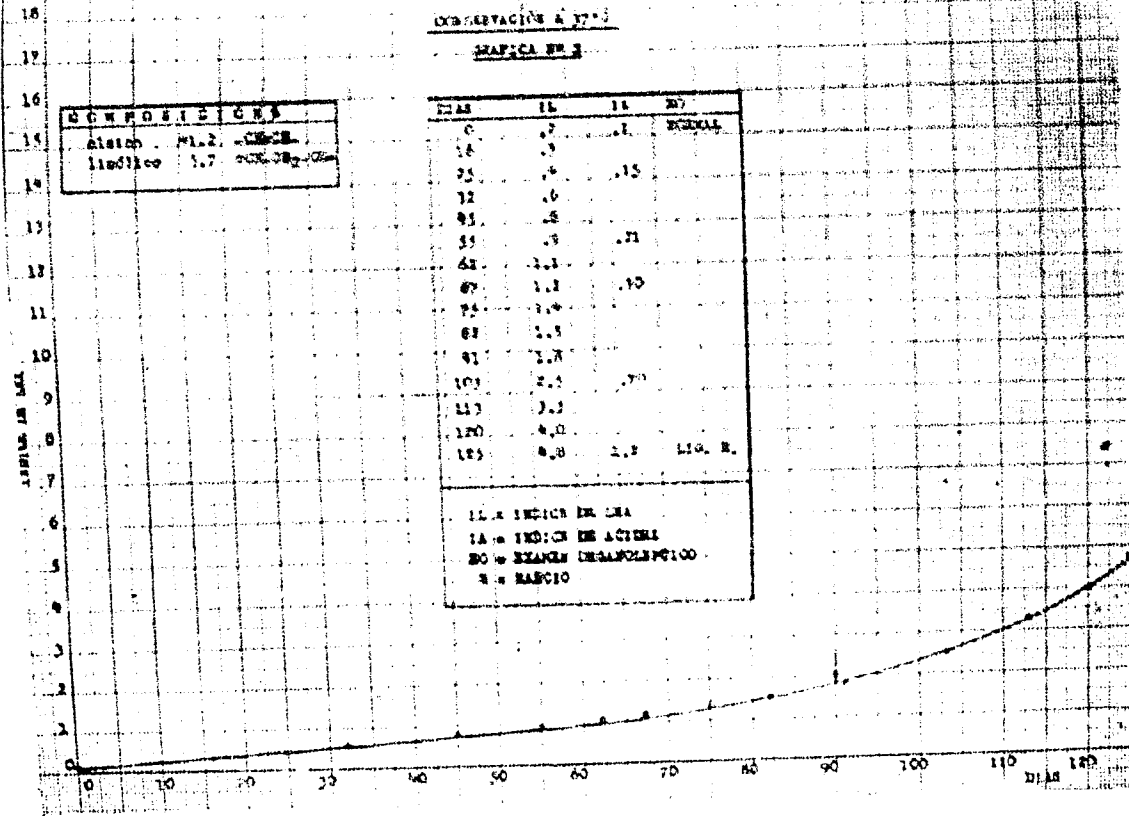
OBSERVACIONES A 17° S

GRAFICA No 2

COMPOSICION
Aluminio 41.2 %
hierro 1.7 %

DIAS	1A	1A	20
0	0	0	0
12	0.3		
24	0.4	0.15	
36	0.6		
48	0.8		
60	0.9	0.21	
72	1.1	0.20	
84	1.4		
96	1.5		
108	1.7	0.23	
120	2.1		
132	2.3		
144	2.8	0.28	LIG. B.

1A = INDICE DE OXA
 1A = INDICE DE ACTIVA
 20 = REACCION DEMAGNETICO
 B = RASCO



GRASA DE BUN
 COMPOSICION A 55°C

GRASAS N° 1

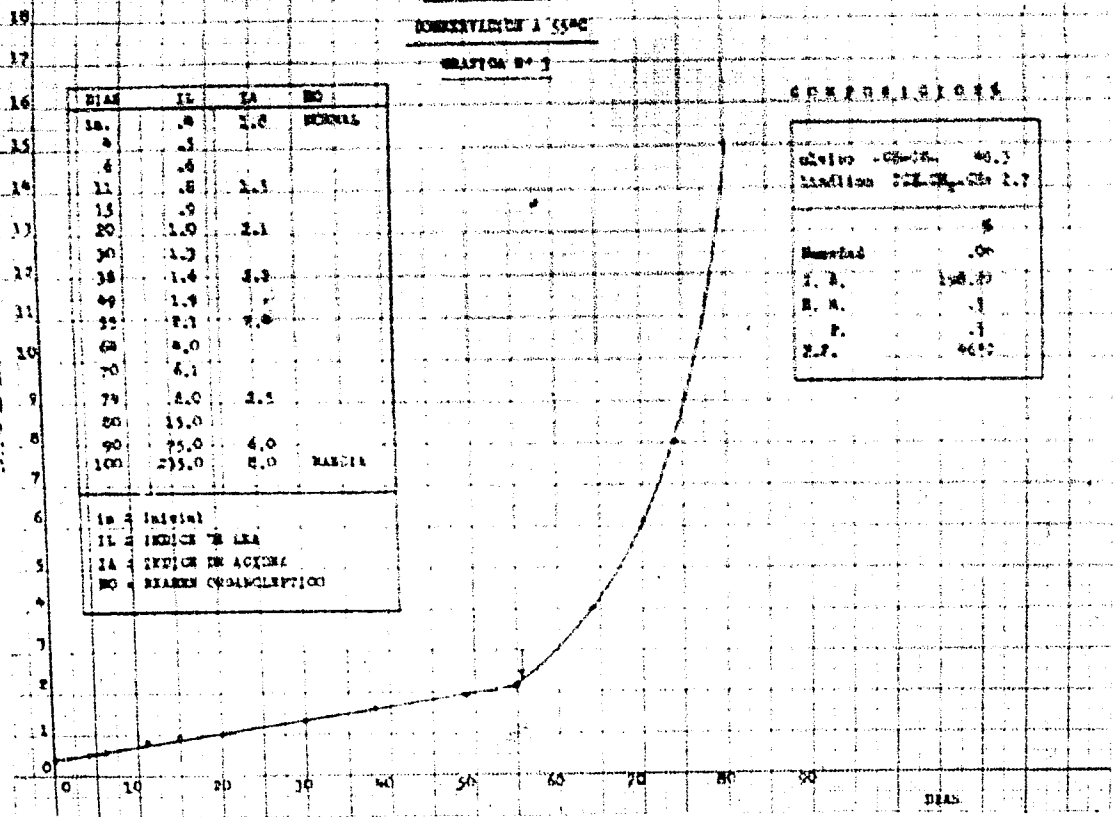
COMPOSICION

ANILINOS - CH-CH₃ 40.3
 ANILINOS - CH-CH₂-CH₃ 1.7

Humedad 0.5
 I. A. 138.30
 H. A. 1
 P. 1
 P.P. 4600

DIAS	IL	IA	BO
1a.	.8	1.0	NORMAL
2	.5		
4	.6		
11	.8	1.1	
15	.9		
20	1.0	1.1	
30	1.3		
38	1.4	1.3	
49	1.9		
55	2.1	2.0	
60	2.0		
70	6.1		
79	2.0	1.5	
80	15.0		
90	75.0	6.0	
100	235.0	2.0	MANCHA

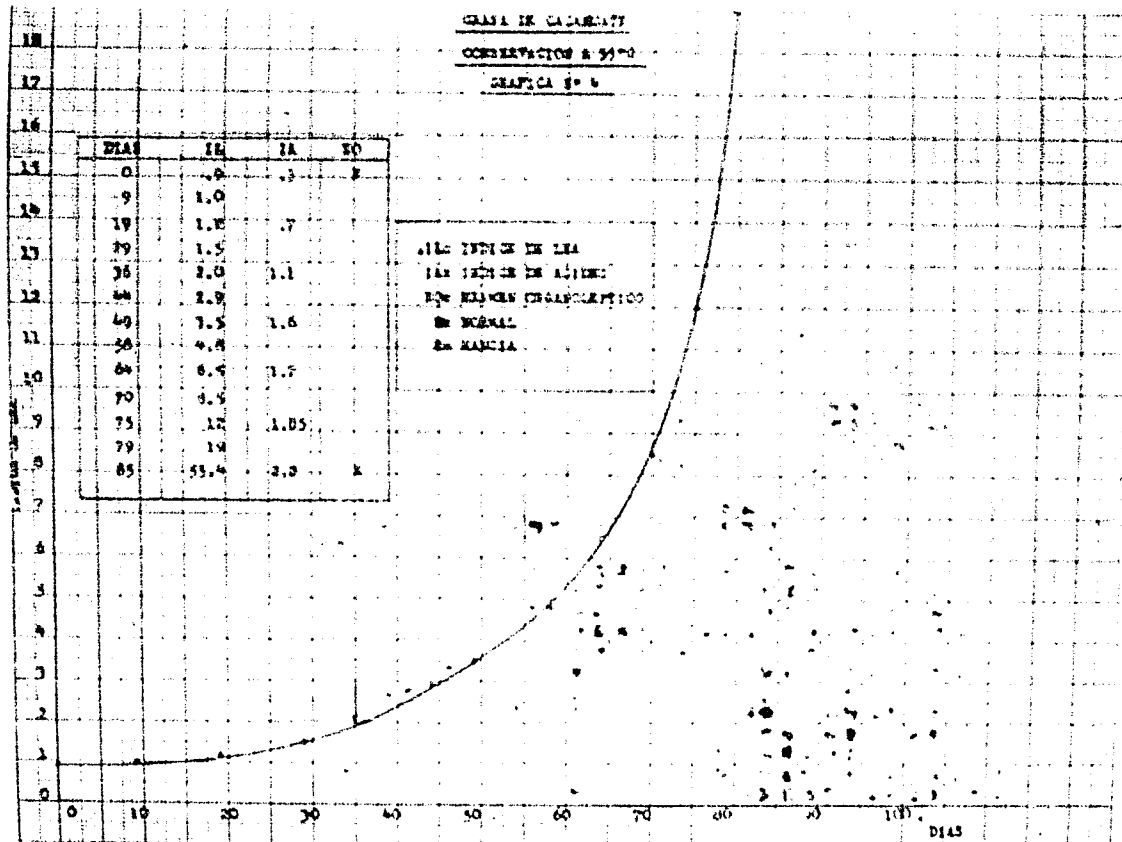
1a = Inicial
 IL = INDICE DE LEA
 IA = INDICE DE ACIDIDAD
 BO = REAKEN OBTANGULPTICO



GRASA DE CAJARIFF

CONSERVACION A 50°C

GRAFICA Nº 6



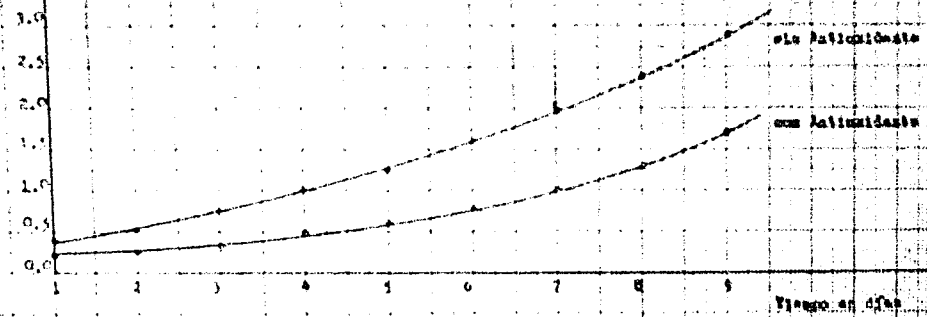
DIAS	IA	IA	IO
0	0.9	0	0
9	1.0		
19	1.2	0.7	
29	1.5		
36	2.0	1.1	
44	2.9		
49	3.5	1.6	
56	4.4		
64	6.4	1.7	
70	8.5		
75	12	1.85	
79	14		
85	55.4	2.0	0

1.10: 100% DE LIA
 1.20: 100% DE ALIENI
 1.30: 100% DE ALIENI
 1.40: 100% DE ALIENI
 1.50: 100% DE ALIENI
 1.60: 100% DE ALIENI
 1.70: 100% DE ALIENI
 1.80: 100% DE ALIENI
 1.90: 100% DE ALIENI
 2.00: 100% DE ALIENI

GRADA DE BEL
 CONSERVACION A 100°C
 GRAFICA N° 1

DIAS	IS (cos)	(sin)
Inicial	.74	.37
1	.74	.40
2	.77	.43
3	.80	.46
4	.80	.48
5	.80	.50
6	.80	.52
7	.82	.54
8	.83	.56

TABLA N° 1



COMPOSICAO A 100°C

CLASSICA 5

COMPOSICAO

Mirfollis	0,6
Palmitico	24,8
Estearico	8,3
Oleico	33,0
Linoleico	28,8
Palmitoleico	7,1
Acido Saturado em C ₂₂ -C ₂₄	1,3

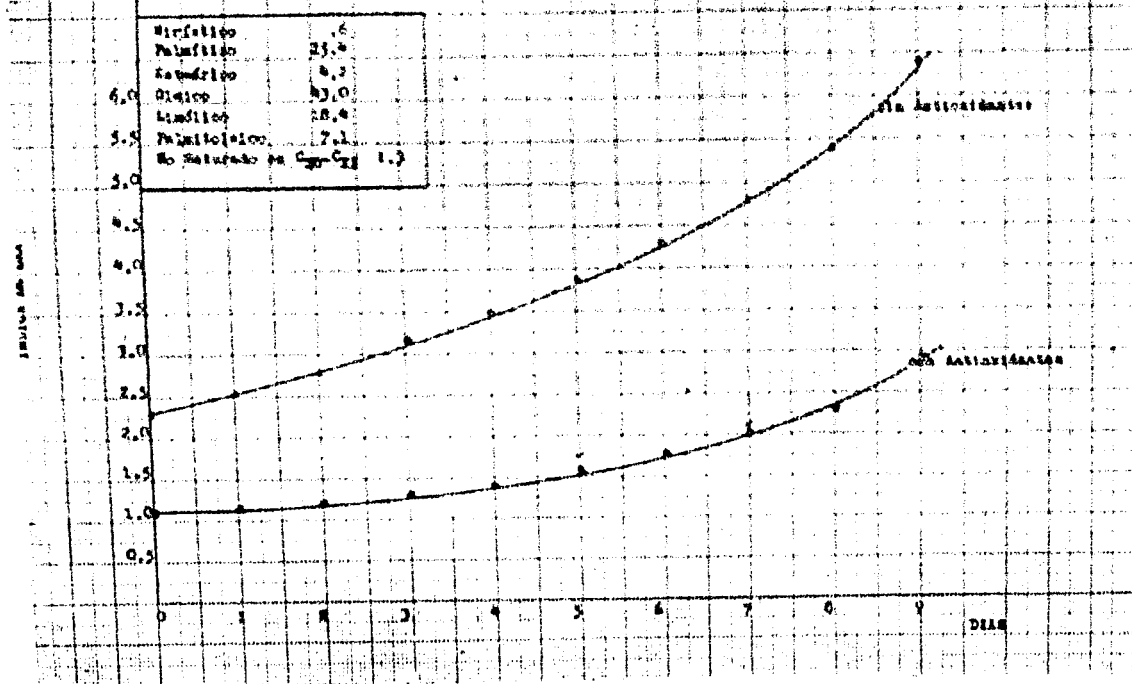
INDICE DE REACAO

6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 DIAS

em Antioxidante

em Antioxidante



APARATO PARA EL ENSAYO DEL OXIGENO ACTIVO

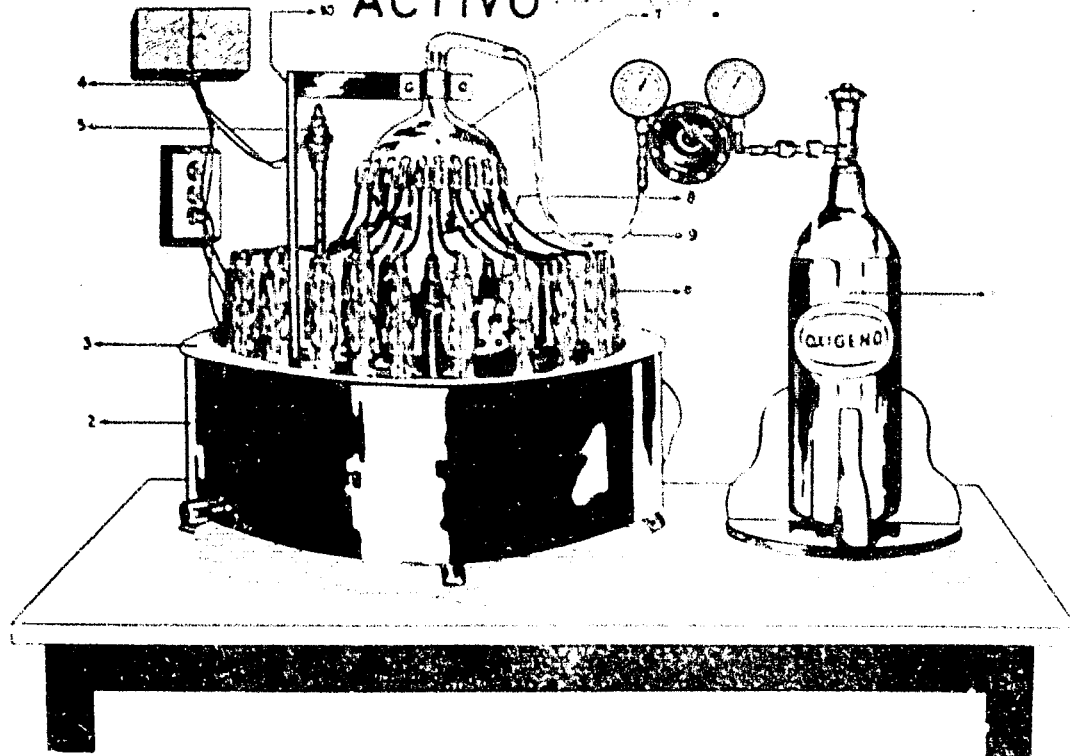
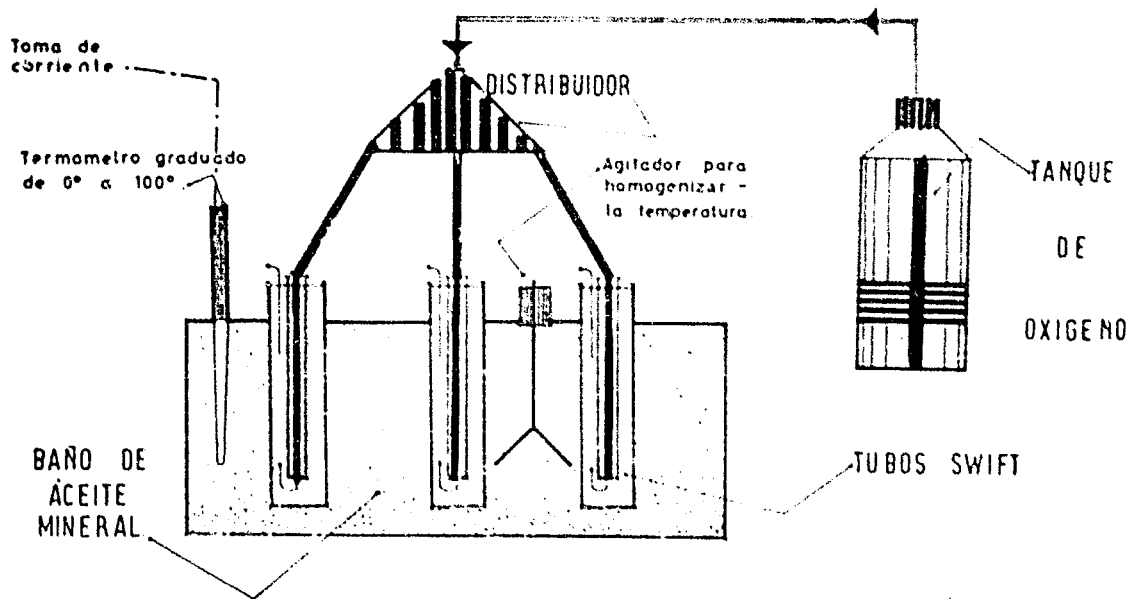


DIAGRAMA DE FLUJO DEL APARATO SWIFT (A.O.M)



Se define el Índice de Acidez* como el número de mililitros de hidróxido de sodio normal, necesarios para neutralizar 100 g. de grasa o aceite.

Los reactivos empleados son:

Fenolftaleína al 1% — Hidróxido de Sodio 0.1N
Alcohol de 95% — Eter Etilico

Método: Se prepara una mezcla de 25 ml. de alcohol y 25 de éter. Se añaden tres gotas de solución de fenolftaleína y se neutraliza con el hidróxido de Sodio.

Luego se pesan 5 g. de grasa en un erlenmeyer de 250 ml.; se adiciona la mezcla alcohol éter, se calienta con precaución a baño maría agitando lentamente hasta disolución completa de la grasa. Adicionar cinco gotas de fenolftaleína y titular con solución de sosa hasta coloración rosada.

Índice de Acidez = Volumen de hidróxido de Sodio (en ml.) (2)

Se define el Índice de Peroxido o de Lea* como los centímetros cúbicos de solución N 50 de tiosulfato de sodio que reaccionan cuantitativamente con el yodo puesto en libertad por 10 g. de grasa o aceite.

Reactivos:

Solución saturada de yoduro de potasio (6 gramos de Yoduro de Potasio Q.P. en 5 cc. de agua destilada); se prepara cada vez.

Acido Acético Glacial — Cloroformo Q.P.

Solución de almidón al 1%.

Procedimiento: Se pesan 2.5 g. de grasa en un erlenmeyer de 125 ml., adicionar 0.5 cc. de la solución saturada de Yoduro de Potasio. Se agrega una mezcla de 16cc. del ácido acético y 9 ml. de cloroformo. Se mezcla el conjunto un minuto (cronómetro). Se vierte 50cc. de agua destilada, y 1 cc. del almidón al 1%; y se titula el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio N 50 = 0.02N.

Índice de Peroxido = Volumen de Tiosulfato de Sodio (en ml.) (4).

Tanto el Índice de Acidez como el Índice de Peroxido se llevaron a cabo lo más rapido y cuidadosamente que fue posible. En el caso del

* Según 10.

Índice de Peróxido se corre un blanco para comprobar la calidad de los reactivos, restando este último de la determinación final. Se usará también de preferencia microbureta ambar de 5 cc. de volumen, siempre y cuando el Índice de Peróxido no sea muy elevado. Todas las pesadas se efectuaron con balanza tipo Mettler.

Las grasas que más tiempo estuvieron a la estufa para enraciarse fueron las de cacahuete y cerdo, en total 125 días y 37° de temperatura, debido al poco efecto de esta última. En cambio como se puede ver en las gráficas 3 y 4, el período de inducción dura en la grasa de res 55 días aproximadamente, sufriendo un cambio bastante brusco en su Índice de Peróxido pues aumenta de 2 a 3 en 10 días, para luego de 3 a 6 en los 10 días siguientes, de manera que a los 80 días de conservación su Índice de Peróxido es de 15. De igual forma el Índice de Acidez aumenta gradualmente poco hasta los 74 días donde su valor es 2.5, subiendo a 6.0 a los 90 y a 8.0 a los 100 días.

La formación de los peróxidos es bastante lenta en las primeras fases de la autoxidación, pues sus precursores los hidroperóxidos que son los productos iniciales de la descomposición, se forman también lentamente. La reacción en cadena apenas empieza los primeros pasos de propagación, se han formado algunos peróxidos y existen en el sustrato restos ácidos medibles.

La gráfica 4, grasa de cacahuete, es bastante similar a la 3, sólo que el período de inducción en vez de durar 50 días como en la anterior, tarda apenas 35 días. Esta diferencia se debe a su constitución en ácidos grasos no saturados: oleico 60% y linólico 21% con grupo metileno activo. Además su Índice de Lea inicial es de 1, mientras que la de res empezó con un Índice de Peróxido = 0.4; teniendo la de res un porcentaje de oleico de 48.3 y linólico 27.

Las dos grasas de conservación a 55° C estaban protegidas con antioxidantes adicionados en la proporción debida. La ausencia de aquellos se nota en las gráficas 5 y 6, donde la misma grasa conservada a la misma temperatura 100° C, desarrolla un Índice de Peróxido de 2.9 a los 8 días, sin antioxidante; y 1.7 con antioxidante, en grasa de res.

La gráfica 6 nos muestra la conservación de una grasa de pollo, igual que la anterior a 100° C durante 8 días; sus diferentes Índice de Peróxido pueden verse en la misma, a medida que transcurre el tiempo.

Si se prosigue la oxidación hasta una fase avanzada, el Índice de Peróxido alcanzará un máximo y luego disminuirá, cuando los peróxidos se descompongan y polimericen mucho más rápidamente que se formen; al aumentar la temperatura a la que se verifica la oxidación, el máximo del Índice de Peróxido tiende a disminuir. De suerte que una grasa puede estar muy rancia con un Índice de Peróxido bajo; por supuesto a una grasa descompuesta no tiene objeto la determinación del Índice de Peróxido.

Se efectuaron pruebas por el "método del oxígeno activo". Para ello se usaron 14 grasas, a tres de las cuales se les adicionó una cantidad pesada de cobre electrolítico como prooxidante. Borbujeando oxígeno a través de la grasa calentada a 100° C. En seguida se determinó el Índice de Peróxido. El aumento de valor del Índice, es función directa de la duración de la prueba, dándonos una indicación de la trayectoria del período de inducción.

El análisis de una grasa nos enseña su estado actual. Al contrario, el análisis llevado a cabo con ayuda del "método del oxígeno activo" nos da razón de su comportamiento futuro, permitiéndonos deducir conclusiones sobre su conservación.

Los requisitos son los siguientes:

Temperatura del baño de aceite: 100° C
Cantidad de grasa por tubo: 20 g.
Velocidad de circulación del oxígeno: 200 burbuj./minut.

Accesorios del aparato:

- 1) Baño de aceite mineral, provisto de agitador para homogenizar la temperatura. (según dibujo No. 2)
- 2) Regulador de temperatura electromagnético (según dibujo No. 4)
- 3) Estator. (según dibujo No. 8)
- 4) Termómetro graduado de 0 - 100° C. (según dibujo No. 5)

- | | |
|--|--------------------------------|
| 5) Frascos de Woulfe, | (según dibujo No. 9) |
| 6) Distribuidor. | (según dibujo No. 7) |
| 7) Tubos de Swift. | (según dibujo No. 6) |
| 8) Tubos capilares, longitud
200 mm. ϕ 1.2 mm. | (según dibujo, unidos a No. 9) |
| 9) Tanque de oxígeno provisto
de manómetro. | (según dibujo No. 1) |

Modo de operar: Una vez que se burbujeó oxígeno a través de las muestras de grasas se les determinó el Índice de Peróxido.

Para llevar a cabo las pruebas, se tomaron muestras de 20 g. de grasa, a las que previamente se les había determinado su Índice de Peróxido.

Las muestras se colocaron en tubos de Swift que se introdujeron en el baño de aceite mineral, previamente calentado a 100° C. Se les burbujeó oxígeno de 99.8% de pureza a una velocidad aproximada de 200 burbujas por minuto durante 8 horas.

Antes de introducirse las laminitas de cobre en la prueba se limpiaron perfectamente y se pesaron antes y después de su uso. Su objeto fue servir como catalizador; acelerando la velocidad de la reacción. No se notó ninguna disminución de peso.

Como en las pruebas anteriores se determinó el Índice de Peróxido antes y después del ensayo, notándose como era de esperarse aumentos.

A continuación se dan a conocer en la siguiente tabla los valores encontrados:

Grasa o Aceite de	Composición %	IL in.	IL fin.	E.O.
Coco hidrogenado	— — — —	0	0.8	N
Algodón hidroge-				
nado	— — — —	3.4	7.6	N
Semilla de algodón	o=22.9 1=47.8	2.0	31.4	R
Res con cobre	o=48.3 1= 2.7	0.42	>200	R
Res aromatizada con				
cebolla	— — — —	0.20	1.6	N
Res aromatizada con				
apio	— — — —	1.6	2.8	N
Cacahuete con cobre	o=60 1=21	0	32	LR
Maíz con cobre	o=48.8 1=34	0	28.4	LR
Maíz	— — — —	1.28	25.2	LR
Pollo 1	o=43 1=18.4 p= 7.1	2.48	4.8	LR
Pollo 2	— — — —	2.0	4.0	N
Cerdo sin A. O	o=41.2 1= 5.7	1	>200	R
Oliva	o=81.6 1= 7.0	5.2	9.2	LR
Mantequilla*	o=26 1= 3.1	0	1.2	LR

o= oleico N= normal IL in.= Índice de Lea inicial
 1= linoleico o li. R= rancia IL fin.= Índice de Lea final
 nólico.
 A.O= antioxidante E.O= Examen Orga.
 p= palmitoleico léptico al final
 de la prueba.

*= tomada como promedio

Nota: Todas las grasas estaban estabilizadas excepto la de cerdo.

Observando el presente cuadro notamos lo siguiente:

Las dos grasas, de coco y algodón hidrogenadas, aumentaron muy poco en sus Índices de Peróxido como era de esperarse, pues, sus dobles enlaces disminuyen al saturarse con hidrógeno. Después del ensayo se conservaron normales organolépticamente, habiendo aumentado sus Índice de Lea de 0 a 0.8 y de 3.4 a 7.6 respectivamente. La otra grasa de algodón dio como Índice de Lea final = 31.4 y su Examen Organoléptico indicó rancidez. Es decir siendo las mismas grasas con oleico = 22.9% y linoleico = 77.8 % de composición, existe una diferencia muy grande en su comportamiento durante la conservación; hasta el punto que pareciera que se trata de grasas de distinta procedencia.

Siguen luego en la lista tres grasas de res, una de ellas se catalizó su oxidación y dió un Índice de Lea final = 200 y un Examen Organoléptico rancid; es un buen ejemplo del efecto prooxidante del cobre. Las otras dos grasas aumentaron poco su Índice de Peróxido y su Examen Organoléptico fue normal en los dos casos; pues se trata de una grasa con 2.7% de linoleico solamente. La de cacahuete con cobre es un caso parecido a la de res con cobre, y a la siguiente, maíz con cobre.

Las dos de pollo muestran diferencias en su Examen Organoléptico, una de ellas salió ligeramente rancia y la otra normal, sus Índices de Lea inicial están de acuerdo con estos resultados pues el de la primera fue 2.48 y el la segunda = 2.0. Cabe decir que en cuanto más se aproxima a un Índice de Peróxido = 5 en grasa de pollo su sabor y olor a rancio tienden a hacerse notorios. La de cerdo sin antioxidante nos enseña la valiosa protección de los mismos, aunque no es de las grasas con más alto contenido en ácido linólico. Las de oliva y mantequilla entran en alguno de los casos anteriores, es decir que no ofrecen nada de particular.

Conclusión:

Como se observan en las gráficas correspondientes a la parte experimental las grasas que más fácilmente se oxidan son las que contienen mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados, y de éstos los que tienen grupo metileno activo. Dos dobles enlaces contiguos a un grupo metileno repercuten en una mayor velocidad de oxidación siendo de 20-40 veces mayor que la de los compuestos con un solo doble enlace. Según se vio antes, Stirton y col. (2) demostraron que la relación de la velocidad de absorción de oxígeno a 100° C del, estearato de metilo: linoleato de metilo: linolenato de metilo es: 1: 11: 114: 179.

Lo anterior se comprueba con los resultados anotados en el capítulo IV experimental, gráficas 1-6 y el cuadro del ensayo Swift.

Temperaturas de 100° C o arriba son perjudiciales. Se sabe que los peróxidos son relativamente inestables a 100° C o arriba de ella. Y los radicales más probables de iniciar la cadena de autooxidación son los formados por la descomposición de un peróxido. A más alta concentración de peróxidos corresponde mayor velocidad de descomposición (Gráficas 5 y 6)

Se mencionó entre los factores que afectan el desarrollo de la rancidez oxidativa al cobre y al hierro, los cuales pueden pasar a la grasa provenientes del equipo de proceso. En cantidades muy pequeñas son perjudiciales actuando como prooxidantes; son dañinos en cantidades muy pequeñas, por ejemplo el cobre en 1-10 de 1 p p m de ión y el hierro en 1 p p m disuelto. Ya vimos lo anterior con las grasas de res y de cacahuete a las cuales se les adicionó cobre antes de someterse al ensayo del "oxígeno activo".

Las gráficas comparativas de conservación a 100° C (5 y 6) grasas de pollo y de res. nos indican los efectos benéficos de los antioxidantes y sinergistas. Su ausencia se nota en la grasa de cerdo sin antioxidante pues durante el ensayo A.O.M. aumentó en su Índice de Peróxido de 1 a >200.

Algunos tipos de filtros como los de carbón por ejemplo, absorben los antioxidantes.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA.

- (1) LUNDBERG W. O.
AUTOXIDATION AND ANTIOXIDANTS (IN TWO VOLUMES)
INTERSCIENCE PUBLISHERS. A DIVISION OF JOHN WILEY
1961 AUSTIN, MINNESOTA.
- (2) MARLEY KLARE S.
FATTY ACIDS (SECOND EDITION PART 2
INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC. NEW YORY 1961
CAPITULO XIV. DANIEL SWERN. PAG. 1387 Y SIGUIENTES.
- (3) BAILEY ALTON E.
ACEITES Y GRASAS INDUSTRIALES
EDITORIAL REVERTE, S. A.
BARCELONA. BUENOS AIRES. MEXICO. MCMLXI
TITULO DE LA OBRA ORIGINAL: INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS (2a-ED)
VERSION ESPAÑOLA POR: LUIS MORA CARTAYA. ANTONIO GARCIA PADRON.

CAP. 1. PAG. 4 — 32
CAP. 2. PAG. 41 — 56
CAP. 6. PAG. 102 Y SIGUIENTES.
- (4) DIARIO OFICIAL DE MEXICO 15/2-58
PAG. 10 ARTS 22 Y 23.

- (5) FIESER LOUIS F. Y FIESER MARY.
QUIMICA ORGANICA
VERSION ESPAÑOLA DE FRANCISCO GIRAL
SEGUNDA EDICION EN ESPAÑOL DE LA TERCERA EDI-
CION EN INGLES DE REINHOLD PUBLISHING CORPORA-
TION. NUEVA YORK, REIMPRESION DE 1958.
EDITORIAL GRIJALBO, S. A. MEXICO, D. F. 1960.
PAG. 479 -- 480 -- 483 . 496.
- (6) WINTON ANDREW L. Y WINTON KATE BARBER.
ANALISIS DE ALIMENTOS
EDIORIAL HISPANO AMERICANA S. A.
2a. EDICION. BARCELONA 1958.
VERSION ESPAÑOLA POR FRANCISCO JOSE VALLEJO
PAG. 577 Y SIGUIENTES.
- (7) WINTON ANDREW AND WINTON KATE BARBER
THE SRUCURE AND COMPOSITION OF FOODS
JOHN WILEY & SONS, INC.
FOURTH PRINTIG. MARCH 1950. NEW YORK.
VOLUME I PAGS. 85 Y 86.
- (8) ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS
OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS.
EIGHTH EDITION, 1955
PUBLISHED BY THE A. O. A. C. WASHINGTON 4, D. C.
PAG. 467 Y SIGUIENTES.
- (9) PROSPECTO ANTIOXIDANTES TENOX. EASTMAN FOOD
GRADE ANTIOXIDANTS.
EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, INC. SUBSIDIARY OF
EASTMAN KODAK COMPANY, KINGSPORT. TENNESSEE.
- (10) MANUEL SUISSE DES DENREES ALIMENTAIRES.
SOCIETE SUISSE DES CHIMISTES ANALYSTES.
INDICE DE LEA E INDICE DE ACIDEZ.