

108
2 Gen



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

TECNOLOGIA DE GRASAS Y ACEITES

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A :
IGNACIO VARGAS DE LA ROSA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

INTRODUCCION	1
1.- GENERALIDADES	3
1.1 Clasificación de los lípidos	5
1.2 Acidos grasos	5
1.2 a Acidos grasos esenciales	7
1.2 b Propiedades físicas y químicas de los acidos grasos	8
1.3 Análisis de grasas y de aceites	10
2.- POLIMORFISMO	21
2.1 Análisis de las formas cristalinas	22
2.1 a Calorimetría diferencial de barrido	23
2.1 b Espectroscopia en el infrarrojo	25
2.1 c Rayos X	25
2.2 Polimorfismo en triacilglicéridos monoácidos saturados con número par de átomos de carbono	30
3.- DETERIORO DE LIPIDOS	41
3.1 Rancidez hidrolítica	41
3.2 Rancidez oxidativa	42
3.2 a Autooxidación	42
3.2 b Inhibición de la reacción	49
3.3 Oxidación por lipoxigenasa	58
3.4 Oxidación por grupo hemo	60
3.5 Determinación del grado de oxidación	64
3.6 Prueba de estabilidad de grasas y de aceites	69
3.7 Reversión	69
3.7 a Teoría del ácido linolenico	71
3.7 b Teoría del ácido isolinoleico	72
3.7 c Teoría de los fosfátidos	73
3.7 d Teoría de la materia insaponificable	74
3.7 e Caracterización de los compuestos de la reversión	74
4.- ELABORACION DE GRASAS Y DE ACEITES COMERCIALES	76
4.1 Obtención de grasas y de aceites	76
4.2 Modificación de grasas y de aceites	78
4.2 a Hibernación y fraccionamiento	79
4.2 b Hidrogenación	86
4.2 c Interesterificación	102
4.3 Grasas plásticas comestibles	122
5.- ASPECTOS NUTRICIONALES DE ACEITES Y GRASAS PROCESADAS	140
5.1 Efecto del procesamiento en ácidos grasos	140
5.2 Aspectos nutricionales en grasas sobrecalentadas	143
5.2 a Compuestos tóxicos provenientes de grasas sobrecalentadas	146
5.2 b Grasas polimerizadas y cicladas	147
CONCLUSIONES	151
BIBLIOGRAFIA	153

I.- INTRODUCCION.

La Tecnología de grasas y de aceites, es por sí misma un campo bastante amplio e interesante y aún cuando los fundamentos de su procesamiento han cambiado poco, existe una gran variedad de modificaciones que se han introducido y que son resultado de los estudios realizados en relación, precisamente a las bases en las cuales están apoyadas las diferentes operaciones unitarias de el procesamiento de grasas y aceites. De hecho, los avances tecnológicos van siempre apoyados en consideraciones teóricas y experiencias a nivel piloto, y es el avance continuo en ese aspecto lo que hace posible la modernización de aquellos.

El objetivo de este trabajo es presentar una visión actualizada de la Tecnología de Grasas y Aceites, para tal efecto se hace una recopilación de los últimos adelantos realizados en el área, consultando de forma preferente revistas especializadas, enfocándose a los últimos diez años de investigación, sin dejar de señalar los fundamentos de la operación en cuestión, cuyo conocimiento, como se podrá observar, puede datar de varios años atrás dependiendo de la que se trate.

La investigación presente va encaminada a aquellos estudiantes con conocimientos básicos de Química de Alimentos y Análisis de Alimentos. que estén interesados en profundizar en el área de procesamiento de grasas y aceites, manteniendo de esa manera sus conocimientos actualizados.

En cuanto al contenido del trabajo, a la par con el procesamiento se señalan algunas de las implicaciones nutricionales y toxicológicas que pueden presentarse en el producto procesado en función de la operación realizada o de las

condiciones en las que se haya realizado la misma.

Como podrá apreciarse no se circunscribe exclusivamente a la elaboración de dichos compuestos, sino que considera algunos otros aspectos de interés general para el Técnico de Alimentos (aspectos nutricionales, toxicológicos, conservación del producto, reacciones de modificación, cinéticas de reacción etc).

De particular interés son las reacciones de modificación y se le da un tratamiento especial, como podrá observarse más adelante, debido principalmente a dos razones.

- a) La importancia creciente que cada una de esas operaciones (hibernación, interesterificación e hidrogenación) representan en el desarrollo de la Tecnología, y
- b) Su utilización ya sea individualmente o en forma combinada en la obtención de productos que en condiciones normales son poco asequibles o cuyo costo los hace poco rentables para su utilización como materia prima.

1.- GENERALIDADES.

El término lípido es utilizado para describir un gran número de sustancias que son solubles en disolventes orgánicos (como dietil éter, éter de petróleo, cloroformo y tetracloruro de carbono) y generalmente insolubles en agua; sin embargo, algunos compuestos clasificados como tal, son solubles en agua como es el caso de la lecitina. Todas ellas pueden ser utilizadas en el metabolismo animal, lo cual elimina a los productos derivados del petróleo de ésta clasificación (63). Los lípidos son un grupo de descompuestos de estructura heterogénea, muy abundantes en la naturaleza, en donde las grasas y los aceites son los representantes más importantes; están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno y en ciertos casos nitrógeno y fósforo (10, 23, 24). Existen diferentes familias de lípidos, pero las propiedades distintivas de todo ellos se derivan de la naturaleza hidrocarbonada que representa la porción principal de su estructura.

Desempeñan diversas funciones biológicas importantes como 1) componentes estructurales de las membranas, 2) transporte y almacenamiento de combustible catabólico, 3) cubierta protectora de muchos organismos y, 4) componentes de la superficie celular relacionadas con el reconocimiento de las células, y con la inmunidad de los tejidos. Algunas sustancias clasificadas como lípidos poseen una intensa actividad biológica, como es el caso de algunas vitaminas y hormonas (54).

Aunque constituyen una clase bien definida de biomoléculas, con frecuencia se presentan combinados con otras a través de distintos enlaces, que inclu

yen los covalentes, constituyendo compuestos híbridos como son los glicolípidos, que contienen lípidos y glúcidos y las lipoproteínas, formadas por lípidos y proteínas. En éstas las propiedades físicas y químicas características de sus componentes están fusionadas para cumplir tareas biológicas especializadas: en el caso de las lipoproteínas se presentan en dos grupos principales a) de transporte y b) de sistemas de membrana: en éstas los lípidos y las proteínas no están unidos covalentemente pero se mantienen así por interacciones hidrófobas entre las porciones no polares del lípido y los componentes de la proteína (27,54).

En el área de los alimentos se tiene un especial interés por dos clases principales de lípidos: las grasas y los aceites, constituidos por ácidos grasos unidos por enlaces éster a una molécula de glicerol, formando triacilglicéridos principalmente. Por conveniencia se ha establecido que la diferencia entre una grasa y un aceite es que el primero es sólido a temperatura ambiente mientras que los segundos son líquidos, definición que no es totalmente correcta y tiende a desaparecer. Actualmente se utiliza el término grasa para referirse a los triacilglicéridos sin importar su estado físico a temperatura ambiente, siendo los aceites la forma líquida de éstos.

Las grasas y los aceites son nutrimentos fundamentales en la dieta de los animales ya que representa la forma más concentrada de calorías en los alimentos (9,10); además de su valor nutritivo, contribuyen en muchos aspectos a su textura, sirven como vehículo de las vitaminas liposolubles e influyen en el sabor y aroma de varios productos alimenticios, siendo las principales fuentes de éstos las semillas oleaginosas y los tejidos adiposos de los animales.

1.1 CLASIFICACION DE LIPIDOS.

Los lípidos han sido clasificados de diferentes maneras; sin embargo, la más satisfactoria es la que se basa en su estructura, así se tienen (65).

- a) Lípidos complejos saponificables, los cuales se caracterizan por tener ácidos grasos como componentes, comprenden los acilglicéridos, los esfingolípidos y las ceras. Reciben también el nombre de lípidos saponificables porque producen jabones (sales de ácidos grasos) por hidrólisis alcalina. (Cuadro 1.1)
- b) Lípidos sencillos que no contienen ácidos grasos y no son por tanto, saponificables, en los que se incluyen a los terpenos y esteroides: los primeros son compuestos lineales o derivados cíclicos, constituidos por dos o más unidades de isopreno, mientras que los segundos son derivados del terpeno escualeno. Los esteroides incluyen las hormonas adrenocorticales, los ácidos biliares y los alcoholes esteroides. El colesterol es el esteroide más común en los tejidos animales (54).

1.2. ACIDOS GRASOS.

Químicamente se ha establecido que un ácido graso es un ácido carboxílico de cadena alifática; aún cuando éstos están presentes en grandes cantidades como componentes de los lípidos saponificables, sólo trazas se encuentran en forma libre en células y tejidos, es decir, no esterificados. Existen alrededor de 100 diferentes tipos de ácidos grasos que han sido separados de varios lípidos de animales, de vegetales y de microorganismos; pueden poseer cadenas con número par o impar de átomos de carbono, recientemente se han encontrado cíclicos e hidroxilados. Todos poseen una cadena hidrocarbonada y un grupo carboxilo terminal: la cadena puede

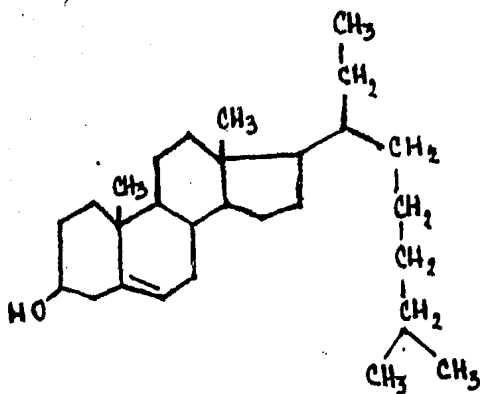


Fig. 1.1. Colesterol, un esteroles animal común.

Grasa Cruda		Saponificación
Grasas	} + Na OH	Sales de Na de ac.grasos + glicerol
Ceras		Sales de Na de ac.grasos + alcohol
Fosfoglicé- ridos.		Sales de Na de ac.grasos + glicerol + Na ₃ PO ₄ + anima.
Esteroles	}	No hay reacción (no saponificables).
Cademas hidrocarb.		
Pigmentos		

Cuadro 1.1. Clasificación de lipidos en saponificables y no saponificables de acuerdo a los productos de reacción con NaOH (65).

ser saturada, como es el caso del ácido palmítico, pueden tener uno o más dobles enlaces aunque unos pocos contienen dos o más de ellos; éstos últimos reciben el nombre de ácidos grasos poliinsaturados. Estos compuestos difieren unos de otros en la longitud de cadena y en el número de dobles enlaces, así como en la posición de los mismos, de tal forma que de acuerdo con éstas características se pueden hacer algunas generalizaciones sobre su comportamiento. La mayoría tienen una cadena entre 14 y 22 átomos de carbono, siendo los más comunes saturados los ácidos palmítico y esteárico (16 y 18 carbonos respectivamente); en términos generales los insaturados predominan sobre los saturados, tanto en plantas como en animales. En la mayoría de los compuestos monoenoicos (1 doble ligadura) la doble ligadura se encuentra entre los carbonos 9-10, mientras que en los poliinsaturados se encuentran separadas por un grupo metileno y solamente en pocos tipos de plantas los dobles enlaces están conjugados. (9,10,54,59).

1.2.a. Ácidos Grasos Esenciales.

Como resultado de algunas investigaciones (3,10,42), se estableció hace tiempo que para el organismo humano, existía una fracción lipídica indispensable representada por los ácidos linoleico, linolénico, araquidónico, oleico y palmitoleico que son los ácidos grasos insaturados de mayor significado metabólico en los mamíferos; sin embargo los dos últimos se eliminaron de la lista por encontrarse que pueden ser sintetizados en el organismo a partir de sus homólogos saturados, mediante la introducción de una doble ligadura (54). Recientemente, Hiray (1983) señala que el ácido araquidónico no puede definirse como indispensable, en virtud de que el organismo humano lo puede sintetizar a partir del ácido linolénico, gracias a la acción de la vitamina B₆.

Por otra parte, se ha demostrado que los glóbulos rojos son capaces de sintetizar el ácido linoléico, por lo que también pierde su carácter de elemento indispensable, tomando en cuenta que dicho término se asocia a la incapacidad del organismo para sintetizar dichos compuestos a partir de ácidos grasos saturados o sus precursores (65).

Debido a ésta situación, sólo el ácido linoléico se puede considerar como verdaderamente indispensable para el hombre. Se sabe que la deficiencia de éste compuesto produce alteraciones en la piel caída de pelo y pérdida de peso en ratas alimentadas con una dieta deficiente en dicho ácido (42).

1.2.b. Propiedades Físicas y Químicas de los Acidos Grasos.

Entre los componentes saturados de la serie de los ácidos grasos se presenta un incremento en el punto de fusión a medida que aumenta la longitud de la cadena; los compuestos insaturados no tienen ésta característica y su punto de fusión disminuye a medida que aumentan las insaturaciones; como se puede apreciar en la tabla 1.2 los ácidos grasos saturados tienen un punto de fusión mayor que los insaturados de la misma longitud de cadena. Una característica importante de los ácidos grasos es que se presentan en la naturaleza en la forma cis; sus homólogos trans, tienen un punto de fusión más elevado (59), tal es el caso del ácido oleico $p_f = 14\text{ C}$ y su homólogo trans; el ácido eláidico, $p.f. = 44\text{ C}$. En el cuadro 1.3 se observan las variaciones del punto de fusión de dichos compuestos, tanto en su conformación cis como trans, cuando el doble enlace se presenta en diferentes posiciones (la longitud de la cadena hidrocarbonada es de 18 carbonos).

Entre las propiedades físicas de los ácidos grasos cabe resaltar la presión

Saturados.					
Símbolo	Estructura	Nombre sistemático	Nombre común	P.f.(°C)	
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	n-Dodecanoico	laurico	44.2	
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	n-Tetradecanoico	mirístico	53.9	
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	n-Hexadecanoico	palmitico	63.1	
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	n-Octadecanoico	esteárico	69.6	
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	n-Eicosanoico	araquídico	76.5	
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	n-Tetracosanoico	lignocárico	86.0	
Insaturados					
16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-	palmitoleico	-0.5	
18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-	oleico	13.6	
18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-	linoleico	-5.0	
18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-	linolánico	-11.0	
20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-	araquidónico	-49.5	

Cuadro 1.2. Ácidos grasos más comunes en la naturaleza.

de vapor, ya que la relación entre ésta y el punto de abullición se utiliza con frecuencia en la práctica de destilaciones comerciales. La presión de vapor de los ácidos grasos muestra una desviación del comportamiento ideal, por lo que es difícil separar ácidos grasos que difieran en su composición en sólo dos carbonos. No obstante eso, se han separado comercialmente ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico y esteárico con una pureza del 90% por destilación.

Por otra parte es también importante considerar la solubilidad de estos compuestos en disolventes orgánicos, las relaciones de solubilidad para mezclas binarias de ácidos grasos muestran el efecto de mutua solubilidad de un ácido en otro, lo que hace difícil la obtención de un producto puro por cristalización (59,23).

ANALISIS DE GRASAS Y ACEITES.

Las determinaciones más comunes que se practican en las grasas y aceites son las siguientes: Humedad y materia volátil; punto de fusión, gravedad específica, índice de refracción, índice de saponificación, índice de iodo, ácidos grasos libres, índice de solidificación de ácidos grasos, índice de acetilo, punto de humo, de ignición y combustión. El índice de Reichert - Meissl y Polenske se emplean principalmente en la industria de lácteos para detectar posibles adulteraciones por sustitución de grasa butírica.

Preparación de la Muestra.

Usar muestra líquida libre de sedimentos (28.001)

Use muestra clara y libre de sedimentos, invirtiendo el recipiente varias veces. Si la muestra líquida contiene sedimentos, libere estos de las pare

des del recipiente y distribuya uniformemente en el aceite para hacer la de terminación de humedad y materia volátil. Para determinaciones que pudieran ser afectadas por la posible presencia de agua (Índice de Iodo) seque la muestra de la forma siguiente: Agregue Na_2SO_4 anhidro en porción de 1-2 g por cada 10g de muestra y mantenga en horno a 50° . Agite vigorosamente y filtre para obtener un filtrado claro. La preparación de muestra sólida para determinación de humedad y materia volátil se hace de la forma indicada en 28002. Para otras determinaciones se funde la muestra en un horno a una temperatura al menos 10° por encima del p.f. si está clara, se procede directamente si está turbia o contiene sedimentos, filtrarla en el mismo horno. Para determinaciones que pudiesen ser afectadas por la presencia de agua, caliente una preparación de la muestra a 50° o 10° por encima del punto de fusión.

Para retardar la rancidez, mantenga aceite o grasa en un lugar fresco y protéjalos del aire y luz.

a) Humedad y materia volátil en aceites y grasas. (Método de horno al vacío)

Suavice la muestra, si es necesario, por calentamiento ligero, teniendo cuidado de no fundirla. Cuando esté suficientemente blanca, mezclela totalmente con agitación mecánica. Pese $5 \pm 0.2\text{g}$ de muestra preparada en un plato de Al. de aprox. 5 cm. de diámetro y 2cm. de profundidad con tapa corrediza hermética. Seque a peso constante en horno al vacío a temperatura constante $20-25^\circ\text{C}$ debajo del punto de ebullición del agua a la presión de trabajo, la cual debe ser de 100 mm Hg. Enfríe 30 min. en un desecador y pese. El peso constante se obtiene cuando en 2 periodos sucesivos de secado de 1 hora muestran pérdida menor o igual al 0.05%. Re

portar % pérdida en peso como humedad y materia volátil.

b) Punto de Fusión (Método del capilar) 28.014.

Coloque aproximadamente 10 milímetros de grasa fundida y filtrada dentro de un tubo capilar de paredes delgadas y de 1 mm de diámetro interno. Se sella el tubo con la muestra exponiéndolo a un flama ligera. Mantener el tubo (o los tubos) en refrigerador a una temperatura de $4-10^{\circ}$. Unir el tubo a un termómetro con divisiones a 0.2° . Se suspenden en un vaso, copa de 600 ml. el cual tiene agua hasta la mitad del mismo, de tal manera que el termómetro se sumerge 30 mm. Empezando a unos $8-10^{\circ}$ por debajo del punto de fusión de la muestra, se aplica calor de tal manera que produzca un aumento de temp. de aproximadamente $0.5^{\circ}/\text{min}$, agitando el agua en el baño por una corriente ligera de aire o con un agitador.

Se toma la temperatura de fusión como el punto en el cual la muestra se vuelve transparente (se utiliza algunas veces lente de aumento para observar mejor el cambio) se reporta el promedio de 3 determinaciones (deberán concordar con aproximación menor de 0.5°).

c) Gravedad Específica (Aparente) de aceites.

Método de Picnómetro: (28.007).

Llenar el picnómetro, limpio y seco con muestra previamente enfriada a 20° , se coloca en un baño de agua a una temperatura constante de 25° durante 30 min. se ajusta el nivel del aceite en el picnómetro y se cierra. Se remueve del baño se seca y se pesa. Se resta el peso del picnómetro más aceite- peso del picnómetro vacío y se divide la diferencia entre el peso de agua a 25° . El cociente es la gravedad específica a $25/25^{\circ}$ (apá

rente).

Si la gravedad específica del aceite se determina a una temperatura diferente; la gravedad específica a 25° puede ser calculada con la fórmula siguiente:

$$G = G^1 + 0.00064 (T-25^\circ)$$

donde G = gr. esp a 25° T = temperatura a la cual se determinó la

G^1 = gr. sp a T/25° gr. esp.

0.00064 = correlación media para 1°.

d) Índice de Refracción.

Este índice se utiliza con cierta frecuencia para identificar una aceite o comprobar su pureza y se toma como la relación entre el seno del ángulo de incidencia y el de refracción, cuando un haz de longitud de onda de 589.2 nanómetros pasa del aire al aceite. Se determina con el refractómetro de Abbe o de Zeiss (7) a 20°C en el caso de los aceites y a 40°C en el caso de las grasas. El índice de refracción decrece con un aumento de la temperatura y viceversa; el coeficiente por cada grado centígrado es de 0.00035 para la mayoría de los aceites y de 0.00036 para la mayoría de las grasas (10,23). Por lo tanto, si la determinación se realiza por encima o debajo de la temperatura estandar se suma o se resta a la lectura del coeficiente por cada grado centígrado.

e) Índice de Saponificación (Índice de Koettstorfer) 28.029.

Se define como los mg. de KOH requeridos para reaccionar con todos los grupos reactivos (ácidos grasos libres y ésteres) en un gramo de muestra. Pese aproximadamente 5 g de muestra filtrada y colóquelos en un matraz erlenmayer de 250 ml. Coloque 50 ml de solución de potasa alcohólica en

el matraz con una pipeta, dejando escurrir un tiempo determinado. Conecte el matraz, a un condensador de aire y ebulle (caliente) hasta que la mezcla esté totalmente saponificada (aprox. 30 min). Enfríe y titule con HCl 0.5 N, usando fenolftaléina como indicador. Correr un blanco usando la misma pipeta del problema y dejando escurrir el mismo tiempo. Índice de saponificación (mg. de KOH requeridos para saponificar 1g. de grasa) = $\frac{28.05 (B-S)}{g \text{ muestra}}$

Donde:

B = ml. de solución 0.5 N requerida por el blanco.

S = ml. de solución 0.5 N requerida por la muestra.

f) Índice de iodo. Método de Hanus.

Se define como la cantidad de gramos de iodo absorbidos por 100 g. de muestra.

Preparación de la solución de Hanus. Se disuelven 13.615 g. de iodo en 825 ml. de ácido acético glacial. Se calienta en un caso de ser necesario se deja enfriar. Se toman 25 ml. de la solución y se titulan con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ empleando almidón como indicador.

Por otro lado se prepara una solución acética de bromo, adicionando 3 ml de bromo a 205 ml. de ácido acético glacial; se toman 5 ml. y se adicionan 10 ml. de KI al 15% y se titula con solución 0.1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizando almidón como indicador. Con los datos obtenidos se aplica la siguiente fórmula:

$$A = \frac{B}{C}$$

Donde A = ml. de solución de bromo requerida

B = 800 x equivalente de tiosulfato de 1 ml. de solución acética -
de Iodo y

C = equivalente de tiosulfato de 1 ml. de solución de Br.

Si es necesario diluir se utiliza ácido acético.

Procedimiento.

Pase aproximadamente 0.5 g. de grasa o 0.25 g. de aceite en un matraz esmerilado de 500 ml. y disuelva en 10 ml. de cloroformo. Se agragan con pipeta 25 ml. de solución de Hanus, dejando que la pipeta escurra un tiempo determinado, se deja en la obscuridad durante 30 minutos agitando de vez en cuando (El tiempo debe ser medido exactamente para obtener resultados reproducibles).

Añadir 10 ml. de solución de KI al 15% y 100 ml. de agua recientemente hervida y fría, lavando cuidadosamente la tapa para arrastrar el I_2 que pudiese quedar en ella. La muestra se titula con una solución de $Na_2S_2O_3$ 0.1N el cual se añade gradualmente, con agitación constante, hasta que el color amarillo de la solución casi desaparezca. Se agregan unas cuantas gotas de indicador de almidón y se continúa la titulación hasta que desaparezca el color azul. Casi al final de la titulación se tapa el matraz y se agita violentamente para asegurarse que no hay más Iodo en solución.

Se corren 2 blancos al mismo tiempo que la determinación de la muestra.

La fórmula para calcular el % de Iodo absorbido por el método de Hanus -

$$\text{es: } \% I_2 \text{ abs} = \frac{(B-S) * N * 12.64}{\text{g de muestra}}$$

Donde B = ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastados en el blanco.

S = ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastados en la muestra.

N = Normalidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

g) Acidos Grasos (Libres) 28.032

En aceites Crudos y Refinados.

a) En Aceites Crudos.- Pese 7.05 g. de aceite en un matraz erlenmayer - de 250 ml. o una botella de 4 onzas. Añada 50 ml. de alcohol, previamente neutralizado con 2 ml. de fenolftaleína y suficiente NaOH 0.1N. Titule con NaOH 0.25N con agitación vigorosa hasta que un color rosa palido aparezca y persista 1 min. Reporte como % ácidos grasos libres expresado como ácido oleico: ml. NaOH 0.25N usados en la titulación - corresponden a este %.

b) En aceites Refinados.- A 50 ml. de alcohol, colocados en un matraz - de 150 ml. limpio y seco, se añaden unas gotas de aceite y 2 ml. de - fenolftaleína. Coloque el matraz en agua a 60-65° y agregue suficien - te NaOH 0.1N hasta un tono rosa pálido. Pese 56.4 g. de aceite en el alcohol neutralizado y titule con NaOH 0.1N, agitando y calentando - ocasionalmente la mezcla hasta que el color rosa pálido aparezca en - el alcohol. Multiplique los ml. de NaOH por 0.05 y reporte como % de ácidos libres expresados como ácido oleico.

Los ácidos grasos libres pueden también ser expresados en términos de índice de acidez (índice de acidez) (mg. KOH necesarios para neutrali - zar 1g. de muestra) % acidos grasos libres (como ácido oleico).

h) Indice de Solidificación de Acidos Grasos (9).

Originalmente se desarrolló esta determinación para evaluar los ácidos grasos utilizados en la manufactura de jabones: el método consiste en saponificar una grasa para obtener los jabones correspondientes, los cuales se acidifican, se purifican y se enfrían con lentitud hasta que cristalizan. En ese punto se toma la temperatura y se expresa como tal.

1) Índice de Hidroxilo de Aceites y Grasas (7).

Método de Acetilación 28.020.

El índice de hidroxilo es el número de equivalentes de KOH necesarios para hidroxilar 1g. de muestra. Aplicable a aceites, grasas y derivados como mono y diacilglicéridos y ácido hidroxiesteárico.

De acuerdo al valor de hidroxilo esperado, se pesan las sig. cantidades de muestra en un matraz erlenmayer de 250 ml. con tapón standar, para la acetilación.

Índice de hidroxilo	Peso (g)
0 - 20	100 0.1
20 - 50	5
50 - 100	3
100 - 200	2

Se pesan 9-11 g. en otro recipiente para la determinación de acidez.

Se pipetan 5 ml. de anhídrido piridín-acético y se colocan en el matraz la muestra para acetilación. Para muestras con índices de hidroxilo que contiene de 0-20 añadir 5 ml. adicionales de piridina. Se mezclan completamente por agitación. Se corre al mismo tiempo un blanco.

Coloque los matraces en baño de vapor, conecte a un condensador y caliente 1 hora (No usar parrilla). Añada 10 ml. de agua y caliente otros 10

min. Deje enfriar los matraces sin retirar el condensador. Agregue 10 ml. de n Bu OH, aproximadamente la mitad a través del condensador, y use el resto para lavar el matraz. Añada 1 ml. de fenolftaleína y titule con solución alcohólica 0.5N de KOH.

Añada 10 ml. de piridina neutralizada a fenolftaleína, para la muestra de determinación de acidez. Agite suavemente para mezclar, añada 1 ml. de fenolftaleína y titule con solución 0.5N de potasa alcohólica.

$$H.V. = [B = (W \times V/C) - S] * Normalidad * 56.1 / W.$$

V = ml. KOH para titulación ácida B = ml. KOH empleados en el blanco.

C = g. de muestra para titulación de acidez. S = ml. KOH empleados para la muestra acetilada W = g. de muestra utilizada para la acetilación.

j) Punto de Humo, Ignición y Combustión.

Los puntos de humo, ignición y combustión de un material graso son medidas de su estabilidad térmica cuando son calentados en contacto con el aire. El punto de humo es la temperatura a la cual los productos de descomposición se desarrollan en una cantidad suficiente para tornarse visibles; el punto de ignición es la temperatura a la cual dichos compuestos son producidos a una velocidad tal que permitan la ignición pero sin mantener la combustión, la temperatura a la cual se mantiene ésta se le denomina punto de combustión.

Los ácidos grasos son menos estables que los acilglicéridos, de ahí que los índices anteriores dependen principalmente del contenido de ácidos grasos libres (10,23). En general se observa una disminución en los índices a medida que aumenta el contenido de ácidos libres (10).

k) Índice de Reichert Meissl y Polenske (7) 28.039. .

Pese en un matraz de 300 ml. limpio y seco 5 ± 0.1 g. de muestra. Añada 20 ml. de solución glicerol soda y caliente con agitación, ya sea con flama o con parrilla hasta saponificación completa. No debe quedar aceite en la superficie. Enfríe el frasco a 100° (aprox. 5 min.) y disuelva el contenido en 135 ± 1 ml. de agua recientemente hervida, con mínima pérdida de vapor de agua (los 135 ml. de agua se miden convencionalmente de un matraz erlenmayer de 125 ml. previamente colibrado para medir 134.6 ± 1.0 g. H_2O a $25^\circ C$). Añada 6 ml. H_2SO_4 (1+4) y 15 piezas de SiC. Destilar y adaptar la flama de tal manera que se colecten 110 ml. de destilada en 30 ± 2 min. (midiendo el tiempo desde el paso de la primera gota de destilado del condensador al matraz receptor), se recibe en un matraz a aprox. $20^\circ C$.

Cuando se han destilado 110 ml. se reciben los restantes en un matraz colector de 25 ml. se apaga el mechero y se separa el condensador. Se mezcla suavemente. El matraz, conteniendo el destilado se sumerge casi completamente en agua a 15° durante 15 min, se filtra y se titulan 100 ml. del filtrado con NaOH 0.1N, usando fenolftaleína como indicador. Una coloración rosa debe permanecer 2-3 min. El índice de Reichert Meissl es igual a la cantidad de ml. NaOH usados. corregidos por la titulación obtenida en la determinación del blanco x 1.1 calculado a 5.00 g. de muestra. Remueva el remanente de los ácidos solubles de los insolubles filtrando y lavando con 3 porciones de 15 ml. de agua a 15° , cada una de ellas pasada a través del condensador y los matraces de 110 y 25 ml. Disuelva los ácidos insolubles pasando 3 porciones de 15 ml. de alcohol neutralizado a través del papel filtro, habiendo lavado anteriormente con ellas el condensador y los matraces de 110 y 25 ml. Los 3 lavados combinados se titulan con NaOH usando fenolftaleína. El índice

de Polenske es el número de ml. NaOH 0.1N requeridos para la titulación, después de que el resultado se corrige por la titulación obtenida en la determinación del blanco, y calculada a 5 g. de muestra.

Algunas otras determinaciones que se practican en grasas y aceites son: disolventes insolubles en agua, determinación de impurezas, materia insaponificable, color y presencia de materiales no comestibles o petróleo. Con respecto al índice de aceto, que comúnmente se desarrolla junto con el de hidroxilo no se menciona debido principalmente a que es una técnica que ha sufrido algunas modificaciones importantes e incluso en el Manual de la A.O.A.C. de 1984, aparece como uno de los métodos en observación.

Cabe mencionar que hay una gran variedad de análisis que se practican en grasas y aceites, solo se mencionan las más comunes, los señalados anteriormente nos dan información cuantitativa acerca de la muestra analizada sin obtener a la estructura de la misma. Si el análisis va enfocado a ese aspecto se debe hacer uso de otros métodos un poco más sofisticados entre los que se pueden mencionar: cromatografía en el infrarrojo y análisis por difracción de rayos X.

2.- POLIMORFISMO

Se conoce con este nombre a la presencia de varias formas cristalinas para un acilglicérido determinado, lo cual, a su vez, lleva asociados diferentes puntos de fusión para el compuesto; la formación de estos distintos estados depende de las condiciones de procesamiento (temp. presión, etc.) del aceite o la grasa. El conocimiento exacto del comportamiento de las grasas en lo referente a su cristalización es de gran importancia en el desarrollo tecnológico de algunos productos (99). Por ejemplo, la manteca de cacao que puede tener las siguientes formas polimórficas de acuerdo con Minife (1970); de las cuales sólo la beta da una consistencia adecuada cuando se utiliza en la elaboración de chocolate.

Forma Gamma.- Producida por enfriamiento rápido de la grasa líquida. Su punto de fusión es de aproximadamente 17°, es inestable y tiende a transformarse.

Forma Alfa.- Se forma rápidamente aún a bajas temperaturas. Su punto de fusión es de 21-24°C.

Forma Beta'.- Producida por cambio de la forma alfa. Su punto de fusión es de 27-29°C.

Forma Beta.- Es la forma más estable, tiene un punto de fusión de 34-35°C.

Estos cambios en los p.f. están relacionados con el tamaño y la forma del cristal, lo cual a su vez se refleja en los patrones de rayos X que cada estado -

cristalino desarrolla. Así, por ejemplo, el comportamiento polimorfo de la triestearina ha sido ampliamente estudiado (32,71); Baduí (1982), reporta los cambios que se presentan en este compuesto: al enfriar el triacilglicérido por debajo de la temperatura ambiente se cristaliza la forma alfa, para la cual se observa un espaciado corto de 4.2° , en el cual existe un alto grado de libertad de movimiento. Si la forma alfa se calienta hasta fundir la a 54°C se transforma en beta, que es más estable, tiene un espaciado corto de 4.6 \AA y funde a 73°C . Si el acilglicérido se enfría solo a unos cuantos grados por encima de la temperatura de fusión de la forma alfa y se conserva a esa temperatura, se induce la forma intermedia beta', con espaciados cortos a 3.8 y 4.2 \AA . (9)

A continuación se mencionan los métodos más comunmente empleados en el estudio del polimorfismo; igualmente, se presentan los resultados obtenidos con estas técnicas al analizar triacilglicéridos con número par de átomos de carbono y la forma de clasificación de cada tipo de cristal de acuerdo con el método de análisis.

2.1. ANALISIS DE LAS FORMAS CRISTALINAS

Existen varios métodos de análisis reportados en la literatura para determinar las estructuras de los cristales (14,40,41,60), siendo los más utilizados la calorimetría diferencial de barrido (CDB o DSC, en inglés), la espectrometría en el infrarrojo y los rayos X.

2.1.a. Calorimetría diferencia de barrido (DSC)

Este método relaciona los diferentes puntos de fusión de la muestra con formas cristalinas específicas; es decir. no proporciona información acerca de

la estructura del cristal, sino trabaja en función de datos calóricos, como calor de fusión, calor de transición y calor de cristalización. Lovegren (1978) ha usado exitosamente esta técnica para el estudio del polimorfismo.

La clasificación de los cristales se hace con base en la mayor o menor estabilidad a la fusión, así por ejemplo, se da el nombre de cristales beta a aquéllos que presentan un punto de fusión mayor y los alfa se asocian con aquella forma cristalina que funde a la menor temperatura; entre estas dos hay una intermedia a la que se llama beta', para facilitar la comparación con los polimorfos reportados en la literatura (9,10). De aquí se desprende lo que de acuerdo con Lovegreen (1978) es el punto de fusión de los triacilglicéridos: la temperatura a la cual funde el polimorfo más estable.

Para estudiar el comportamiento en la cristalización, la muestra se solidifica a una velocidad de enfriamiento constante (con el fin de dar consistencia a los resultados); después de esto se coloca en un calorímetro cuya temperatura va aumentando con una velocidad constante (5 o 10°C/min. generalmente). De estos estudios se obtienen datos calóricos con los que se hace una gráfica como la mostrada en la Fig. 2.1.

Los cambios endotérmicos se representan en la parte superior de la línea basal, y el área del pico es una medida directa del calor absorbido cuando funde un polimorfo particular. Algunos de ellos no son lo suficientemente estables para fundir completamente antes de ser convertidos a un polimorfo superior; cuando la fusión parcial de una forma cristalina determinada va acompañada por una transición a un cristal más estable, el área bajo la curva será en tal caso una medida de el calor absorbido durante la fusión,

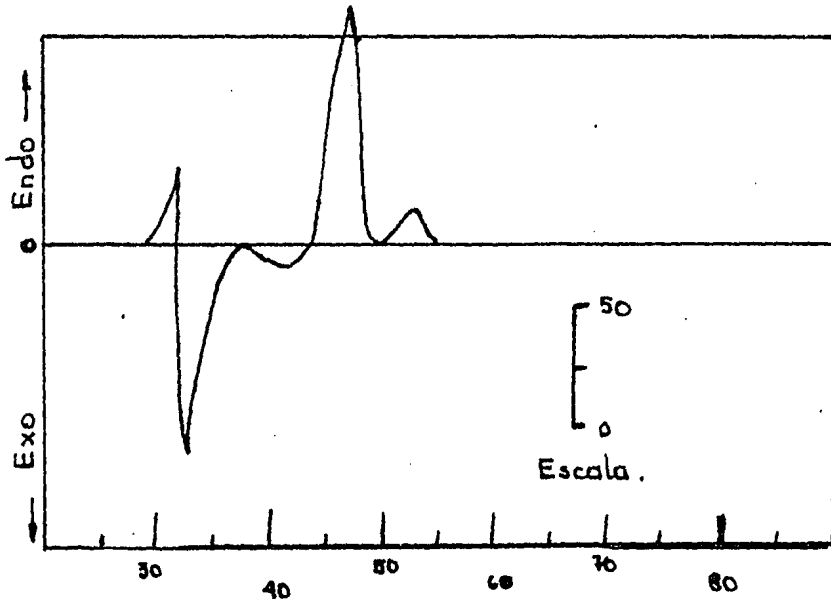


Fig. 2.1 Curva de calentamiento (calorimetría diferencial de barrido) para dipalmitato laurina, la velocidad de éste fue de 5 c/min. La determinación se hizo a partir de la masa fundida. (58).

menos el calor cedido durante la transición y cristalización de la forma - polimórfica más estable. Cuando un polimorfo funde completamente, entonces cristaliza en una conformación más estable, el área del pico endotérmico - es una medida del calor de fusión para dicho polimorfo. (50).

2.1.b. Espectrometría en el infrarrojo.

El método se basa en las absorciones características que tienen los diferentes grupos funcionales cuando son sometidos a un haz de luz infrarroja de diferentes longitudes de onda; cada grupo funcional da una señal, la cual es captada en la gráfica que se corre en la determinación. Por comparación con estándares se identifica a los grupos presentes en un espectro particular (40).

2.1.c. Rayos X.

El espaciado de unidades moleculares o atómicas, repetidas regularmente en los cristales, puede determinarse estudiando los ángulos y las intensidades a que los rayos X de una longitud de onda determinada son dispersados o difractados por los electrones que rodean a cada átomo. Los átomos que po--seen las densidades electrónicas más elevadas producen la máxima difracción de rayos X, los de menos densidad electrónica los difractan menos (19). - El hecho de que los rayos X son de longitud de onda muy corta y que los -- cristales tienen una configuración regular de planos atómicos, llevaron a Max Von Laue a considerar el cristal como una especie de rejilla de difracción para los rayos X, siempre y cuando la longitud de onda de éstos fuese comparable con los espaciamientos del cristal. (15).

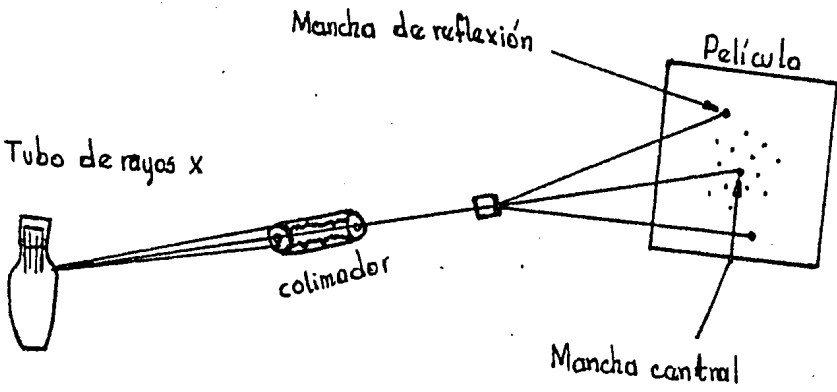


Fig. 2.2. Diagrama de Laue (15).

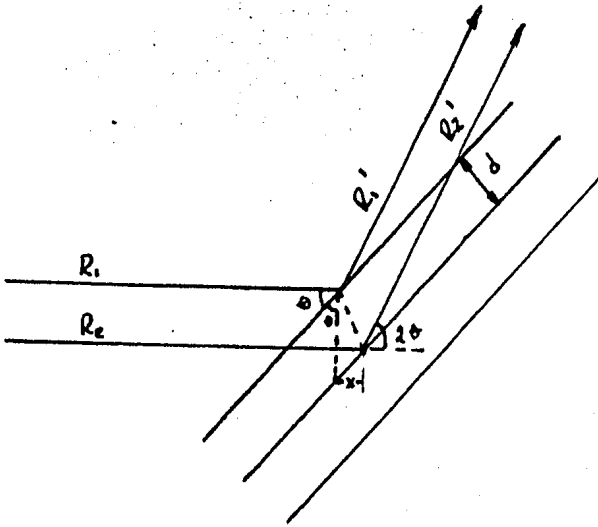


Fig. 2.3. Reflexión de rayos X en un conjunto de planos (15)

La figura 2.2. ilustra una disposición típica del método de Laue; el esquema de difracción de manchas sobre la placa fotográfica se domina diagrama de Laue. Cuando un haz de rayos X se propaga a través de un cristal, es objeto de reflexiones en todos los planos atómicos posibles, según la ley de reflexión especular común. Un plano de átomos no se presenta solo, sino que hay un número enorme de planos semejantes paralelos a él. Como regla general, los haces reflejados por éstos planos se interfieren destructivamente sin que exista un haz emergente en la mayoría de las direcciones; en la figura 2.3 se observan dos rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos que se refuerzan mutuamente y producen una mancha. (40)

El ángulo entre los planos y la dirección del haz se domina θ y la distancia interplanar, 'd', *El rayo R , se refleja en el primer plano y produce R'_1 análogamente, cuando el rayo R_2 se refleja, se tiene R'_2 . Si los rayos R'_1 y R'_2 se refuerzan deben tener la misma fase; esta condición se cumple si la distancia extra recorrida por R_2 R'_2 es igual a un número entero de longitudes de onda de rayos X. La distancia extra es $2x$, de manera que $2x=n$ donde n es un entero. Por la geometría de la situación, $x = d \text{ sen}\theta$. Por tanto en términos de distancia interplanar 'd', la condición para la interferencia constructiva será: (19).

$$2d \text{ sen}\theta = n \quad n = 1,2,3,\dots,$$

ecuación que es la ley fundamental para el análisis de cristales mediante rayos X. Esta ley establece que para una longitud de onda de rayos X dada, el rayo reflejado emergerá solo en aquéllos ángulos para los cuales se satisface esa condición. Esto explica el diagrama de manchas de Laue; cada

una es producida por cierto conjunto de planos que satisfacen dicha condición. Como cada conjunto de planos está ordenado en el cristal según la simetría del mismo, la configuración de las manchas en dicho diagrama refleja en cierto grado la simetría del cristal (15).

El fenómeno de polimorfismo en grasas se observa desde el siglo pasado por Heintz (1849): en ese tiempo se creía que los diferentes puntos de fusión que prestaban algunos triacilglicéridos, como la triestearina, se debían a alguna forma de isomerismo. Estas investigaciones originaron cierta confusión en torno al problema en vez de aportar soluciones. Posteriormente, Malkin (1934), publicó un estudio de difracción de rayos X en polvos, con el que demuestra por primera vez que el fenómeno de los puntos de fusión múltiples era debido al polimorfismo. Más tarde, Lutton (1945), realizó trabajos similares y la publicación de sus estudios de difracción de rayos X durante el período de 1945-1955 ayudaron a clarificar muchas de las dudas originadas por las primeras investigaciones realizadas en el área; dichos estudios relacionaban los puntos de fusión con formas cristalinas específicas.

La clasificación de Malkin (1954) de las diferentes formas cristalinas se basa en los puntos de fusión, siendo de menos a mayor: vítrea, alfa, beta' y beta. Por otra parte, Lutton (1968) clasifica a las distintas formas cristalinas con base en los datos obtenidos para los espaciados cortos medidos en la difracción de rayos X, (Cuadro 2.1) los cuales corresponden al ancho o ejes "b" de las celdas unitarios y son esencialmente independientes del número de carbonos (longitud de cadena) de los ácidos grasos (60).

Forma	Modelo característico de espaciado corto
α	Una banda fuerte, aproximadamente a 4.15A
β'	Dos bandas fuertes, gralmente a 4.2 y 3.8 A
β	Una línea fuerte a 4.6 A

Cuadro 2.1. Identificación de cristales con base en espaciados cortos

(61).

P.f.	Nombre asignado y espaciado corto en Å	
	Malkin	Lutton
Mayor	β 4.6	β 4.6
Menor	β' 3.8 y 4.2	β' 3.8 y 4.2
Menor	α 4.15	---
Menor	vitreosa 4.15	α 4.15

Cuadro 2.2. Clasificación de polimorfos en triacilglicéridos saturados - con número par de átomos de carbono (según Malkin y Lutton)

(60).

Una celda unitaria es la unidad fundamental de la estructura cristalina y - en ella todas las esquinas son puntos equivalentes, ya que la configuración total se puede generar por traslación originando de esta forma la llamada - "red de puntos". (Fig. 2.5).

El análisis por difracción de rayos X ofrece también información de los espaciados largos del acilglicérido, que son proporcionales al número de átomos de carbono de los grupos acilo; en muchos casos, la inclinación de las cadenas de los ácidos grasos con respecto al eje acorta los espaciados largos observados (60). (Fig. 2.6).

Los espaciados cortos en el esquema de Lutton para los diferentes cristales corresponden a las difracciones de rayos X más marcadas en las celdas unitarias de los ordenamientos hexagonales (α), ortorrómbico (β') y triclinico (β). (Fig. 2.7). En el cuadro 2.1 se muestran los espaciados cortos medidos por rayos X para las diferentes formas cristalinas.

2.2 POLIMORFISMO EN TRIACILGLICERIDOS MONOACIDOS SATURADOS CON NUMERO PAR DE ATOMOS DE CARBONO.

Los triacilglicéridos monoácidos saturados con número par de átomos de carbono constituyen la serie homóloga más estudiada, aunque exista controversia sobre su estructura. Malkin (1954), aseguraba que éstos exhibían 4 puntos de fusión diferentes, mientras que Lutton (1950) encontró solamente 3 - establecidas con base en estudios de infrarrojo: una banda simple a 720 cm^{-1} asociada a la forma alfa; dos señales a 719 y 727 cm^{-1} correspondientes a la

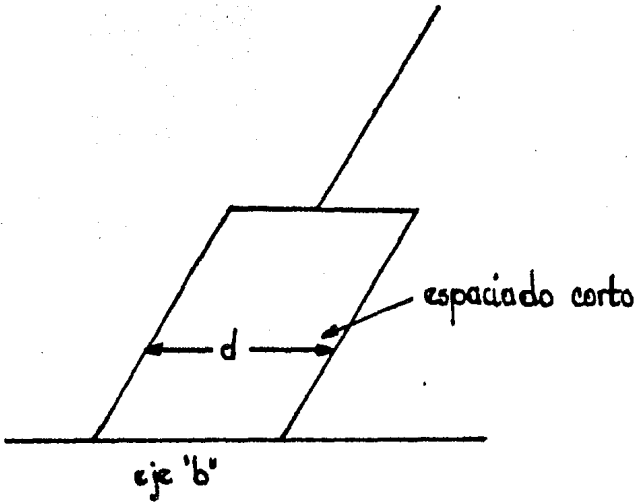


Fig. 2.4. Representación de espaciados cortos del triacilglicérido -
16-16-16 (Tripalmitina) (9).

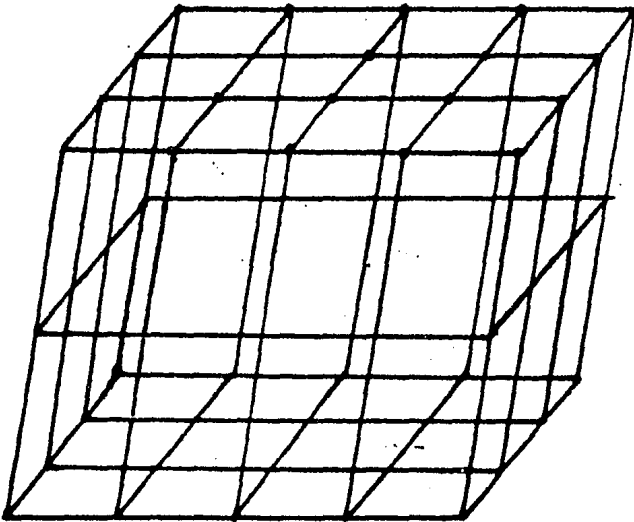


Fig. 2.5. Red de puntos en un cristal (19)

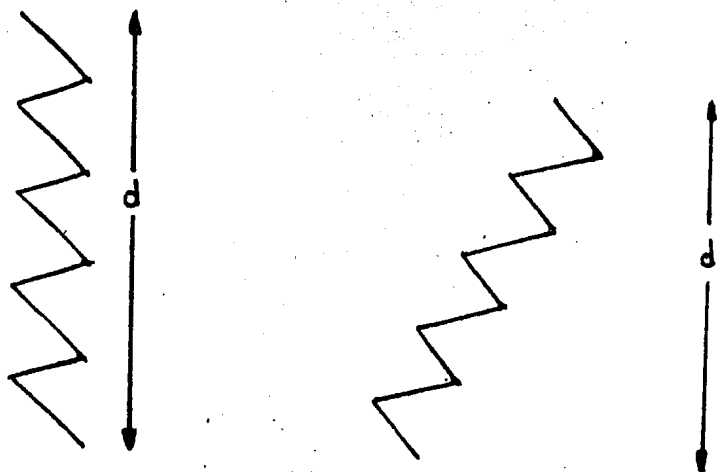


Fig. 2.6 Representación de un espaciado largo para un grupo acilo con diferente inclinación. (60)

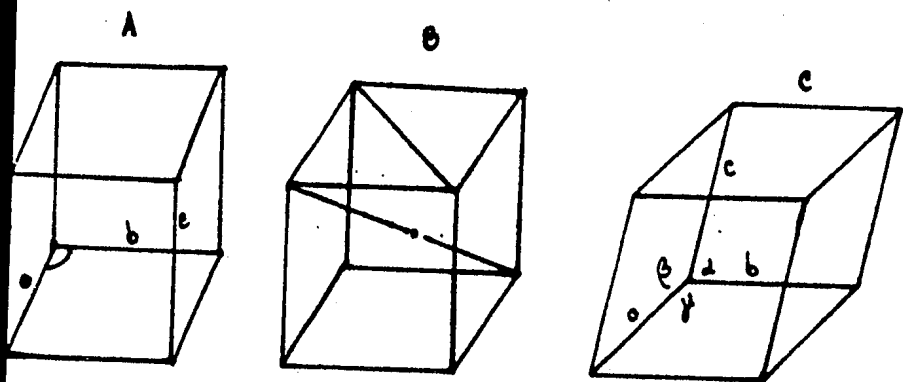


Fig. 2.7. Celdas unitarias para ordenamientos A: hexagonales (α) B: ortorrómbico (β) y triclinico (β). ()

forma beta' y otra señal a 717 cm^{-1} en el espectro de la forma beta.

En comparación con otros compuestos de cadena larga, las formas cristalinas de los triacilglicéridos se clasifican de acuerdo al empaquetamiento de la cadena hidrocarbonada (10). Cuando éstas están empaquetadas hexagonalmente, se observa sólo una banda a 720 cm^{-1} , en esta forma hay sólo una cadena por subcelda y la distancia intra cadenas es mayor que en la de empaquetamiento ortorrómbica; finalmente, con cadenas agrupadas en forma triclinica se observa una banda simple a 717 cm^{-1} . De lo anterior se concluye que en el caso de los triacilglicéridos monoácidos saturados, la forma alfa es hexagonal, la beta' ortorrómbica y la beta, triclinica.

La forma alfa es de baja densidad, su sección perpendicular comprende 20 Å por cadena, mientras que la beta' es la más común en la mayoría de los compuestos de cadena larga; en los triacilglicéridos se asocia generalmente con cadenas inclinadas, pero se observan formas similares a la beta' en algunas sustancias de cadena corta (61)

La forma beta aún cuando no es muy común entre compuestos de cadena larga, se encuentra entre los triacilglicéridos; es la más estable y se asocia invariablemente con cadenas inclinadas. Tanto la forma beta como la beta' son más densas en su sección transversal que la alfa ya que ocupa cerca de 18.5Å (61)

El primer estudio de un triacilglicérido por la técnica de análisis de difracción de rayos X fué reportado por Vand (1951), que analizó el empaquetamiento de la forma beta de la trilaurina. Los detalles de la configura-

ción fueron replicados por medio de un mapa de Fourier de densidad electrónica, en el cual se observó que el agrupamiento de la cadena en la molécula corresponde al modelo del tenedor modificado o silla. Las cadenas en la posición 1 y 3 del acilglicérido están apuntando en dirección contraria a la cadena en la posición 2. (Fig. 2.9).

Las cadenas y el plano basal forman un ángulo de $62^{\circ}7'$ (Fig. 2.9), lo cual concuerda con el ángulo predicho para el espaciado largo de cadenas de triacilglicéridos con número par de átomos de carbono ($61^{\circ}35'$). Estudios posteriores de Turnbull y Corraia (1961) arrojaron datos similares a los encontrados para la forma beta del cristal de trilaurina.

De la figura 2.9 se observa que el espaciado largo de la molécula de trilaurina está formado por dos segmentos bien diferenciados; se dice entonces que la estructura de la cadena de trilaurina es doble (como sería el caso de los modelos de tenedor y de silla), aunque pueden presentarse también estructuras triples (24). La longitud del espaciado largo corresponde a las cadenas de ácidos grasos constituyentes y los segmentos no son necesariamente de la misma longitud de cadena.

Al hecho de que un acilglicérido particular pueda adoptar una estructura que incluya hasta tres segmentos (dependiendo de la orientación y conformación de los ácidos grasos) se le llama multiplicidad de cadena. (10)

Lutton (1968) señala que el tipo más común de estructura en triacilglicéridos saturados en la doble, la cual se presenta en el modelo de tenedor y forma una parte esencial de la unidad estructural. Por otra parte, Larsson

Ejes $a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

El ángulo entre a y b es γ .

" " " b y c es α .

" " " c y a es β .

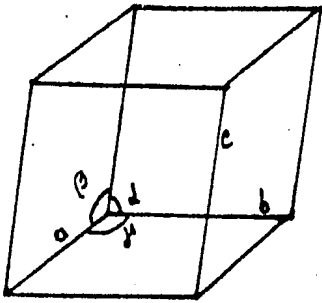


Fig. 2.8. Cristal triclinico.

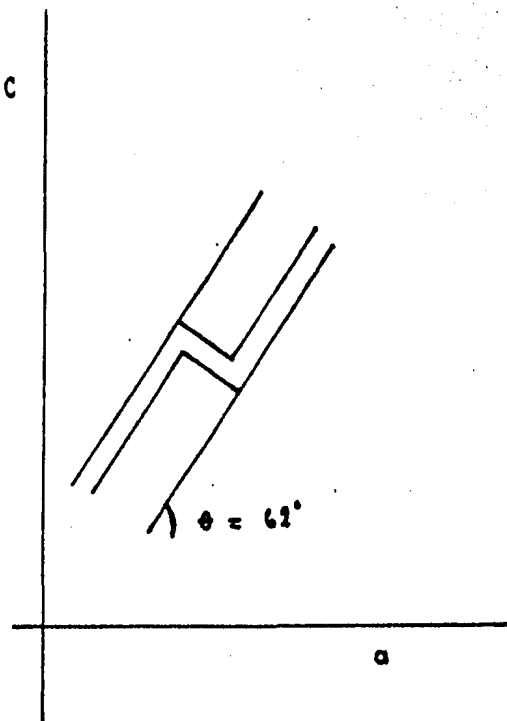


Fig. 2.9 Orientación de cadenas en el cristal de trilaurina, (forma β) que presenta conformación de silla (60).

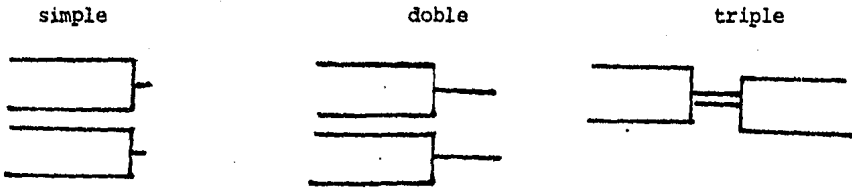


Fig. 2.10 Multiplicidad de cadena en triacilglicéridos. (61).

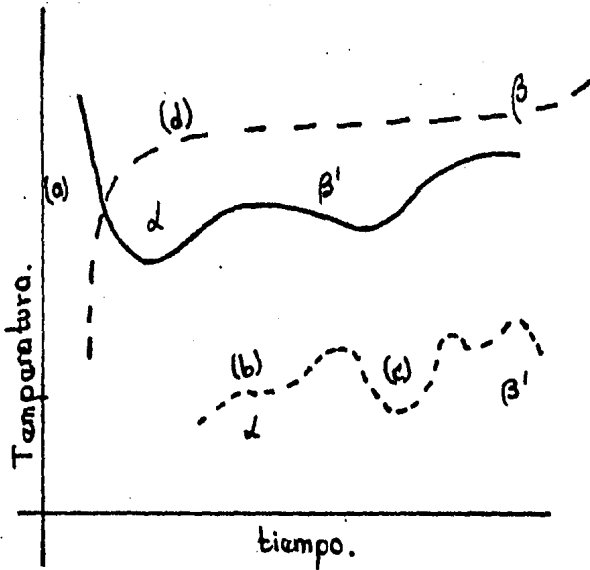


Fig. 2.11. Cambios cristalinos asociados a variaciones de temperatura (61).

(1964), reporta que el ordenamiento hexagonal se presenta en triacilglicéridos monoácidos saturados con número par de átomos de carbono y corresponde a la forma alfa. Establece, además, que hay una rápida transición de la forma alfa a la beta y que por consecuencia parece razonable suponer que el arreglo de tenedor se presenta también en alfa (60).

Los estudios de microscopía con luz polarizada realizados por Quimby (1950) demuestran que la forma de menor punto de fusión en este tipo de triacilglicéridos exhiben propiedades que son inconsistentes con características vítreas, lo que contrasta con la teoría desarrollada por Malkin. Aún cuando el consenso general se ha unificado en cuanto a las posibles formas cristalinas, hay algunas discusiones relacionadas con la formación de los diferentes cristales y de algunas propiedades que presentan los mismos'

Es interesante mencionar que muchos autores han indicado que la forma estable obtenida de solventes tiene un punto de fusión mayor que la obtenida por transformación de cristales, aún cuando el modelo de difracción de rayos X es el mismo. Chapman (1957) señala que los intentos por atribuir estas diferencias en los puntos de fusión observados (2 a 3°C) a variaciones en tamaño y perfección cristalinas son un tanto ilógicas. El supone que las diferencias en los puntos de fusión deben ser explicadas más razonablemente en variaciones del alineamiento de la cadena; recientemente, Simpson (1983) reporta que las diferencias en propiedades polimórficas de un triacilglicérido resultan de tres interacciones dominantes: a) interacciones planares de los grupos terminales; b) interacciones en la cadena hidrocarbonada lateral; c) interacciones intermoleculares de las unidades de glicérol. Esto contrasta con la creencia general en el sentido que solamente -

las dos primeras gobiernan el comportamiento físico de los lípidos.

Entre los triacilglicéridos saturados con número par de átomos de carbono está la triestearina, cuya curva térmica se presenta en la figura 2.11; - en esta se observa que la forma alfa cristalina de la muestra fundida precede de la beta', la cual a su vez proviene de la forma beta. Si se prepara la alfa o beta y se lleva a su punto de fusión en condiciones ambientales tales que excedan ligeramente su punto de su punto de fusión, hay una repentina liberación de calor, debida a la transformación a la forma polimórfica superior, lo que se muestra en las curvas por "c", la fusión de la beta se indica en la curva "d". ()

Según Lutton (1950), los homólogos de la triestearina no difieren significativamente en cuanto a su comportamiento; los puntos de fusión correspondientes son menores y las velocidades de transformación son mayores a medida que la longitud de cadena disminuye. En el cuadro 2.3 se enlistan los datos de rayos X (espaciados cortos y espaciados largos) y punto de fusión para las tres formas polimórficas de algunos triacilglicéridos saturados, incluyendo a la triestearina.

Dentro de los triacilglicéridos saturados es importante considerar el polimorfismo de mezclas de triacilglicéridos C_{16} - C_{18} ya que incluyen a un gran número de aceites vegetales hidrogenados. Aunque su comportamiento, en alguna forma se asemeja lo observado en la triestearina y en la tripalmitina, hay algunas diferencias que sirven para hacer una clasificación aparte de este tipo de compuestos. Estas mezclas de triacilglicéridos, - como en el caso de la triestearina, exhiben una forma de menor punto de fusión (alfa), estable en el caso del palmitado de diestearina (diestearin

	Punto de fusión°C			Espaciados largos(Å)			Esp. Cortos(Å)	
Acilglicéridos								
Triestearina	54	64	73.1	50.6	47.2	45.0	4.2	4.6
Tripalmitina	44.7	56	66.4	45.6	42.6	40.6	4.2	4.6
Trimiristina	33.0	46	57.0	37.6	37.6	35.8	4.2	4.6
Trilaurina	15.0	35	46.4	32.9	32.9	31.2	4.2	4.6

Cuadro 2.3. Datos de espaciados largos y cortos, obtenidos por difracción de rayos X para algunos triacilglicéridos saturados (9).

Acilglicérido	Formas aparte de la alfa.
SPS	Sólo beta (beta' transitoria)
PSP	Sólo beta'
PSS	Sólo beta' de la grasa fundida, beta obtenida de solventes (igualmente estables).
SPP	beta y beta' (beta estable).

Cuadro 2.4. Polimorfos de mezclas de glicéridos palmítico esteárico (58).

palmitato) y lábil en el caso del dipalmitato estearina. (Tabla 2.4) (61)

En Resumen:

Las diferencias en el punto de fusión de un tipo particular de triacilgli-
céridos es debido a diferentes formas cristalinas para ese compuesto (poli-
morfismo), estas formas pueden ser determinadas por análisis de difracción
de rayos X, los cuales proporcionan datos acerca de los espaciados cortos
y largos de los cristales; los primeros corresponden al ancho de las cel-
das unitarias y son independientes del número de carbonos, mientras que -
los segundos dependen de la longitud de la cadena (número de carbonos), de
la multiplicidad de la cadena y de la inclinación de la misma.

La clasificación de las diferentes formas cristalinas se hacen con base en
los datos de espaciados cortos y los tipos de cristales encontrados son: -
alfa, beta' y beta. (24,41,60).

La forma alfa presenta las características siguientes: es la menos estable,
presenta un espaciado corto de 4.15A, en el infrarrojo de una señal a 720cm^{-1}
que corresponde a un empaquetamiento hexagonal; la forma beta' tiene un pun-
to de fusión intermedio entre la alfa y la beta, presenta dos espaciados -
cortos a 3.8 y 4.2A y sus señales características en el infrarrojo son 719
y 727cm^{-1} , su celda unitaria es ortorrómbica. (60).

La forma beta es la forma más estable (p.f. mayor), presenta una banda sim-
ple en el infrarrojo a 717cm^{-1} , espaciado corto 4.6A y geometría triclini-
ca (celda unitaria).

El tipo de polimorfo obtenido depende del tipo de condiciones a las que ha
ya sido sometido el acilglicérido. (58).

3. DETERIORO DE LIPIDOS

En términos generales, la palabra "deterioro" en grasas y en aceites va asociada con la aparición de aromas indeseables desde el punto de vista sensorial y que traen como consecuencia el rechazo del producto por parte del consumidor; las principales reacciones responsables son la rancidez hidrolítica, la rancidez oxidativa y la reversión. En el caso de la rancidez oxidativa se han observado otros efectos, además de la aparición de olores indeseables como decoloración, destrucción de vitaminas, pérdidas nutricionales (oxidación de ácidos grasos indispensables y de vitaminas), polimerización y disminución de la eficiencia en las distintas operaciones del procesado de grasas y aceites (22.24)

3.1. RANCIDEZ HIDROLITICA

Originada por la acción de la lipasa (EC 3.1.1.3 glicerol éster hidrolasa) que actúa preferentemente sobre ésteres glicéridos en emulsión liberando ácidos grasos; esta enzima se encuentra en el jugo pancreático, la saliva, la sangre, la leche, los hongos y las bacterias. De particular importancia en alimentos es la de la leche, ya que es responsable de la típica rancidez hidrolítica cuando la pasteurización de los derivados lácteos es deficiente; dicha rancidez se debe principalmente al alto contenido de ácidos grasos de bajo peso molecular (butírico, fundamentalmente), los cuales tienen un olor desagradable; los compuestos de mayor peso molecular no son volátiles y por consecuencia no contribuyen al desarrollo del aroma, que es el caso de otros alimentos que contienen lípidos que aun conteniendo lipasa, no presentan características de este tipo de rancidez (98.77).

La lipasa de la leche muestra una tendencia marcada por los triacilglicéridos y no hidroliza la posición 2 del glicerol; debido a que actúan más en la interfase lípido-agua, cualquier condición que aumente el área de la mezcla sustrato/agua incrementará la actividad de la enzima, hasta la saturación con el sustrato (98).

3.2. RANCIDEZ OXIDATIVA

En este tipo de deterioro el oxígeno desempeña un papel muy importante (14), existiendo dos principales mecanismos: la autooxidación y la oxidación por lipoxigenasa, aunque algunos autores también incluyen la catalisis por grupos hemo (86,87).

3.2.a. Autooxidación

Los lípidos pueden enranciarse como consecuencia de la oxidación y representa una de las principales causas del deterioro de los alimentos (35). Mientras que otras reacciones, como las provocadas por ataque microbiano o enzimático, pueden ser prevenidas con una disminución de la temperatura, esto no es de gran ayuda en este caso por los bajos niveles de energía que se requieren (24).

La comprensión de los conceptos básicos de la oxidación es fundamental para diseñar los procesos de obtención de grasas y aceites con un máximo aprovechamiento; existen varios factores ya sea inherentes al proceso o introducidos por agentes extraños al mismo, que pueden iniciar o catalizar la reacción. Estos factores deben ser reconocidos y eliminados en la máxima extensión posible para asegurar la producción de un aceite de alta calidad a la vez que estables (24). Los

principales son:

- a) Aereación. El contacto prolongado del oxígeno con la grasa acelera marcadamente la reacción (24,22)
- b) Metales. Son reconocidos como los principales materiales - prooxidantes encontrados en aceites y grasas comerciales (22) Se estima que el cobre o el hierro en concentraciones menores a 1 ppm, puede ocasionar una reducción marcada en su estabilidad. El problema se incrementa cuando hay ácidos grasos - libres, ya que éstos solubilizan los metales en la grasa o - el aceite. Se conoce que el cobre tiene una cierta especificidad por los lípidos de origen animal, mientras que el hierro la tiene por los de origen vegetal (22).
- c) Calor. Acelera la reacción, especialmente arriba de los 60°C; se ha estimado que por cada incremento de 15°C en la temperatura, la velocidad de reacción aumento al doble.
- d) Luz. Especialmente en el ultravioleta o en el ultravioleta - cercano tiene un efecto marcado en la aceleración de la reacción.
- e) Enzimas. Catalizadores orgánicos como lipoxigenasas, presentes generalmente en todos los tejidos animales y en plantas.

Bajo ciertas condiciones de humedad y temperatura, éstas favorecen la descomposición de grasas y aceites. Este mecanismo se trata posteriormente con más detalle (86).

El deterioro oxidativo de los alimentos que contienen lípidos involucra -

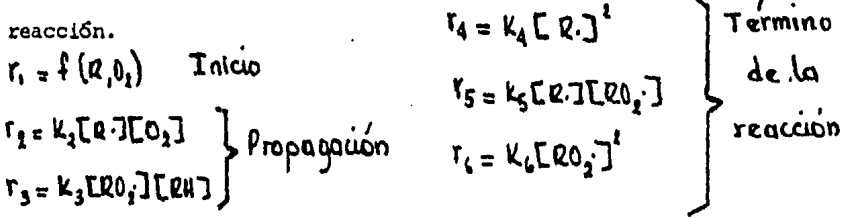
en una primera etapa reacciones autooxidativas, acompañadas por varias secundarias de carácter oxidativo y no oxidativo; se dice que es de autooxidación porque se considera que los productos obtenidos de la reacción tienen un poder catalítico sobre la misma (87). Desde el punto de vista de la oxidación de alimentos, los ácidos grasos más susceptibles son los poliinsaturados, incrementándose la velocidad de la oxidación a medida que el número de insaturaciones aumenta (24).

Se ha comprobado que la reacción de oxidación de lípidos puros ocurre a través de un mecanismo en cadena por radicales libres y consta de 3 pasos principales: iniciación, propagación y período de terminación, que se observan en el cuadro 3.1. (9,10,24).

RH es cualquier ácido graso insaturado, en el cual el hidrógeno es lábil por estar unido a un átomo de carbono adyacente a un doble enlace (carbono alfa metilénico y R es un radical libre formado por remoción de un átomo de hidrógeno. (Fig. 3.1).

Las características principales de este modelo son: a) la primera reacción es la forma de radicales libres, la cual es catalizada principalmente por la luz o por la presencia de traza de metales; sin embargo, Fenne ma (1981) sugiere que el oxígeno puede añadirse directamente a la molécula en forma singulete para formar así el radical peróxido; b) la etapa de propagación es debida a la reacción de los radicales con el oxígeno o con la molécula orgánica; c) el paso final se debe a reacciones entre radicales libres (22).

Davidovich (1980), plantea el siguiente esquema para la secuencia de la reacción.



Donde k_1, k_2 etc. son las constantes de velocidad para las reacciones en u meradas; si el tiempo necesario para que se efectúe la reacción en cadena es considerable, entonces se hace la suposición que el número de radicales producidos en la etapa de iniciación es despreciable comparado con el del estado de propagación, de acuerdo con esta suposición $r_2 = r_3$. (22).

Si se acepta la hipótesis del estado cuasiestacionario, la velocidad de formación de radicales es igual a la de consumo; por lo que se puede obtener una expresión para mostrar la concentración de radicales libres con base en las suposiciones anteriores.

Puesto que la velocidad de reacción se sigue generalmente por el consumo de oxígeno, la ecuación (1) puede ser utilizada; sustituyendo el valor de $[R]$ por la expresión encontrada de la forma mencionada anteriormente se llega a la expresión siguiente:

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = - r_1^{0.5} [RH][O_2] / \left\{ k_2^{-2} k_4 [RH]^2 + 2k_2^{-1} k_3^{-1} k_5 [O_2][RH] + k_3^{-2} k_6 [O_2]^2 \right\}^{0.5}$$

Esta ecuación ha sido verificada por varios investigadores con reactivos puros en sistemas modelo y con condiciones de operación muy controladas (38,35)

Cuando se consideran los dos casos extremos, es decir. concentraciones alta y baja de oxígeno, la ecuación se simplifica bastante. Las expresiones resultantes son, para concentración alta:

$$r_{(a)} = \frac{d[O_2]}{dt} = -k_3 r^{0.5} [RH] / k_c^{0.5}$$

Esta relación se aplica bajo condiciones normales (autooxidación atmosférica) considerando que la velocidad de absorción de oxígeno en compuestos insaturados es de orden cero con respecto al oxígeno. (24).

Y para concentración baja de oxígeno:

$$r_{(b)} = \frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 r^{0.5} / k_4^{0.5}$$

Es decir, que a bajas concentraciones de oxígeno, la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de éste. Este resultado ha llevado a la práctica industrial de almacenar muchos productos, como la harina de pescado, en recipientes o empaques que tengan baja permeabilidad al oxígeno (21).

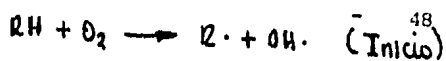
Los productos iniciales de este mecanismo son los hidroperóxidos formados por la acción del oxígeno sobre los ácidos grasos; los pasos subsecuentes controlan la velocidad de la reacción y la naturaleza de los productos formados. Estos compuestos son responsables del desarrollo de olores desagradables además de reaccionar con constituyentes de los alimentos como las proteínas, vitaminas, pigmentos, etc., lo que acarrea una pérdida del valor nutricional del alimento (10,2). En el cuadro 3.2 se muestran algu

nas rutas de descomposición de hidroperóxidos grasos (35).

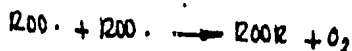
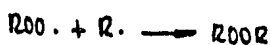
Yúfera (1980), señala que los peróxidos son en general compuestos tóxicos, siendo los del ácido linoléico los más dañinos, ya que alteran las vitaminas inhiben algunas enzimas, oxidan los grupos SH y pueden ejercer una acción mutagénica; pueden ocasionar también lesiones patológicas en el aparato digestivo y se cree que sensibilizan la acción de ciertos agentes carcinógenos.

Cuando se oxidan grasas muy insaturadas en emulsión acuosa en presencia de proteínas, se forman compuestos de condensación aldehídoamina ($R-CH=NR$) entre los productos de oxidación de las grasas y las propias proteínas; estos a su vez sirven también como catalizadores de la reacción.

La figura 3.1 muestra el avance de la oxidación (determinada por formación de peróxidos) en manteca de cerdo y en aceite vegetal (de algodón), durante un tiempo relativamente corto de exposición en las condiciones de aerado y calentamiento establecido en el método del Oxígeno Activo (7). Es importante notar el tiempo (generalmente referido como tiempo de inducción) durante el cual no se observa prácticamente la oxidación -pequeña o nula formación de peróxidos- y los puntos en donde la autooxidación, o la reacción en cadena comienza. Esta se ve marcada por el incremento exagerado en la velocidad de oxidación, en este caso 30 horas para el aceite de algodón y un poco más de 60 horas para la manteca. Cabe indicar que sin tratamiento con antioxidante, el tiempo de inducción sería mucho menor. En este ejemplo se tomaron arbitrariamente los niveles de peróxido de 20 y 70 meq para manteca y aceite de algodón, respectivamente, como base pa-

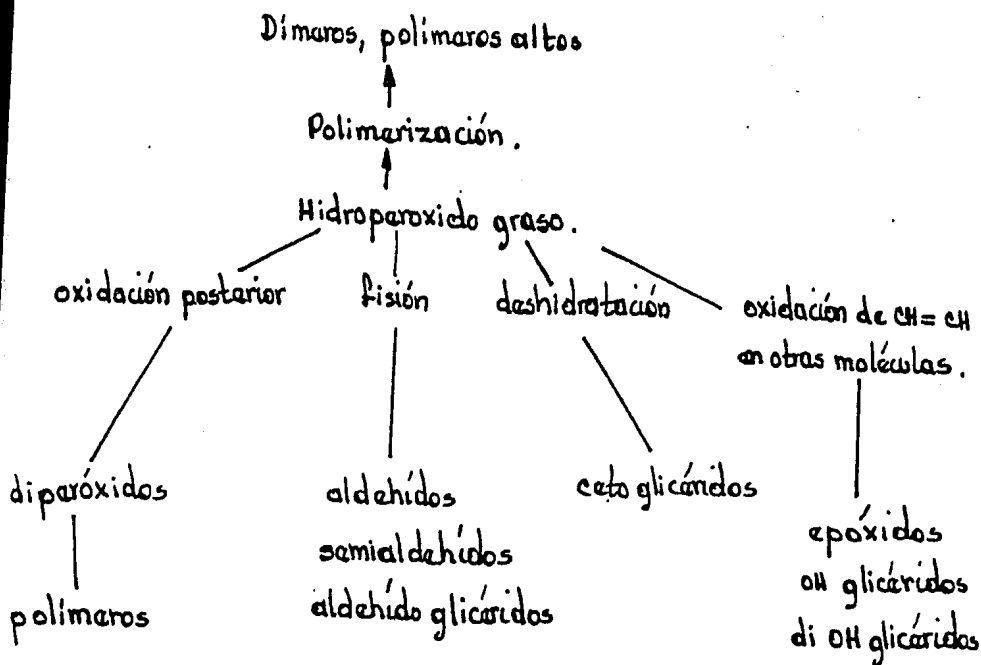


} Propagación



} término

Cuadro 3.1. Diagrama propuesto para el desarrollo de la reacción de oxidación de lípidos. (24)



Cuadro 3.2. Rutas de descomposición de hidroperoxidos grasos. (35)

ra establecer la sensibilidad de estos lípidos a la oxidación, evaluada por el método de oxígeno activo. (35)

En la parte final de la oxidación del acilglicérido, que sigue al período de inducción, los hidroperóxidos formados se descomponen en compuestos orgánicos de cadena corta (principalmente aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos), que ocasionan los olores característicos de la rancidez. (89). - Aún cuando los compuestos carbonillo volátiles son producidos en pequeña escala durante la oxidación de ácidos grasos, son de gran importancia para el olor debido principalmente a que su concentración umbral de detección es muy baja (65,90).

Los principales compuestos carbonillos volátiles producidos a partir del ácido linolénico son hexanal (66 mol %), 2-octanal (18 mol %), 2 heptanal (6 mol %) y 2,4-decadienal (5 mol %) (Fig. 3.2) Fritsche (1977), encontró que un grupo de catañores identificaron olores típicos de rancidez cuando se encontraba presente hexanal en una concentración de 5-10 ppm; en general, los compuestos que contribuyen a los olores de la rancidez tienen estructuras variadas que están en función de la composición del acilglicérido (85).

3.2.b. Inhibición de la reacción.

La reacción en cadena de la autooxidación de acilglicéridos se inicia y propaga por la formación de radicales libres, entonces, la remoción o inactivación de dichos radicales peróxidos y ácidos grasos libres, la termina o la interrumpe en sus primeras fases y así retarda el rompimiento de los productos primarios (peróxidos) en los compuestos finales. Esta es justamente la función de los an-

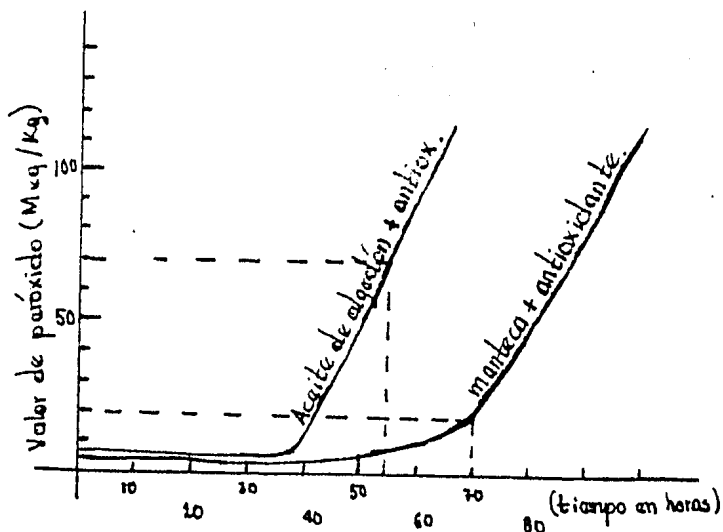


Fig. 3.1. Avance de oxidación en manteca de cerdo y aceite vegetal - (algodón) (134).

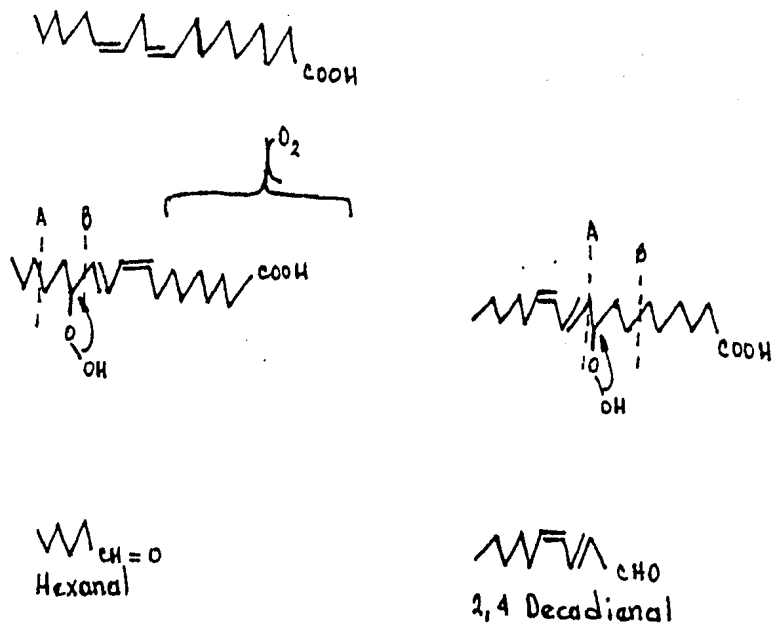


Fig. 3.2. Compuesto carbonillo volátiles producidos a partir del ácido linoleico (132).

tioxidantes (cuadro 3.3).

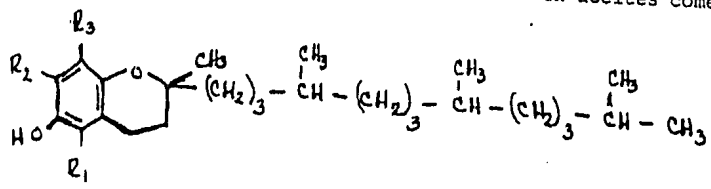
Un antioxidante puede ser definido como una sustancia que, cuando está presente en un sustrato oxidable en concentraciones relativamente bajas - inhibe marcadamente la velocidad de reacción; éstos pueden ser naturales de la grasa y el aceite o pueden ser sintéticos (87, 65).

La presencia en grasas naturales de compuestos que las protegen de la oxidación, ha sido reconocida por largo tiempo, pero la identificación de dichos compuestos no es aún suficientemente clara. Los primeros agentes de este tipo que fueron identificados son los tocoferoles, de los que se conocen 4: alfa, beta, gama y delta. (54). Los tocoferoles son oxidados rápidamente y por consiguiente protegen a la grasa de la oxidación; las cantidades de éstos compuestos en aceites es muy pequeña, por lo que se cree que existen otros grupos antioxidantes en las grasas naturales dado que algunos aceites con contenidos relativamente bajos de éstos son muy estables (17). (Fig. 3.3). Por otra parte, se ha logrado separar de las hojas de romero un antioxidante natural con potencia similar al BHA y BHT. El extracto, fué separado en seis fracciones por cromatografía líquida; por medio de las técnicas de R.M.N. e infrarrojo se lograron identificar dos componentes: carnosol y ácido ursólico; se demostró que el primero es uno de los componentes antioxidantes activos (17).

Los requerimientos de antioxidantes sintéticos generalmente se cubren con los cuatro primeros señalados en el cuadro 3.3; la mayoría de los compuestos mencionados se agregan al producto final, no obstante hay algunas ocasiones en que se añaden durante el proceso; la efectividad parece provenir

- BHA (Butilhidroxianisol)
- BHT (Butilhidroxitoluano)
- PG (Galato de propilo)
- TBHQ (tertbutilhidroxiquinona)
- Tocoteroles
- Lecitina
- THBP (trihidroxibutirofanona).

Cuadro 3.3. Antioxidantes de uso común en aceites comestibles (87).



Tocofaroles.

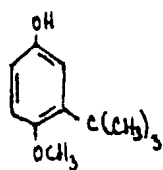
R_1	R_2	R_3
-H	-CH ₃	-CH ₃
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-CH ₃	-H	-CH ₃
-H	-H	-CH ₃

Fig. 3.3. Tocoferoles: Antioxidantes naturales en aceites vegetales (65)

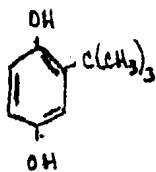
de su estructura fenólica (fig. 3.4), por lo que comunmente son llamados antioxidantes fenólicos. En la figura 3.4 se ilustra que una substancia fenólica funciona como un aceptor de radicales libres, pudiendo determinar la reacción de oxidación de grasas y aceites en su etapa inicial. La acción de los antioxidantes se basa en su estructura química, por lo que cualquier modificación a esta altera sus propiedades. (9).

Los antioxidantes se usan en mezcla con agentes quelantes en lugar de aplicarse en forma individual; esto es debido a que se ha comprobado que dichas combinaciones son más efectivas que las aplicaciones individuales a la misma concentración (cuadro 3.4). Lo anterior es conocido como efecto sinérgico; las combinaciones pueden ser de antioxidantes entre sí o con agentes quelantes como los ácidos cítrico, fosfórico y ascórbico. Estos últimos tienen como función secuestrar a los metales que catalizan la reacción de oxidación (23,24). Sin embargo, Rienton (1980) establece que la adición de una mezcla de ácido ascórbico y tocoferoles a ácido linoléico aumenta la descomposición de hidroperóxidos a productos reactivos con ácido tiobarbitúrico. Gray (1978) encontró anteriormente que el ácido ascórbico incrementa la formación de compuestos volátiles a partir de los hidroperóxidos del ácido linoléico, lo cual está en contradicción con el papel sinérgico del ácido ascórbico, al menos en lo referente a antioxidantes naturales.

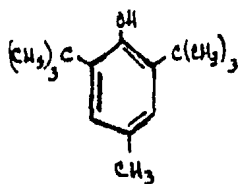
En términos generales, la actividad antioxidante se evalúa por el método del oxígeno activo (7); aunque también existe un procedimiento polarográfico para medir el consumo de oxígeno (Tappel, 1963). Además, se usa el índice protectorio (IP) definido como el tiempo para oxidar el 30% de los



BHA



TBHQ



BHT

Mecanismo de acción.

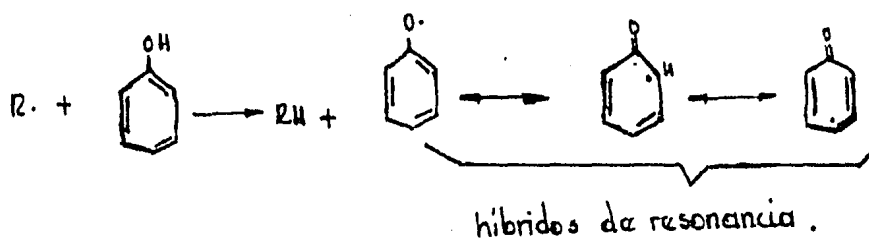


Fig. 3.4. Estructura y mecanismo de acción de antioxidantes fenólicos (9,87).

Estabilidad en horas (método de oxígeno activo).

Control	2
0.5% ac. cítrico	2
0.5% ac. fosfórico	2
2.0% lecitina	5
1.0 BHT	11
1.0% BHT + 0.1% ac. cítrico	16
1.0% BHT + 1.0% lecitina	38
1.0% BHT + 1.0% ac. fosfórico	270

Cuadro 3.4. Efecto sinérgico de algunas mezclas de antioxidantes (9).

ácidos grasos en el sistema sin antioxidante (82).

Durante el uso industrial de los antioxidantes deben tenerse en cuenta, - entre otros factores, su toxicidad, volatilidad, su capacidad para resistir los tratamientos térmicos de los alimentos y continuar ejerciendo su actividad protectora en el producto terminado (85). Para seleccionar el mejor antioxidante o formulación, las condiciones que comprenden manejo, manufactura y uso del alimento que va a ser tratado deben ser revisadas cuidadosamente, éstas deben ser acordes con las características del compuesto antioxidante a emplear. Algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta para la adecuada selección de un antioxidante son las siguientes:

Potencia del antioxidante.- Las diferencias en potencia de los antioxidantes pueden ser atribuídas a su estructura molecular; por ejemplo, el galato de propilo es un buen antioxidante desde el punto de vista de su capacidad para aumentar la vida media de los aceites vegetales, mientras que el BHA y BHT no son tan efectivos como aquél; se sugiere que la diferencia en potencia se debe a que estos se ven más impedidos desde el punto de vista estérico por la presencia de grupos butilo terciario en posición meta y otro respectivamente (82).

Solubilidad o dispersabilidad del antioxidante.- Básicamente, los antioxidantes no presentan problemas particulares en ese sentido cuando son añadidos a las grasas y aceites, aunque hay algunas excepciones que pueden ocasionar dificultades (galato de propilo). Se sobreentiende que si la dispersabilidad del antioxidante no es buena en el sistema, su efecto se

verá reducido (87).

Tendencias a la decoloración.- Los problemas de coloración con los antioxidantes provienen de dos fuentes: primero, los compuestos antioxidantes pueden interaccionar con ciertos componentes del alimento dando lugar a productos de reacción que tengan características de color poco aceptables; segundo, estos compuestos pueden cambiar, oxidativamente o de otra forma, dando lugar a productos finales que tengan un color indeseable (56).

Acidez o alcalinidad del alimento.- Los antioxidantes fenólicos tienden a ser ácidos, de ahí que sean más compatibles con sustratos ácidos. El galato de propilo por ejemplo puede ser inactivado fácilmente en sistemas alcalinos, particularmente a temperaturas elevadas; el BHA, por otra parte es reconocido por su capacidad para sobrevivir a condiciones como ésta (24,82).

Tipo de procesamiento de productos alimenticios.- Posiblemente uno de los mayores retos para el uso efectivo de los antioxidantes se encuentra en el freído de grasas debido a que las elevadas temperaturas de manejo y las grandes cantidades de humedad los expulsan del medio; el BHA y BHT por ejemplo son eliminados en el vapor y el galato de propilo tiende a descomponer a temperaturas elevadas, por lo que son fácilmente agotados en grasas de freído; esto debe ser considerado por el fabricante de alimentos para que el producto final tenga un nivel aceptable de inhibidor (31,56).

Modo de aplicación.- En algunas ocasiones el tipo de compuesto puede ser seleccionado de acuerdo con la técnica para aplicarlo al alimento o aceite; por ejemplo por adición directa como una formulación de antioxidante

o como un concentrado del mismo; por aspersión que puede ser atractivo con alimentos grasos donde la oxidación tiende a ser un fenómeno de superficie, con artículos de formas irregulares y tamaños variables. En algunos casos es práctico utilizar uno de los componentes del producto como acarreador - de estos compuestos. Hay alimentos que podrían ser beneficiados significativamente con la adición de antioxidantes si fuesen desarrolladas técnicas de aplicación que reunieran las necesidades comerciales. En algunos casos dichos compuestos son añadidos sin el menor beneficio, porque las técnicas empleadas no son lo suficientemente apropiadas para proporcionar un buen - contacto con las porciones oxidables del producto alimenticio. También se puede presentar que, los antioxidantes enteramente dispersos en el alimento durante el proceso, no se encuentran en el producto final, lo cual indica una protección insuficiente (82).

Otros aspectos interesantes a considerar son los cambios en las formulaciones de antioxidantes y la adición tardía de dichos compuestos (la adición de este en un estado avanzado de oxidación no tiene ningún efecto). En términos generales, la máxima eficiencia se alcanza cuando están totalmente disueltos en la grasa, aceite o alimento y si son añadidos a tiempo - (9,10.24).

En años recientes (1982) ha habido un gran interés sobre la seguridad del uso de muchos aditivos sintéticos; entre ellos los antioxidantes han sido objeto de cuidado especial. En pruebas de alimentación con animales de laboratorio, altos niveles de antioxidantes BHA, BHT y TBHQ ocasionaron - un considerable agrandamiento del hígado. El BHT incrementa la actividad microsomal del hígado, por lo que fué removido recientemente de la lista GRAS del FDA (17).

3.3. OXIDACION POR LIPOXIGENASA

La lipoxigenasa (linoleato-oxígeno reductasa; E.C. 1.13.1.13) es una enzima altamente específica para la peroxidación de ácidos grasos insaturados con ligaduras cis-cis 1-4 pentadieno; presente en gran variedad de plantas, su acción tiene al menos tres efectos adversos: destrucción de los ácidos libres; producen daño a distintos compuestos incluyendo vitaminas, proteínas, carotenos y otros; desarrollo de olores desagradables (65,24,98).

La lipoxigenasa cristalizada de soya tiene un peso molecular de 102,000 y un punto isoeléctrico de 5.4; su actividad específica a 20°C fué reportada como 360 moles de sustrato oxidado por mol enzima/seg, su pH óptimo es de alrededor de 8, aunque varía con la presencia o ausencia de detergentes añadidos para solubilizar el sustrato (98).

Los productos de la oxidación de la lipoxigenasa son hidroperóxidos monoméricos conjugados cis-trans, ópticamente activos, aunque en general son similares a los que se producen en la autooxidación de las grasas; también produce un deslizamiento de dobles enlaces que quedan en forma conjugada (Fig. 3.6) y algunas lipoxigenasas peroxidan preferentemente la posición 9 y otras la posición 13.

Mecanismo probable para la acción de la enzima.- Tookey y col (1958), estudiaron la oxidación de un sistema caroteno-linoleato con la enzima y encontraron que los intermediarios (radicales libres) de la reacción linoleato-lipoxigenasa presentan mecanismos de abstracción de hidrógeno, relativamente no específicas y que oxidan el caroteno. Existen evidencias de la presencia de radicales libres durante la catálisis por la enzima, pero la

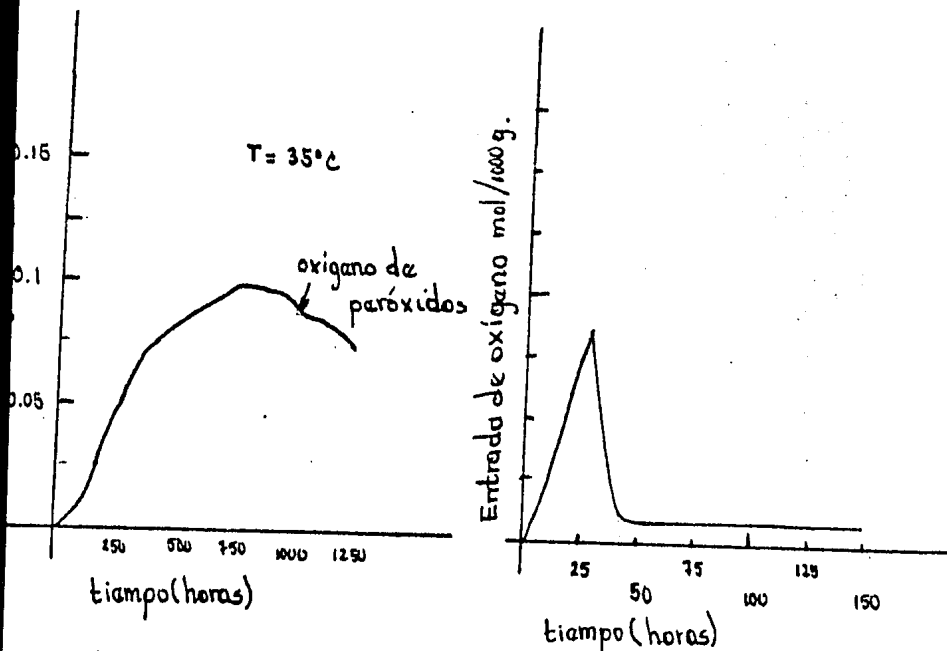


Fig. 3.5. Cuantificación de peróxidos a diferentes temperaturas (35).

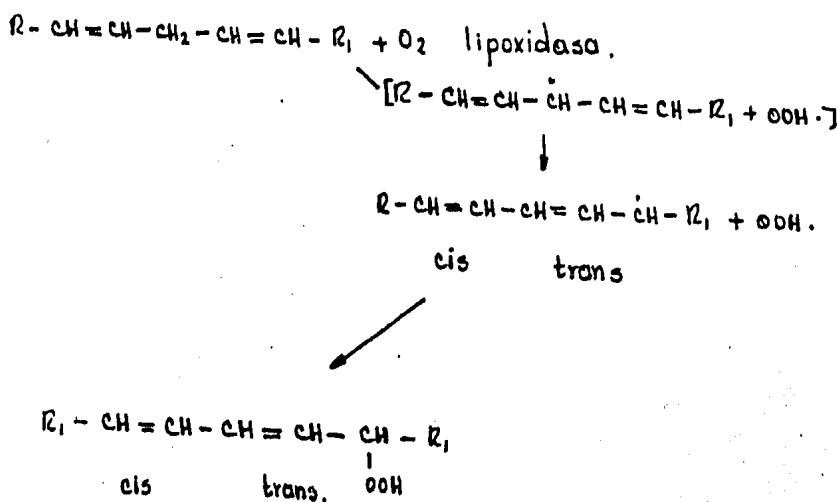


Fig. 3.6. Mecanismo de acción de la lipoxidasa (86).

media de tales radicales es muy corta, por lo que es difícil detectarlos (86). Estos datos sugieren el mecanismo indicado en la Fig. 3.6.

Los radicales libres son producidos por la abstracción de un hidrógeno - metilénico del ácido graso por el oxígeno unido a la lipoxigenasa, presentándose posteriormente una isomerización que puede dar lugar a compuestos conjugados; durante la conjugación el radical hidroperóxido ataca el radical linoleato y origina un centro asimétrico. Parece ser que los monoenos, dienos y ácidos grasos con enlaces trans son inhibidores competitivos de la enzima (10), así como los antioxidantes, los cuales evitan también la autoxidación de sustratos; la reacción no es inhibida por flúoruro, cianuro, o para cloro mercuriderizoato.

3.4. OXIDACION POR GRUPO HEMO.

La peroxidación de lípidos catalizada por compuestos hemo es una reacción deteriorativa y patológica presentándose en distintos tejidos animales; - se sabe que por ejemplo, el almacenamiento de pescado congelado y carnes rojas está generalmente limitado por la acción del grupo hematin. La rancidez oxidativa por grupo hemo es también una reacción de importancia en carnes precocidas; en animales deficientes en vitamina E se presenta en alto grado y es particularmente dañina para estructuras subcelulares donde los radicales libres ocasionan daños enzimáticos y metabólicos -- (82,86).

Dado que los productos de la catálisis del grupo hemo y de la autooxidación son similares, es difícil determinar la cantidad relativa producida por el primer mecanismo. En el cuadro 3.5 se muestran los resultados de

la comparación de la catálisis de la peroxidación en lípidos por grupo hemo en varios tejidos. La velocidad de absorción de oxígeno y el incremento en el valor de peróxido muestran que el tejido adiposo se debe a la catálisis de la peroxidación in-situ de la mioglobina, hemoglobina y citocromos, presentes en tejido adiposo pero no en manteca. Todos los compuestos hematin en la naturaleza catalizan la oxidación de lípidos insaturados y otras olefinas (145,146). En sistemas coloidales, la hemoglobina, mioglobina, citocromo c, y grupo hemin, muestran actividad catalítica similar como se puede observar en la figura 3.7 y la velocidad de oxidación está en función de la raíz cuadrada de la concentración de catalizador -- (93).

Los estudios cinéticos para una gran variedad de lípidos demuestran que sólo los altamente insaturados tienen velocidades de reacción similares a la reacción catalizada por hemoglobina (cuadro 3.6). En todos los casos el período de inducción de la reacción de ésta es menor que la de autooxidación correspondiente. (81,93).

Mecanismo de oxidación. El conocimiento de los compuestos hematin conocidos hasta la fecha permiten la formulación de un probable mecanismo de reacción, el cual se indica en la figura 3.8. Las evidencias muestran que no hay cambio de valencia en el grupo hemo durante la reacción; el compuesto hematin y el peróxido lípido pueden formar un compuesto activado a través de un enlace coordinado, aunque no existe información de este compuesto. Sin embargo, se favorece la suposición de una escisión homolítica del enlace peróxido. No obstante pueden ser señalados varios tipos de mecanismos iónicos que no presentan inconsistencia con esta teoría (86). Estos incluyen:

Lípido	Catalisis por hemoglobina		Autooxidación		Relación de catalisis.
	Par. ind. [*]	Vel ⁽¹⁾ ml/O ₂	Par. ind	Vel.	
	(horas)	hr/g	Idam	Idam	
ácido linoleico	2.3	2.8	7.5	0.45	6.2
" linoléico	0.0	9.0	2.5	6.1	1.5
" araquidónico	0.1	4.5	2.5	2.7	1.7
aceite de sardina	1.2	2.6	2.9	4.9	0.87
metil linoleato.	0.3	0.96	10.0	0.08	12.0

* Par. ind = Período de inducción

⁽¹⁾ Vel. = Velocidad.

Cuadro 3.6. Velocidades de oxidación para diferentes lípidos insaturados en reacciones de autooxidación y catalisis por hemoglobina (86).

Muestra	Vel. total ox. abs microlt/h	Incremento en P.V. Meq/Kg.
Tejido ediposo (cerdo)	640	7.1
Manteca	0	0.6

Cuadro 3.5 Catálisis de la peroxidación por grupo hemo en tejidos con auto-catalizadores (93).

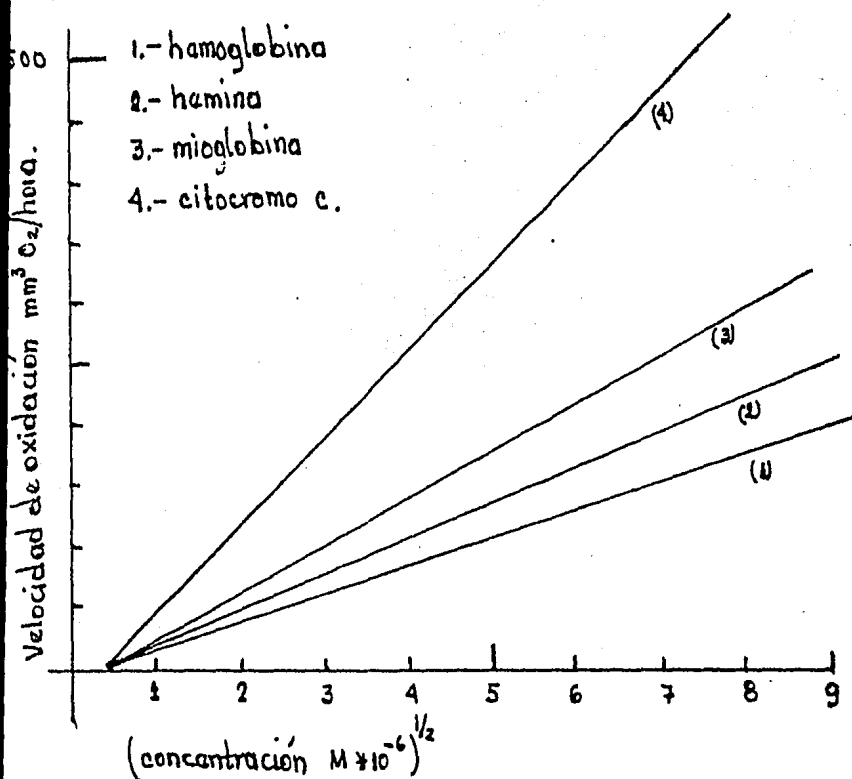
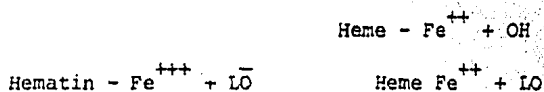


Fig. 3.7. Actividad oxidante de diferentes biocatalizadores (86).



entonces habría tres radicales libres provenientes de: $\text{Hematin} - \text{Fe}^{+++} + \text{CH}^-$



En contraste con la lipoxigenasa, los grupos son inespecíficos en la oxidación de ácidos grasos y su acción es inhibida por antioxidantes (82,86).

3.5. DETERMINACION DEL GRADO DE OXIDACION.

Para evaluar el grado de oxidación de lípidos en alimentos o lípidos en general, se han establecido algunos métodos basados en la detección de sabores u olores desagradables (análisis sensorial), o en la medición de los productos primarios o secundarios de la reacción, que pueden ser físicos o químicos. En este tipo de análisis se deben considerar algunos aspectos (35).

- a) Que la sustancia a medir se encuentre en todos los sistemas oxidados
- b) Que el método elegido sea específico para la sustancia analizada
- c) Que la propiedad evaluada represente en forma adecuada el grado de oxidación en el sistema.

Las principales técnicas de evaluación de la oxidación se explican a continuación:

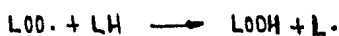
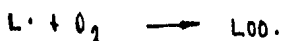
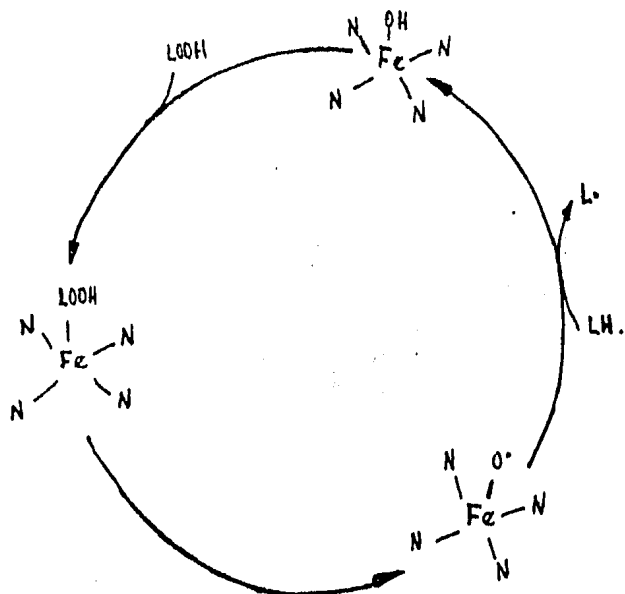
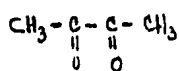
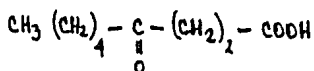


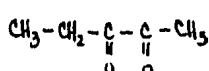
Fig. 3.8. Reacción del grupo hematin con el radical peróxido en la oxidación de lípidos, catalizada por el primero (86).



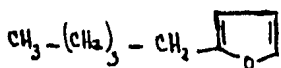
Diacetilo



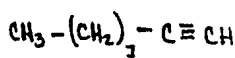
ácido 4 cetononanoico.



2,3 pentanodiona



2 pentil furano



1-decino.

Fig. 3.9. Principales compuestos separados de la fracción volátil de aceites revertidos (102).

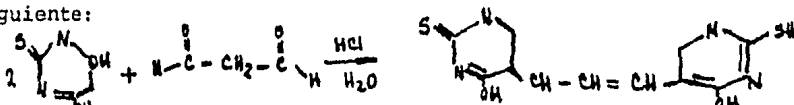
Análisis sensorial.- Se utiliza un grupo de personas entrenadas; sus miembros califican el alimento o aceite en una escala aritmética y también describen los sabores en términos específicos. Las calificaciones numéricas proporcionan un resultado del sabor y las palabras descriptivas, una evaluación de la calidad. Este tipo de análisis presenta algunas limitaciones, como por ejemplo, la dificultad para eliminar el factor subjetivo, aunque para reducirlo al mínimo se efectúen cálculos estadísticos de las desviaciones y significancias de los resultados obtenidos. A pesar de esto no existe una buena correlación entre los resultados de métodos sensoriales y los físicos o químicos (10).

Métodos químicos.- Los usados más frecuentemente son: índice de peróxidos, ácido tiobarbitúrico, hexanal y pentano, entre otros.

Índice de peróxido.- Los hidroperóxidos son los primeros productos de oxidación de los lípidos, por lo que parece razonable medir su concentración para determinar la extensión de la oxidación; sin embargo, este método es limitado debido a la naturaleza transitoria de los peróxidos que son intermediarios en la formación de compuestos carbonilo e hidroxilo (24,35); los peróxidos son, además, muy sensibles a la temperatura (70), lo que se muestra en la figura 3.5. La determinación es una medida del iodo liberado por una solución de KI, haciendo actuar grasa disuelta en cloroformo y llevándola a pH ácido con ácido acético; el iodo se mide por valoración con tiosulfato, utilizando como indicador almidón al 1%; el resultado se expresa en mg de oxígeno peróxídico/kg de grasa o milimoles de oxígeno peróxídico o meq de iodo/kg de grasa.

Prueba del ácido tiobarbitúrico.- En este método se produce un compuesto cromógeno formado por la condensación de una molécula de aldehído malónico con dos moléculas de ácido tiobarbitúrico (TBA), desarrollándose una coloración roja (compuesto cromógeno), que se mide por absorción a 532 nm; no obstante no hay evidencias de que el aldehído esté presente en todos los sistemas oxidados (35).

Tarladigs y colaboradores (1962), señalan que el TBA es alterado por la presencia de peróxidos, por lo que sugieren que la determinación debe ser desarrollada en conjunto con blanco; la reacción compuesto propuesta es la siguiente:

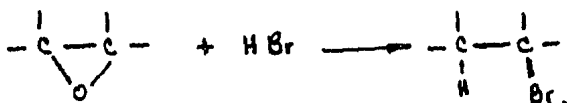


Yakuda (1981), reporta un método de cromatografía líquida de alta presión para la cuantificación del aldehído malónico en destilados acuosos. Comparado con el método standard para la determinación del mismo, resulta mejor, ya que se emplea menos tiempo y no se presentan efectos colaterales; este método puede detectar concentraciones del aldehído a niveles de 1×10^{-11} a 4×10^{-11} mol/microlitro.

Compuestos carbonillo.- Una alternativa para medir el grado de oxidación de lípidos es determinando la concentración de compuestos carbonillos formados por la degradación de peróxidos; el procedimiento se basa en la formación de 2,4 fenilhidrazinas (dinitrofenilhidrazinas) de compuestos carbonillo en presencia de ácido tricloroacético. Se critica el método porque los hidroperóxidos se descomponen bajo las condiciones de experimentación (64). Una ventaja es que mide productos que contribuyen al olor; no está limitado, como en el caso de los peróxidos, a las primeras etapas de la reacción. No obstante, es necesario establecer las condiciones experimen-

tales bajo las que los precursores del grupo carbonillo se descomponen.

Determinación de oxirano.- Los compuestos de oxirano conteniendo un grupo alfa epoxi se forman durante la oxidación de lípidos insaturados; se determina generalmente haciéndolos reaccionar con un exceso de halógeno en un disolvente adecuado; el halógeno consumido es una medida de la concentración del grupo y por consiguiente del grado de oxidación (2,4). La reacción es la siguiente:



Finalmente, Fritsch y Gale (1979), miden el pentanol formado durante la peroxidación de materiales sólidos, el cual se extrae junto con el hexanal y se analiza por cromatografía de gases. Los resultados tienen una buena correlación con los análisis de jueces, presenta además, la ventaja de medir compuestos finales de la degradación de peróxidos (35).

Métodos físicos.-

- Dienes conjugados. Se basa en que la oxidación de ácidos grasos poliinsaturados va acompañada por absorción en el ultravioleta; los ácidos grasos con insaturación conjugada absorben en la región de 230-375 nm (dienes a 234 nm). Aunque es uno de los tres métodos más utilizados para medir el grado de rancidez en lípidos, se encuentra poca bibliografía al respecto.
- Espectroscopía infrarroja. Es de valor especial en el reconocimiento de ácidos grasos con dobles enlaces trans y en el estudio de grupos funcionales. Como los compuestos formados durante la oxidación de las grasas cambia, es posible seguir dichos cambios por espectrometría infrarroja (35).

3.6. PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE GRASA Y DE ACEITES.

Debe hacerse notar la diferencia existente entre los métodos de susceptibilidad o estabilidad y los de evaluación de grado de rancidez; los primeros miden la estabilidad de un lípido bajo condiciones que favorecen la oxidación e incluyen determinaciones como la de la Bomba de Oxígeno y el de la estufa de Schaal; están basados en pruebas que determinan el grado de oxidación para proporcionar una indicación del punto en el cual se presenta la rancidez del producto o la susceptibilidad del alimento o lípido a tal reacción.

- a) Oxígeno activo.- La muestra se coloca en un envase metálico, provisto de una pared muy resistente, junto con un manómetro que registre la presión de oxígeno; el sistema permanece a 100°C y a 100 psi mediante la regulación de entrada y salida de oxígeno: la presión se mantiene, pero cuando la muestra consume oxígeno, disminuye, midiéndose el tiempo en horas que tarda en producirse esa caída de presión. Este método es más efectivo que el de Swift, se trabaja directamente con el producto, presenta muy buena correlación con el método de Schaal y es más rápido que éste. El punto de alteración se mide por el índice de peróxidos y es el método más recomendable (24).
- b) Método de Schaal.- Se toman 50 g. de grasa, se introducen en un vaso, se tapan con un vidrio de reloj, se incuban en la estufa a 60-63°C durante 24 horas y los jueces examinan al término de éste período; cuando aparecen los olores enranciados se da por terminada la prueba, tomándose el tiempo necesario para la detección de éstos.

3.7. REVERSION

En el aceite de soya y algunos otros aparecen, al envejecer, ciertos olo-

res extraños sin que exista una formación importante de peróxidos, aunque no se producen en los aceites de oliva, germen de maíz ni de algodón. A esta reacción se le conoce como reversión del olor (89) y los jueces detectan sabores a paja, pescado, manteca rancia y otras analogías extrañas, pero el mecanismo y las causas de la alteración son poco conocidas.

Para explicar la reversión del aceite de soya en el almacenamiento se exponen varias teorías, las que incluyen: a) oxidación del ácido linolénico; b) oxidación del ácido isolinolénico de la estructura 9-15 dieno; c) reacciones de fosfátidos; d) teoría de la materia insaponificable (89,90).

Algunas publicaciones recientes acerca de la separación y de la caracterización de los componentes del olor de reversión indican que una oxidación ligera de los ácidos grasos es la causa principal. Se ha encontrado que los olores característicos de la reversión se presentan en aceites vegetales o de pescado que contienen ácidos grasos con más de dos dobles enlaces, como es el caso de los ácidos linolénico y araquidónico; se cree que el precursor del aroma de reversión está presente en el aceite fresco y refinado y que después del almacenamiento éste se descompone para dar lugar a los compuestos responsables (23).

Según Wooster (135), la reversión es el deterioro del sabor, ocurrida con una menor oxidación que la necesaria para que se produzca la rancidez oxidativa. De acuerdo a la definición anterior, los ácidos grasos con dos o más dobles ligaduras serían susceptibles a la reversión del olor. Este problema es de considerable importancia en grasas y aceites comestibles y los factores que influyen en el ataque y desarrollo de la reversión son: -

la temperatura, la luz, el oxígeno y los metales (90).

Cuando la temperatura de almacenamiento se incrementa, el tiempo para que se presente la reversión disminuye; se encuentra que la luz violeta de 325 a 460 manómetros es la que ocasiona los cambios de la reversión. El oxígeno no es necesario en grandes concentraciones para su desarrollo, pero una cantidad pequeña parece indispensable puesto que los cambios en el olor -- que se presentan en aceites almacenados en vacío o gases inertes no son característicos de este fenómeno. La concentración de los metales presentes en el sistema modifican el tiempo para detectar los olores (89,90).

A continuación se explican las teorías que se postulan para dicho fenómeno:

3.7.a. Teoría del ácido linolénico

Propuesta originalmente por Durkee (1936); sugiere que el ácido linolénico es precursor de los compuestos de reversión. Durkee observó que el aceite de soya normalmente contiene de 8 a 9% de ácido linolénico, mientras que los aceites de semilla de algodón contenían menos o nada de este ácido; además, en el primero se presentan los olores característicos de la reacción, mientras que en el segundo no se detectan; concluyó, por lo tanto, que el fenómeno se relacionaba con el contenido de dicho ácido (90).

Dutton y Scwab (1951) demostraron que cuando se incorporaba 7.5% de ácido linolénico, al aceite de semilla de algodón modificado por interesterificación, un grupo de jueces identificaba este aceite como de soya revertido.

Simms (1952), hidrogenó aceite de soya de modo de variar el contenido del ácido de 8 a 0% y no encontró ninguna correlación entre el contenido de ácido linolénico y la estabilidad del olor. Estos resultados podrían explicarse por una pobre información a los jueces o a la falta de unidad de criterios para describir los olores típicos de la reacción de reversión (10).

Dollear (1938) obtuvo aceite de soya con un valor muy bajo de índice de iodo (106.6) y un contenido de ácido linolénico de 2.9%. A partir de los conocimientos de ese momento, este aceite debería tener una mayor estabilidad en cuanto al olor; en forma contraria a lo esperado, éste no resultó mejor que el aceite de soya normal. Ahora bien, si la reacción es debida a la descomposición oxidativa del ácido linolénico, el almacenamiento de este aceite en presencia de gases inertes o vacío ayudaría a la estabilidad del aroma; sin embargo, Robinson (1945) encontró que no hay mejoras sustanciales cuando se almacena en tales condiciones (24).

3.7.b. Teoría del ácido isolinoléico

Armstrong y Mc. Farlane (1944) encontraron que si el aceite de semilla de lino se separa en fracciones saponificables e insaponificables y ambas -- son añadidas al aceite de girasol, la primera no desarrolla aromas de reversión, pero los ácidos grasos reesterificados revierten después de que la mezcla es deodorizada. Este resultado, más el hecho que el linoleato de estilo hidrogenado + el aceite de semilla de girasol desarrollan los olores característicos de la reacción pero no la muestran sin hidrogenar, sugiere que el ácido linoléico causa los olores de reversión solo si fué hidrogenado. Lemmon (1947) propone un isómero que se formaría preferen--

cialmente por hidrogenación del enlace 12-13 del ácido linoléico, refiriéndose a este como ácido isolinoléico.

Lips y colaboradores (1947), observaron que la reacción puede presentarse en aceites que son hidrogenados a valores de IV considerablemente menores a los que el ácido linoléico estaría presente. Demostraron también que no hay mejora en el aceite cuando se disminuye la concentración de ácido isolinolénico; por lo que concluyeron que este no es el único compuesto responsable de la formación de los olores del aroma de reversión (98,90).

3.7.c. Teoría de los fosfátidos

Davies y Gill (1936) encontraron que el nitrógeno podría presentarse en el ácido linoléico manteniendo la lecitina y el aceite juntos por un período de tiempo; hicieron observaciones similares para el óxido de trimetilamina. La teoría es que la lecitina proporciona el óxido de trimetilamina, el cual en presencia de peróxidos de autooxidación, forma aldehidos (formaldehido) y dimetilamina; la dimetilamina puede dar olor a pescado. Los resultados reportados por Bitner (1982) concuerdan con los de Davies y Gill (1936) en el sentido que el ácido linoléico liberaría formaldehido y dimetilamina a partir del óxido de trimetilamina; Chang y colaboradores (1966) indican que el nitrógeno está presente en los análisis de los extractos de aceite de soya revertidos.

El laboratorio de investigaciones Regionales de Norte (1967), señala que la adición de 0.02% de fosfátidos de soya al aceite del mismo, mejora la estabilidad oxidativa y no cambian la del aroma. Existe poca información

sobre esta teoría.

3.7.d. Teoría de la materia insaponificable

Mattel (1945) encuentra un olor típico de reversión cuando la fracción insaponificable se separa de el aceite de soya y se agrega al de semilla de algodón; sin embargo, cuando estos experimentos fueron repetidos con materia insaponificable de aceite de semilla de lino, no se produjo reversión.

3.7.e. Caracterización de los compuestos de la reversión

Los estudios de los compuestos responsables de los olores típicos de la reacción indican que sus precursores deben tener las características siguientes: a) no son removidos por prácticas ordinarias de refinación e hidrogenación; b) su rompimiento no es inhibido por antioxidantes y puede efectuarse al alto vacío o en gases inertes (90).

De la fracción volátil de estos aceites se han aislado más de 50 componentes (90); algunos de ellos son aldehidos monoinsaturados o deinsaturados análogos a los que se producen por enranciamiento por peróxidos, otros son grasos saturados y cetoácidos cortos, como; diacetilo, 2-pentilfurano, pentanodiona y un hidrocarburo acetilénico (1-decino). (Fig. 3.9).

Chang y Krishnamurthy (1966) estudian los efectos que sobre el olor de reversión tiene el 2-etilfurano y el 2-pentilfurano, ambos formados a partir del ácido linolénico. Encuentran que el umbral de detección del primero es mayor que el del segundo, por lo que el 2 etilfurano no debería contribuir al olor de reversión.

El 1-dacino es el primer compuesto acetilénico señalado como producto de - autooxidación de ésteres grasos insaturados que contienen solo dobles enlaces; por su parte el 2-pentilfurano imparte olor "mantecoso" (manteca rancia) al aceite revertido aún en concentraciones de 5-10 ppm. Dado que se supone que este compuesto proviene de la oxidación del ácido linolénico - (autooxidación), se sugiere que se siga el modelo de descomposición de los hidroperóxidos. El 2-pentilfurano se identificó plenamente en un estudio reciente (Chang y Col (1983) como compuesto responsable del desarrollo de aroma de reversión en el aceite de soya (22).

De lo expuesto anteriormente es notorio que la rancidez y la reversión son fenómenos distintos; así por ejemplo, algunas grasas y aceites que son susceptibles a la rancidez (aceite de maíz), son resistentes a la reversión.- El cambio de olor que se presenta durante la reversión varía con diferentes grasas, pero en el caso de la rancidez el olor final es siempre el mismo - para todas las grasas. El índice de peróxido es ampliamente utilizado como medida del desarrollo de la rancidez, pero es imposible mostrar una correlación entre este valor y la reversión.

4. ELABORACION DE GRASAS Y DE ACEITES.

Los aceites y las grasas crudos o no refinados contienen cantidades variables de impurezas, tales como ácidos grasos libres, materia no grasa, generalmente conocida como "goma" y algunas sustancias coloridas; la mayoría de estas impurezas afectan de modo adverso las características del producto, por lo que deben ser eliminadas por un proceso de purificación, antes de considerarlas adecuadas para el consumo humano. El objetivo principal del procesamiento de grasas y aceites es, por lo tanto, la remoción de esas impurezas con el menor efecto posible en las cualidades nutricionales del aceite.

En este capítulo se describe el proceso de elaboración de aceites, partiendo de la extracción de éste, hasta llegar al producto terminado; en dicha descripción se incluyen algunas operaciones que se aplican en la modificación de grasas y aceites, que si bien no se realizan en forma ordinaria en el procesamiento de éste, sí tienen una importancia industrial considerable.

4.1. OBTENCION DE GRASAS Y ACEITES

A continuación se enumeran y explican brevemente las principales operaciones empleadas en la obtención de grasas y aceites; algunas de ellas serán tratadas en forma más detallada posteriormente como es el caso de la hidrogenación y la hibernación. Los principales pasos del proceso son los siguientes: Extracción, desgomado, refinado, blanqueado, hidrogenación, hibernación (algunos casos), y finalmente deodorización.

El aceite crudo es obtenido generalmente por prensado o por extracción con di

solventes no polares, como es el hexano; recientemente, Johnson y Lussas - (1983) señalan algunas alternativas para este disolvente debido a su alto costo y requerimientos de seguridad en su manejo; concluyen que el disolvente seleccionado dependerá del producto principal deseado, es decir, harina o aceite y estudian la extracción con etanol, isopropanol, cloruro de metileno, acetona y mezclas de hexano-acetona-agua. Una vez contando con el aceite crudo, se somete a la desolventización y filtración; el producto resultante contiene cantidades significantes de fosfátidos que se eliminan en el desgomado a través de un tratamiento del aceite con agua para convertirlos en gomas hidratadas, insolubles en el aceite y fácilmente eliminadas por centrifugación.

El refinado alcalino (14,43), remueve los ácidos grasos libres y los fosfátidos residuales, así como trazas de hidratos de carbono y proteínas que pueden estar presentes en el aceite crudo; éste se trata con hidróxido o carbonato de sodio con el fin de convertir los ácidos grasos libres en jabones solubles en agua. La masa obtenida se separa del aceite por filtración y las trazas de alcali se eliminan por un lavado con agua (14).

El blanqueado remueve las impurezas coloridas, principalmente clorofila, pero también algunos carotenóides por medio de su absorción en barro o tierra de diatomeas, La tierra es separada por filtración y el aceite pasa directamente al hidrogenador, deodorizador o a ambas, para la obtención de productos comestibles. En estudios recientes se demostró que la concentración "C" de la clorofila o del caroteno remanente en aceite de semilla de colza durante el procedo de blanqueado sigue una fórmula de velocidad $c/Co = -K\sqrt{t}$ característica de la floculación de coloides; de esta manera,

los pigmentos son coloidalmente dispersados en el aceite. La constante de velocidad K es proporcional a la cantidad de barro adicionado (12).

La hidrogenación es un proceso importante para impartir la estabilidad deseada de algunos productos, principalmente a aquéllos basados en aceite de soya ya que éste es sensible a la rancidez debido a que contiene cantidades significativas de ácido linolénico, bastante inestable (100). En la hidrogenación se reduce el nivel de este ácido incrementándose la estabilidad del aceite; esta operación y sus efectos en las propiedades del producto final serán revisadas con mayor detenimiento posteriormente.

La hibernación se utiliza frecuentemente en la preparación de aceites para ensalada y de cocina; se remueven triglicéridos di y trisaturados que precipitarían si el aceite fuera almacenado a temperaturas de refrigeración; el tratamiento involucra enfriamiento y filtración del aceite (71, 78).

La deodorización elimina aquéllos constituyentes volátiles que ocasionan olores indeseables; algunos de éstos son producidos durante la hidrogenación (43). La deodorización del aceite se lleva a vacío en un contenedor, por el que se hace pasar una corriente de vapor; el proceso es factible debido a la gran diferencia en volatilidad de las sustancias que imparten olores y los triglicéridos del aceite. Entre los compuestos removidos durante la deodorización están aldehídos, ácidos grasos residuales, carotenoides, residuos de pesticidas, algunos esteroides y tocoferoles (88,43,15,33,34,55,56).

4.2. MODIFICACION DE GRASAS Y DE ACEITES.

Durante el procesamiento de aceites hay algunas reacciones que alteran - las propiedades físicas y químicas de los mismos; el conocimiento de los mecanismos de dichas reacciones, así como los parámetros que las afectan son de particular importancia en áreas bien definidas de los alimentos - (sustitutos de mantequilla, shortenings, grasas especiales, etc.) que - están relativamente poco desarrollados.

Las reacciones de modificación de grasas y aceites son la hibernación, - el fraccionamiento, la hidrogenación y la interesterificación; sus aplicaciones, ya sea por separado o combinadas son de gran utilidad en la actualidad y presentan, a futuro, uno de los campos de mayor interés en el área.

4.2.a. Hibernación y fraccionamiento.

Son métodos que consisten principalmente en la separación de aceites - en una o más fracciones con diferentes puntos de fusión. En el 1er - proceso (también conocido como "winterización"), el aceite se enfría de una manera simple y se mantiene a temperatura baja por algún tiempo; en el fraccionamiento, el enfriamiento del aceite y la separación de las fracciones se hace de una manera más compleja bajo condiciones controladas y tiene un amplio uso en la tecnología de aceites comestibles, aplicándose por ejemplo a la producción de sustitutos de mante-ca de cacao a partir del aceite de palma (88,68).

La hibernación involucra una cristalización parcial seguida de una separación de la porción sólida de la líquida; esta última se utiliza - para aceites de ensaladas, mientras que la fracción sólida se emplea en formulaciones de margarinas o shortenings. (71).

Las características principales del proceso de hibernación son las siguientes:

Es un proceso termomecánico de separación en el que los componentes de las grasas son cristalizadas a partir de la grasa fundida; los triacilglicéridos encontrados en grasas y aceites tienen un gran número de posibles combinaciones de ácidos grasos y presentan las características promedio de sus ácidos grasos constituyentes, de ahí que la separación por cristalización parcial sea una operación difícil (52).

Pushpinder (1980) reporta que la hibernación se efectúa en dos pasos: el primero es la formación del cristal, proceso llamado de nucleación; el segundo es propiamente el crecimiento del cristal. El factor que determina la factibilidad de la hibernación es la supersaturación, ya que ni la nucleación ni el crecimiento del cristal se presentan en una solución insaturada. Una solución supersaturada es aquélla que contiene más soluto que el que podría disolver bajo condiciones de equilibrio. El concepto de curvas de saturación-supersaturación para los triacilglicéridos fué propuesto por Miers (1966), quien define tres regiones de concentración-temperatura: la región de insaturación, donde un cristal o soluto se disolvería; la región metaestable entre la curva de saturación y supersaturación, en donde puede presentarse el crecimiento del cristal; y la región de supersaturación en la que la nucleación se presenta de forma inmediata (Fig. 4.1.). La nucleación es estimulada por aplicación de energía mecánica y Mc. Cabe (1967) señala que la acción de agitadores, bombas o impactos contra las paredes sólidas del aparato de reacción pueden iniciar este proceso. Los otros factores que afectan la nucleación son el área superficial del

cristal y la velocidad de enfriamiento.

Una vez que la nucleación se presenta en la región de supersaturación, la concentración del soluto decae; si esta concentración se mantiene entre las zonas de saturación y supersaturación, el núcleo crecerá para formar cristales (63).

Durante la hibernación debe tener un especial interés la selección y el control de las variables que intervienen en el mismo; en los procesos comerciales, el objetivo principal es la formación de una pequeña cantidad de núcleos alrededor de los cuales se desarrollen cristales grandes a medida que el enfriamiento aumenta. Sin embargo, si se producen muchos núcleos, entonces se desarrolla una gran cantidad de cristales pequeños, que son difíciles de filtrar; por otra parte, si el grupo de cristales crece en racimos (agrupados), la fase líquida será ocluida, dando como resultado una separación deficiente y un rendimiento bajo (52).

Entre los factores más importantes que intervienen en la hibernación están los siguientes: composición de la grasa, velocidad de enfriamiento, temperatura de cristalización, velocidad de agitación y tiempo de cristalización (12,24,52).

a) Composición de la grasa.- La curva de saturación-supersaturación que gobierna los mecanismos de nucleación y formación del cristal depende de la composición del aceite que vaya a ser hibernado. En forma general, los triacilglicéridos presentes en un aceite fraccionarán en el orden siguiente: trisaturados, disaturados, monoinsatu

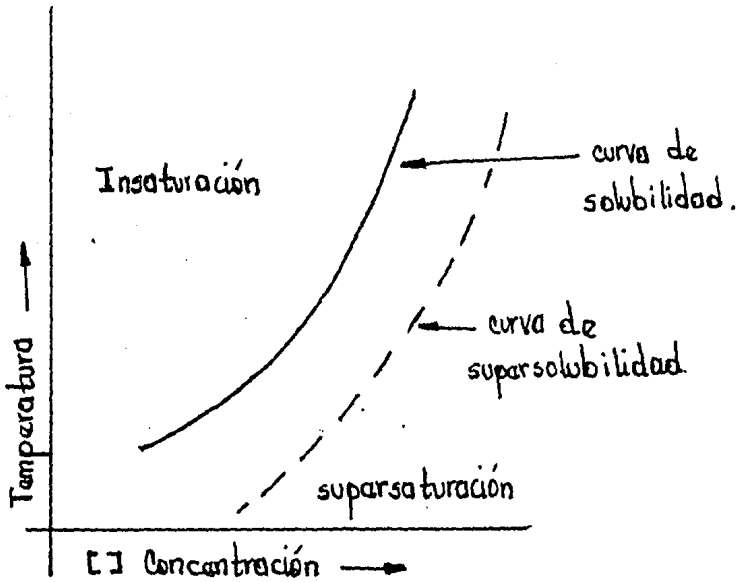


Fig. 4.1. Diagrama de Miers en donde se observan las regiones en el campo concentración-temperatura (78).

Acido graso	Fracción líquida	Fracción sólida
Laúrico	0.1	0.1
Mirístico	0.6	0.7
Palmítico	35.7	45.3
Esteárico	40.0	5.0
Oleico	46.3	40.4
Linoleico	12.3	7.6
Linolénico	0.3	0.2
I.V.	60.8	42.9
Punto de Fusión	20.0	48.0

Cuadro 4.1. Composición de aceite de palma fraccionado (78)

rados (79).

Pushpinder (1980) señala que hay varios tipos de cristales, observados por rayos X, principalmente las modificaciones alfa, beta' y beta y que los mejores cristales en la hibernación se presentan cuando la semilla utilizada es de cristales beta'.

b) Velocidad de enfriamiento.- En el proceso de hibernación se requiere de cuidados extremos para obtener una solución supersaturada. Si el enfriamiento del aceite se lleva a cabo rápidamente se favorece la formación de cristales alfa (60) muy pequeños y de difícil filtración; además, si la velocidad de enfriamiento es alta, la de nucleación también se eleva, dando como resultado una gran viscosidad y un crecimiento cristalino bajo o nulo. En el enfriamiento se persigue la formación de cristales en sus conformaciones estables, a saber, beta' y beta (79).

c) Temperatura de cristalización.- Es importante ya que modifica la velocidad de crecimiento del cristal y normalmente se determina a partir de la gráfica de saturación-supersaturación. Una temperatura demasiado baja conducirá el desarrollo de una viscosidad elevada y una velocidad de crecimiento cristalino bajo. La forma cristalina de los aceites depende en gran parte de la temperatura; puesto que es un proceso exotérmico (se presenta un ligero incremento en la temperatura del aceite al inicio del crecimiento del cristal), su control es importante para la transformación de cristales de alfa a beta. Si no se controla adecuadamente en este paso, la tenden

cia será hacia la formación de cristales beta' (24).

- d) Velocidad de agitación.- La agitación adecuada del aceite durante la nucleación minimiza los gradientes indeseables de masa y de calor provocados por una nucleación localizada. La velocidad de agitación modifica también otras propiedades; por ejemplo, un incremento en la velocidad de agitación requerirá temperaturas de cristalización bajas o una supersaturación ligeramente mayor (74).
- e) Tiempo de cristalización.- Si se observa la curva de saturación - supersaturación de un aceite, se encontrará que para una temperatura de cristalización después de que el crecimiento del cristal se ha presentado por un cierto tiempo, la concentración del soluto se aproximará a la de saturación. Puesto que a esta concentración no se presenta nucleación posterior o crecimiento cristalino, entonces el tiempo requerido para alcanzar la concentración de saturación a partir de una solución supersaturada en el aceite líquido determina el tiempo de crecimiento de cristal. Bailey (1964), recomienda un tiempo de crecimiento cristalino de 48 a 60 horas. Por otro lado, el objetivo del fraccionamiento es, en general modificar la textura, el patrón de cristalización y el punto de fusión, de las grasas lo cual está definido por las estructuras de los triacilglicéridos que la constituyen; la separación de las fracciones de aceite está basada en la distribución de éstos entre las diferentes fases. Aún cuando la extracción selectiva de las fracciones del aceite de dos fases líquidas inmiscibles puede ofrecer posibilidades a futuro, el método de fraccionamiento más importante a nivel comercial es -

en la actualidad la cristalización parcial en fase líquida (71); - en este método se pueden distinguir tres pasos sucesivos: 1 enfriamiento del aceite líquido a supersaturación, lo que da como resultado la formación de núcleos de cristalización; 2 crecimiento progresivo de los cristales por enfriamiento gradual; 3 separación de las fases líquida y cristalina.

En los últimos años, tres procesos de fraccionamiento de aceite de palma han tenido aplicación industrial:

- a) Fraccionamiento en seco, a través de cristalización de lotes por enfriamiento controlado y subsecuente filtración continua.
- b) Fraccionamiento alfa-laval a través de la cristalización discontinua del aceite por enfriamiento controlado y separación de las fracciones por centrifugación después de la adición de un agente tensoactivo, y
- c) Fraccionamiento con disolvente, seguido por la separación de las fracciones sólidas en un filtro continuo de tambor (52).

Tanto la hibernación como el fraccionamiento, son métodos que se aplican a la modificación de grasas y aceites, como es en la elaboración de sustitutos de manteca de cacao (68); estas operaciones presentan similitud en cuanto a sus principios y los productos obtenidos durante dichos procesos son utilizados con fines diversos, aprovechándose tanto la fracción sólida como la líquida. Existen incluso algunos datos que indican que la hibernación ha sido utilizada como método de -

conservación de grasas previniendo la oxidación (100).

4.2.b. Hidrogenación.

La hidrogenación de aceites vegetales es una de las operaciones unitarias más importantes en la industria de las grasas y aceites y en términos generales, consiste en la adición de hidrógeno a las insaturaciones de estos compuestos. El aceite comestible se hace reaccionar con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador metálico como Ni, Pd o Pt (121). Como resultado de esta operación, parte de los dobles enlaces es saturada, mientras que otra porción significativa de éstos es isomerizada, tanto geométrica como posicionalmente. Como consecuencia directa de estos cambios se modifican dos características importantes: el punto de fusión se eleva y se mejora la estabilidad del aceite. Cada uno de estos aspectos que son de gran interés en la modificación de aceites comerciales será estudiada con mayor detenimiento a continuación.

Consideraciones Generales.

En la hidrogenación de aceites el catalizador es de suma importancia, empleándose en la industria el tipo heterogéneo; un sistema heterogéneo es aquél en el que el catalizador y el reactivo existen en diferentes estados físicos (11); en la actualidad tales sistemas son confinados a aquéllos casos en los cuales el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos son líquidos o gases. En la catálisis homogénea el catalizador funciona en forma de moléculas individuales que están uniformemente distribuidas a través del sistema de reacción; por otra parte, en la catálisis heterogénea es la superficie del cata

lizador la que tiene la función catalítica (51).

Para la mayoría de las hidrogenaciones comerciales la materia prima debe ser de una cierta calidad para mejorar la efectividad del proceso; en general, los requerimientos son que el aceite contenga menos del 0.1% de ácidos grasos libres, menos de 1.5 ppm de jabones y menos de 0.1% de humedad. En adición a esto, debe tener poco color (menos de 6R en la escala Lovi-Bond) y un índice de peróxidos menor a 10 meq/kg debido a que los pigmentos polares y los iones oxidados pueden actuar como envenenadores del catalizador (1).

El gas hidrógeno utilizado para la operación deberá tener una pureza del 99% preferiblemente; las impurezas de compuestos de azufre (ácido sulfhídrico, sulfuro de carbono y bióxido de azufre) son nocivas al catalizador (26,28).

Mecanismo de la reacción.

Pushpinder (1980), señala que la hidrogenación se efectúa en ocho pasos bien definidos:

- a) El hidrógeno de la fase gaseosa se disuelve en el aceite
- b) El hidrógeno disuelto en la interfase gas-líquido difunde hacia el volumen líquido.
- c) El hidrógeno disuelto en el volumen líquido difunde a la superficie e intersticios del catalizador.
- d) El hidrógeno se absorbe en la superficie del catalizador
- e) El aceite del volumen líquido difunde hacia la superficie del catalizador.

- f) El aceite difundido a la partícula de catalizador es adsorbido en la superficie del mismo.
- g) El hidrógeno y el aceite adsorbidos en la superficie reaccionan para formar el producto saturado.
- h) Los productos saturados pasan de la superficie del catalizador al volúmen líquido.

Para tener un modelo simple de transporte de una reacción de hidrogenación, se consideran los pasos siguientes: (11,79).

- i) Transferencia de hidrógeno de la fase gaseosa a la fase líquida

$$V = k = k_{LH} (C_g) \dots (1)$$

- II) Difusión del hidrógeno disuelto en el líquido a la superficie del catalizador.

$$V = k = k_p A_p (C_L - C_p) \dots (2)$$

- III) Velocidad de reacción en la superficie, asumiendo una reacción de primer orden:

$$V = k = k_r S_p (C_p C_r) \dots (3)$$

En el equilibrio todas estas reacciones deben ser iguales, por lo tanto;

$$k_{LH} (C_g - C_L) = k_p A_p (C_L - C_p) = k_r S_p (C_p C_r) \dots (4)$$

Por otra parte:

$$\text{velocidad} = \frac{\text{Fuerzas de impulso}}{\text{Suma de resistencias}} \dots (5)$$

Agrupando de 1 a 3;

$$\text{velocidad} = \frac{C^* - C_L + C_L - C_p + C_p}{\frac{1}{k_{La}} + \frac{1}{k_p A_p} + \frac{1}{k_r S_p C_r}} \dots (6)$$

Si a la resistencia total la llamamos $1/k$

$$\Rightarrow \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{La}} + \frac{1}{k_p A_p} + \frac{1}{k_r S_p C_r} \dots (7.)$$

Por lo tanto la ecuación (6) se transforma en

$$\text{Velocidad} = k C^* \dots (8)$$

Debe hacerse notar que la velocidad de reacción es siempre proporcional a la concentración de hidrógeno en la interfase gas/líquido.

Por la ley de Henry

$$C = H P_{H_2}$$

Entonces:

$$V = k H P_{H_2} = k' P_{H_2}$$

Si la reacción es conducida bajo condiciones tales que las resistencias de la transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido ($k_L a$ y $k_p A_p$ son altas) entonces la ecuación 6 toma la forma:

$$V = k'_r C_r P_{H_2}$$

Por otra parte, si las condiciones de reacción son tales que la mayor contribución a la resistencia sea la transferencia de masa gas-líquido, entonces la ecuación de velocidad de reacción toma la forma;

$$V = k' P_{H_2}$$

La simbología de estas ecuaciones es la siguiente:

- a = Área de burbuja/unidad de volumen de reactor. cm^2/cm^3 ; A_p = superficie de la partícula/unidad de volumen de catalizador cm^2/cm^3 .
- C = Concentración de saturación de hidrógeno en aceite, mil/l
- C_r = Concentración de reactivo en el catalizador; mil/l
- H = Constante de la ley de Henry; mol/l atm; K_L coeficiente de transferencia de masa; cm/min.
- k_p = Coeficiente de transferencia de masa de aceite/catalizador; cm/min
- k_r = Constante de velocidad en cm/mol/min.
- k' = Pseudo constante de velocidad.
- PH = Presión parcial de hidrógeno; atm.
- v = Velocidad de reacción mol/min.
- S_p = Superficie activa de partícula/unidad de volumen de catalizador, cm^2/cm^3 .

Pushpinder (1980) sugiere que la reacción de hidrogenación ocurre vía formación de compuestos intermediarios de hidrógeno adsorbido y moléculas insaturadas en el catalizador; la formación del estado intermedio, comunmente conocido como estado de hidrogenación media es gobernada por el mecanismo de Horiuti y Polanyi (1934). Si hay abundancia de hidrógeno disponible, el estado de hidrogenación media toma un segundo átomo de hidrógeno para completar la hidrogenación, si no hay suficiente hidrógeno disponible, éste devuelve el átomo de hidrógeno que había tomado. Al hacer esto se presenta la posibilidad de una reacción de isomerización, la cual da como resultado la formación de

isómeros trans.

Cuando la concentración de hidrógeno es baja, el tiempo de residencia del reactivo en la superficie del catalizador se incrementa; la molécula parcialmente hidrogenada puede entonces sufrir un gran número de pasos alternativos, tomando y cediendo hidrógeno. Como consecuencia de esto, el doble enlace puede cambiar su posición dando lugar a isómeros posicionales (1,13,28).

Selectividad de la reacción.

Dado que las grasas y los aceites poseen una gran variedad de ácidos grasos con un número diferente de dobles ligaduras, entonces reaccionarán también de manera distinta ante condiciones de reacción determinada. La tendencia de un aceite o grasa de producir bajo condiciones de reacción específicas productos particulares, preferencialmente a otros que se podrían esperar como posibles, se le conoce comunmente como "selectividad de reacción". que implica tres conceptos básicos (1):

- Selectividad I (S_I).

Expresa la preferencia del ácido linoléico sobre el ácido oléico. Si esta preferencia en la hidrogenación es elevada, entonces la hidrogenación del ácido linoléico continuará y la concentración del ácido esteárico será limitada hasta que el linoléico haya sido casi eliminado.

- Isomerización específica (S_i) representa el número de enlaces trans

por doble enlace hidrogenado.

- Selectividad del triacilglicérido (S_t). Es una medida de la extensión en la que determinadas cadenas de ácidos grasos en un triacilglicérido se comportan de forma independiente (1).

En términos de aplicación de catalizadores se puede decir que uno es más selectivo que otro, cuando bajo condiciones comparables, produce una menor cantidad de ácido isoléico a un nivel determinado de ácidos saturados o menos de ácidos saturados a un determinado nivel de ácido isoleico (51).

Clásicamente, el término selectividad para hidrogenación de grasas y aceites se define como la hidrogenación preferencial de grupos poliinsaturados, como el ácido linoléico, en comparación con el ácido oleico (monoinsaturado). Numéricamente, este se expresa como la relación de las constantes de velocidad de pseudo primer orden de la hidrogenación de ácidos grasos polienólicos y monoenólicos (1,18).

En la figura 4.3 se puede observar que la formación de los monoenos se lleva a cabo principalmente a partir de dienos; la velocidad de formación de monoenos con base en trienos es muy baja en comparación de la formación de dienos a partir de los mismos.

Rylander (1970), indica que existe un consenso general en que la selectividad de la hidrogenación es influenciada por variables de reacción de modo similar al efecto que tienen éstas en la disponibilidad

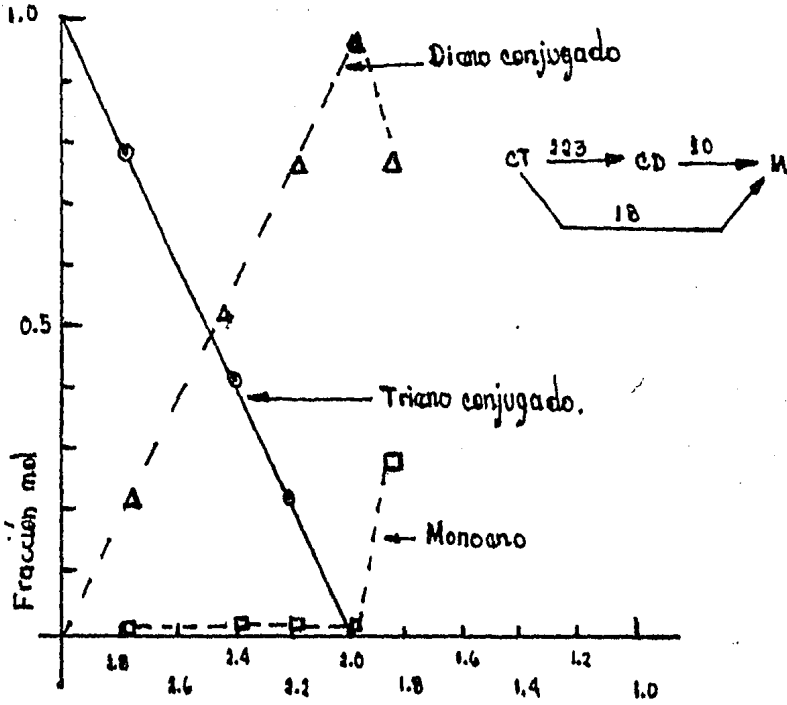


Fig. 4.2. Curvas obtenidas para la hidrogenación de elastarato. (51).

CT = trieno conjugado; CD = dieno conjugado; m = monoeno.

del hidrógeno en la superficie del catalizador; los ricos en hidrógeno tienden a dar una menor selectividad; estas relaciones se han establecido sólomente para unos pocos catalizadores metálicos, pero presumiblemente se aplica a todos.

Se ha observado que un gran número de complejos organometálicos (solubles como catalizadores) son selectivos para la hidrogenación de poliinsaturados sin formación de insaturados. Dichos catalizadores promueven también la formación de isómeros geométricos y posicionales en los productos hidrogenados. Los complejos carbonil-cromo-arenos son selectivos para dienos y trienos conjugados y altamente estereoselectivos en la catálisis de la hidrogenación de poliinsaturados a cis monoinsaturados como productos principales. Esto se ha aplicado a la hidrogenación del aceite de soya y de girasol para preparar aceites líquidos con insaturación cis, encontrándose también un probable aumento en la selectividad cuando la temperatura se incrementa (26).

En el cuadro 4.2 se observa el efecto de las diferentes variables del proceso, tanto en la velocidad de la reacción como en la selectividad de la misma.

Koritala y Dutton (1970), con base en el análisis químico del aceite de soya hidrogenado selectivamente con catalizadores de cobre, establecen que éstos reúnen los requisitos comerciales para producir un aceite con la suficiente estabilidad para cocinar. El catalizador selectivo reduce el contenido de linoleato del aceite de soya debajo de 1% y a un valor de índice de iodo de 115; a su vez los catalizadores de co-

Variable de proceso	Efecto en velocidad de transferencia		Efecto en Select.	
	H ₂	Consumo	S.	F.I.T.
Agitación	+	0	-	-
Diseño	-/+	0	+/-	+/-
Presión	+	+	+	+
Temperatura	+ ¹	+	+	+
Cantidad de catalizador	0	+ ²	+	+
Tipo de catalizador	0	+/-	-/+	-/+

+ = aumento; - = disminución; 0 = no afectado; +¹ = ligero incremento;
 +² = incremento considerable; FIT = formación isómeros trans.

Cuadro 4.2. Efecto de las variables de proceso en la hidrogenación (79).

Análisis %	Hidrogenados				manteca de cacao
	Est. Fracc.		Est. no Fracc.		
	A	B	A	B	
I.V.	44.6	48.5	38.0	37.8	36.7
Palmitato	49.0	47.3	58.0	58.9	24.4
Estearato	2.2	2.2	1.0	1.3	35.4
Monoeno	45.4	44.4	37.6	35.5	38.1
Dieno	3.3	6.1	3.4	4.3	2.1
Trasn	4.8	2.2	7.2	2.5	-----
Rango Fusión	20-35	25-35	36-40	35-40	25-35

Cuadro 4.3. Aplicación de la hidrogenación a la elaboración de grasas sin téticas (26).

bre no forman tanto isómeros trans como los de níquel y no elevan la cantidad de saturados. De ser eliminados los efectos prooxidantes -- del catalizador que permanece en el medio, es posible producir un aceite de soya más estable que no requeriría de hibernación.

Muchos investigadores (5,18,51,78), han intentado relacionar la constante de selectividad de la reacción con varios parámetros, como concentración del catalizador, agitación, presión de hidrógeno y temperatura. Para explicar dicha relación se establece un modelo matemático, basado en serie de potencias (18).

Se parte de la base que las constantes de velocidad siguen la ley de Arrhenius.

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

Donde K = cte de velocidad A = factor de frecuencia

T = Temperatura absoluta en K E_a = Energía de activación

El modelo completo, considerando tanto la Ley de Arrhenius como la serie de potencias, sería:

$$K_i = b_0 e^{b_1/r} P^{b_2} C^{b_3} P_0^{b_4}$$

Los parámetros analizados son: presión, temperatura, concentración de catalizador y agitación, expresada en términos de potencia por unidad de volumen.

P - presión de hidrógeno (psig); C = concentración del catalizador en ppm;

P₀ = potencia/unidad de volumen.

La selección de la ecuación (1) asume que existen interacciones entre T, P, C y P₀.

Las constantes K_i están dadas en min⁻¹; se considera la ecuación general:

$$\text{Linolénico} \xrightarrow{K_1} \text{Linoléico} \xrightarrow{K_2} \text{Oléico} \xrightarrow{K_3} \text{Esteárico}$$

Si se toman logaritmos naturales de la ecuación (1) entonces queda:

$$\ln k_i = \ln b_0 + \frac{b_1}{T} + b_2 \ln P + b_3 \ln C + b_4 \ln P_0$$

En la conversión de linolénico hasta esteárico, K₂ representa la constante de velocidad para la conversión de ácido linolénico a linoléico K₂ la formación de este a oléico, y K₃ la de oleico a esteárico.

La relación de selectividades se obtendría de la forma señalada por Pushpinder (1980), dividiendo el valor de las constantes de velocidad de las reacciones correspondientes. Los resultados obtenidos por regresión lineal para los modelos de las constantes de velocidad de las ecuaciones planteadas en la conversión de ácido linolénico a esteárico son las siguientes: (18)

$$K_1 = 50 e^{\frac{-532}{T}} P^{0.74} C^{0.21} P_0^{0.4}$$

$$K_2 = 177 e^{\frac{-5818}{T}} P^{0.77} C^{0.51} P_0^{0.36}$$

$$K_3 = 0.29 e^{\frac{-3709}{T}} P^{1.02} C^{0.19} P_0^{0.4}$$

Una inspección detallada de las ecuaciones obtenidas para las constantes de velocidad indican que la reacción se ve afectada por la temperatura del proceso, presión de hidrógeno, concentración del cataliza-

dor (en este caso níquel) y la agitación; se sabe en la industria que el aumento de T,P,C y P_o originan una rápida hidrogenación; sin embargo, solamente en el caso de la temperatura hay un modelo que relaciona cuantitativamente la velocidad de reacción con el aumento de ésta.

La reacción de hidrogenación puede ser controlada por transferencia de masa o cinéticamente (1,18); aún cuando la transferencia de masa puede ser eliminada como factor limitante de la velocidad de reacción por medio de una agitación vigorosa (1), este es en forma general, el paso que controla la velocidad de la reacción. Calderbank (1967) indica que la transferencia de masa es proporcional a la potencia 0.4 de P_o (agitación), que puede observarse de las ecuaciones para las constantes de velocidad.

El modelo encontrado para selectividades indica que un incremento en la temperatura y la concentración del catalizador podría mejorar la selectividad, mientras que por el contrario esta se reduciría cuando se aumenta la presión (Fig. 4.3); no obstante, se debe hacer la siguiente consideración: el estudio de la selectividad y de las constantes de velocidad se realizó utilizando níquel como catalizador, al cambiar éste es lógico esperar comportamientos diferentes, tal es el caso del estudio hecho por Koritala (1970), quien trabajo con catalizador de cobre (cromito de cobre) a presiones elevadas, encontrando mejoría en la selectividad de la reacción.

En la gráfica 4.3 se observa la relación de selectividad en la hidrogenación de ácido linolénico contra temperatura, concentración del catalizador y presión de hidrógeno.

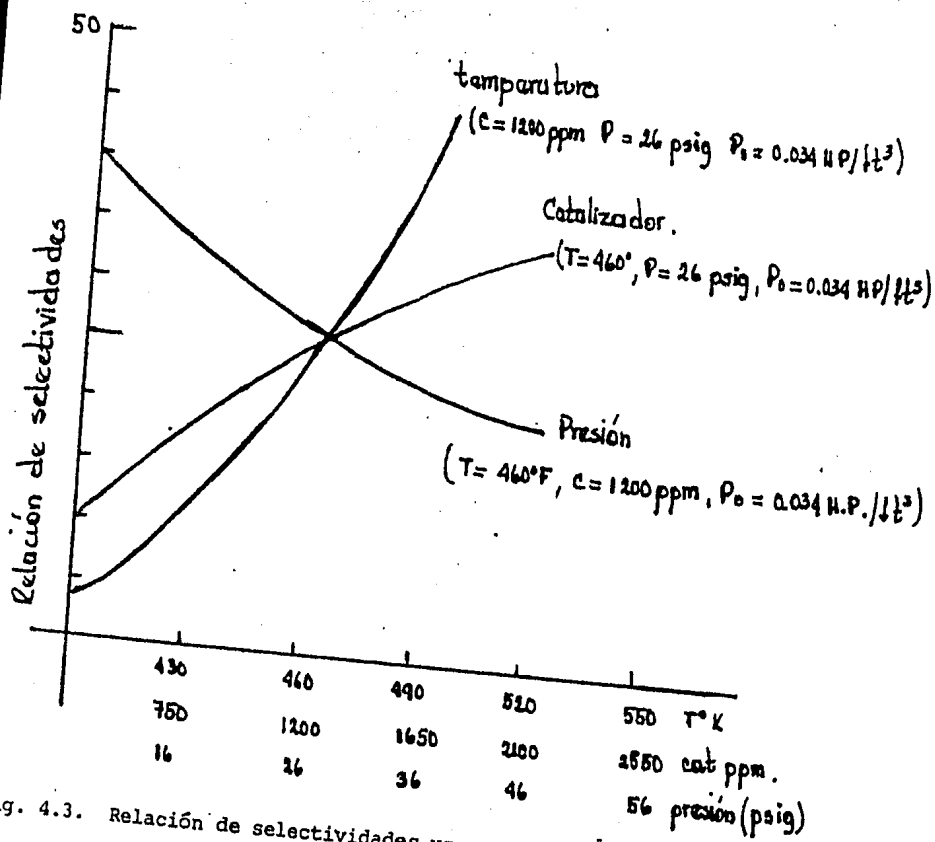


Fig. 4.3. Relación de selectividades vs. concentración de catalizador, presión y temperatura del ácido linoleico (18).

Isomerización durante la hidrogenación.

En la hidrogenación de grasas hay una tendencia considerable hacia la formación de isómeros de ácidos insaturados, con propiedades diferentes a las presentes en estado natural; tales isómeros pueden ser originados de :

- a) Migración de dobles enlaces
- b) Conversiones de la forma natural cis a trans

La hidrogenación del enlace 12:13 del ácido linoléico para producir el ácido oléico normal parece ser acompañada siempre por una menor isomerización del enlace 9:10 para formar un isómero posicional, el ácido 12:13 (15).

Allen y Kiess (1955) sostienen que la isomerización geométrica es proporcional a la posicional: así por ejemplo, si el material de partida es un cis 9 isómero, el total de 9 decrece y el 8 se incrementa en proporción al trans hasta que se alcanza el punto de equilibrio de interconversión cis-trans, esto es, 2:1 trans/cis. En ese punto la relación de isómeros posicionales 9:8 se acerca a 1. De esta manera, parece ser que los dos tipos de isomerización tienen lugar al mismo tiempo; sin embargo, una hidrogenación posterior acompañada por isomerización no cambiará la relación cis/trans, debido a que cada isómero posicional cis/trans está en equilibrio.

En el estudio de la hidrogenación de ácidos octadecanóicos (5) se encuentra que la migración de los dobles enlaces toma lugar en las dos direcciones; los isómeros posicionales están compuestos de mezclas 1:2

en el equilibrio (cis/trans); se sugiere que la aplicación de un proceso de hidrogenación - deshidrogenación explicaría la formación simultánea de isómeros posicionales y geométricos, lo que concuerda con la teoría de los estados intermedios, propuesta anteriormente para explicar el mecanismo de la reacción (20).

La relación de velocidad de migración del doble enlace a hidrogenación es una propiedad del metal catalizador (84); diferentes metales varían en su tendencia a promover la migración del doble enlace. Rylander (1970), registró el orden de velocidad para la migración del doble enlace con los resultados siguientes; Pd, Ni, Rh, Ru, Os, Ir, y Pt - (en orden decreciente) que es el mismo que sigue la capacidad de los metales para disolver hidrógeno.

Por otra parte, Frankel y Thomas (1970), aplican la hidrogenación selectiva a la elaboración de grasas sintéticas poco disponibles, a partir de aceites comunes; prepararon manteca de cacao sintética por hidrogenación de estearinas de aceite de semilla de algodón, previamente hibernado. El uso de catalizadores de carbonilo de cromo originó una isomerización trans mínima y no formó saturados. Para producir la manteca de cacao fué necesario fraccionar las estearinas del aceite de semilla de algodón antes de la hidrogenación para inrementar el nivel de palmitato. Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro 4.3.

Las aplicaciones que se le han dado a la reacción de hidrogenación - serán revisadas en un capítulo posterior.

4.2.c. Interesterificación.

El término interesterificación de grasas y aceites se aplica a aquella reacción en la cual los ésteres ácidos reaccionan con otros ésteres o ácidos grasos para producir nuevos compuestos por intercambio de estos últimos grupos; como resultado de dicha reacción, el producto final posee características diferentes a las iniciales, modificándose principalmente el punto de fusión y su estructura glicerídica - (44).

La interesterificación puede ser dividida en tres clases de reacciones: acidólisis, alcoholólisis e intercambio de ésteres (23,44,92). - La acidólisis consiste en la reacción de un éster graso con un ácido, generalmente un ácido graso; esta puede producir una serie de reactivos y productos en el equilibrio o puede complementarse por remoción física de los productos de reacción. La alcoholólisis consiste en la reacción de una grasa y un alcohol y tiene varias aplicaciones comerciales; un triacilglicérido reacciona con alcohol metílico o etílico para producir el metiléster correspondiente y glicerina en rendimientos virtualmente estequiométricos (Fig. 4.4). La formación de mono y diglicéridos a partir de las grasas es una reacción de alcoholólisis en la que la glicerina es el alcohol, Cuando la reacción pertenece al tipo de intercambio de triacilglicéridos se pueden presentar dos casos: que el intercambio sea el azar o dirigido (99,30); asimismo, el rearrreglo puede ser intra o intermolecular.

Las reacciones de interesterificación han sido conocidas desde hace

varios años: Duffy (1852), realizó una alcoholólisis utilizando triestearina y etanol; la reacción de intercambio de ésteres fué establecida por Friedel Crafts desde 1865; los estudios de Hilditch (1949) sobre la distribución de los ácidos proporciona una mayor comprensión de los cambios asociados con la reacción de intercambio.

Los dos intercambios de ésteres de mayor interés (interesterificación al azar e interesterificación dirigida) se analizan con mayor detalle más adelante.

Mecanismos de reacción propuestos.

Sreenivasan (1978), propone dos mecanismos de reacción; uno a través de la formación de un ión enolato como intermediario para la acción del iniciador en el triacilglicérido y otro postulando la formación de un complejo de adición del iniciador con el carboxilo de el acilglicérido.

Las evidencias de la existencia de estos compuestos se presentan por la aparición de un pico de absorción en el infra-rojo aproximadamente a 6.4 micras en los productos de la mezcla de reacción y en los residuos después de que la reacción ha terminado. Sin embargo, otros intermediarios iónicos en los que el grupo carboxilo está presente pueden ocasionar también absorción a 6.4 micras. Se propone además numerosas reacciones de intercambio entre otras especies iónicas antes de que se alcance el equilibrio en la reacción de interesterificación al azar.

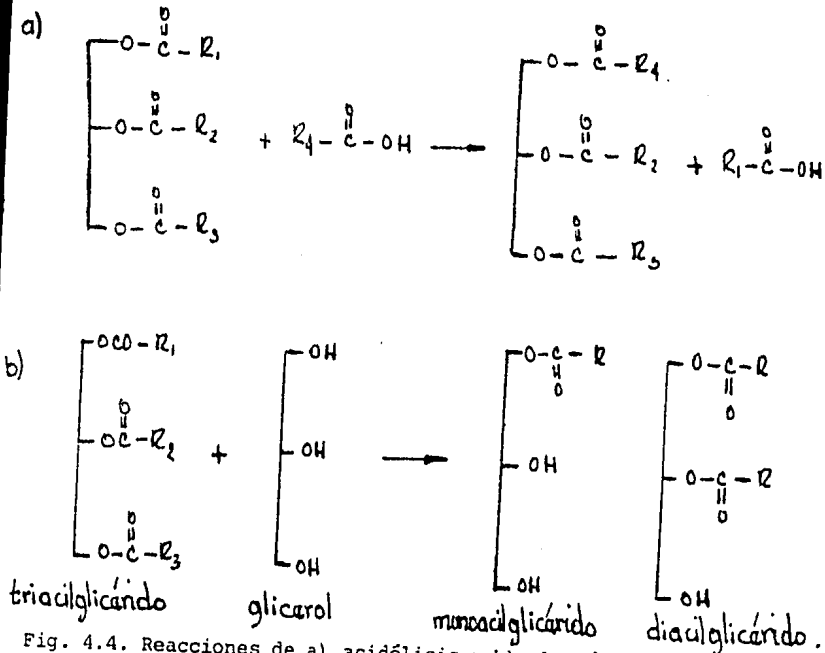


Fig. 4.4. Reacciones de a) acidólisis y b) alcoholólisis (91).

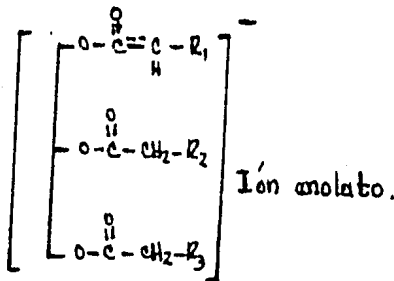
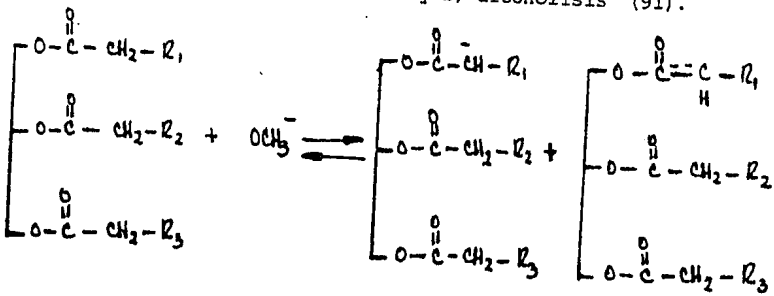


Fig. 4.5. Formación del ión enolato (92).

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran los mecanismos probables de formación del ión enolato, intercambio intramolecular éster - éster y formación de carbonillo respectivamente.

Debe aclararse que son solamente postulados que carecen de un soporte experimental; ellos sugieren rutas por las cuales se presenta el intercambio de ácidos grasos en los triacilglicéridos. Estos mecanismos han puesto en claro que se involucra un intermediario de naturaleza iónica y que el intercambio de ésteres es catalizada por tal intermediario (92). La información que se tiene disponible indica que la formación de éste es lenta, pero el intercambio de ésteres catalizada por el mismo es rápido.

Interesterificación al azar.

Cada aceite o grasa tiene una distribución determinada de ácidos grasos entre los acilglicéridos, lo cual contribuye de forma determinante a su consistencia, ya sea sólida o líquida; debido a esta distribución el uso de cualquier grasa o aceite está establecida por sus características físicas y químicas. Con el propósito de extender sus usos se aplican procesos como fraccionamiento, hidrogenación e interesterificación.

La interesterificación puede ser visualizada como un rompimiento de acilglicérido específico, remoción de un ácido graso al azar y reemplazo por otro (30). Las grasas tienen 3 enlaces éster por molécula, de ahí que las posibilidades de intercambio sean muchas; no solamente hay intercambio de ácidos grasos en la misma molécula, sino que puede

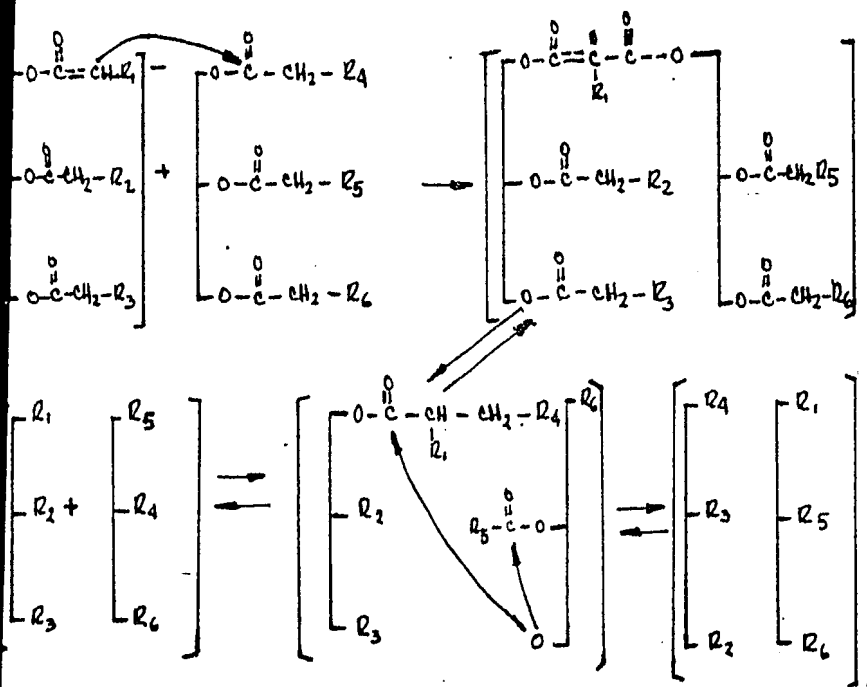


Fig. 4.6' Mecanismo propuesto para el intercambio intramolecular (101).

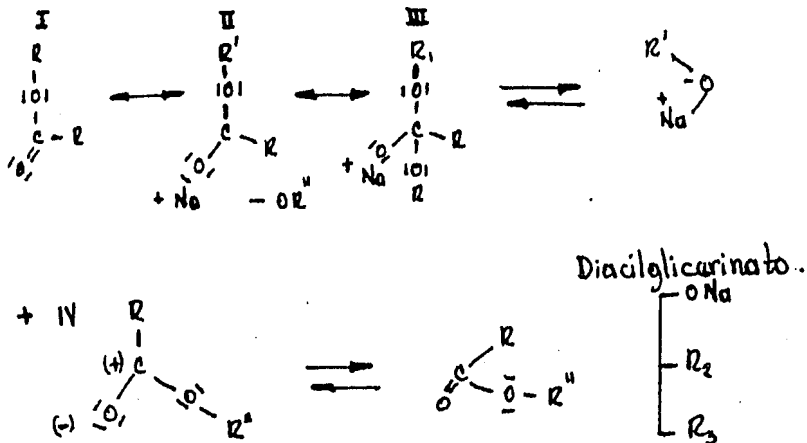


Fig. 4.7. Mecanismo de reacción propuesto para la interesterificación por adición de carbonillo (143).

efectuarse con los de otras moléculas.

Yúfera (1980), señala que si se admite que las diferencias en cuanto a reactividad de los ácidos grasos en la interesterificación no son marcadas, entonces el número posible de todos los radicales ácidos - unidos a una grasa, se establece por la ley de las combinaciones; - además, su concentración en el equilibrio estará determinada por la de cada uno de los constituyentes, obedeciendo a las leyes de la pro babilidad, lo que da lugar a la máxima heterogeneidad posible en la formación acilglicerídica. En un estudio reciente (Garti N and Aserin A. (1982) muestran que en contradicción con la creencia general, los radicales ácido-graso no son distribuidos al azar entre todos - los grupos hidroxilo disponibles y por consiguiente, el cálculo teórico de la composición de productos no podría ser realizada. En el estudio anterior se observó que las posiciones internas (hidroxilos secundarios) se esterifican con mayor dificultad que los grupos hidroxilo primarios. El análisis de los compuestos se realizó por cre matografía líquida de alta presión.

Sonntag (1979) establece que en la acilglicerólisis, los grupos del ácido-graso se distribuyen estadísticamente entre los hidroxilo disponibles en la mezcla acilglicerol-grasa, sin considerar preferencia sobre hidroxilos primarios o secundarios y que la solubilidad del - acilglicerol a una temperatura dada, limita la máxima conversión al monoglicérido obtenido en dicha interesterificación. Lo anterior no concuerda con el hecho de que la concentración de la glicerina cambia a medida que la reacción progresa.

La composición final del aceite que ha sido sometido a la reacción de interesterificación al azar puede ser calculada a partir de consideraciones probabilísticas (92).

Si A,B,C, son los porcentajes molares de los ácidos grasos A,B,C, entonces el porcentaje molar de acilglicéridos que contiene un solo ácido es:

$$\%AAA = A^3/10,000$$

El contenido molar de un acilglicérido que contiene dos ácidos grasos diferentes es:

$$\%AAB = 3A^2B/10,000$$

y el porcentaje molar de acilglicéridos que contienen tres ácidos diferentes es:

$$\%ABC = 6ABC/10,000$$

Así, por ejemplo, en una mezcla que tenga cantidades equimoleculares de ácido linoléico, esteárico y oléico, la composición de la mezcla en el equilibrio, una vez que la reacción de interesterificación al azar ha terminado sería:

$$\text{Esteárico-esteárico-esteárico } \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 3.7\%$$

$$\text{Oléico-oléico-oléico } \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 3.7\%$$

$$\text{Linoléico-linoléico-linoléico } = \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 3.7\%$$

$$\text{Esteárico-esteárico-linoléico } = \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 11.1\%$$

$$\text{Esteárico-oléico-oléico } = \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 11.1\%$$

$$\text{Esteárico-linoléico-linoléico } = \frac{33.3 \times 33.3 \times 33.3}{10,000} = 11.1\%$$

$$\text{Oléico-oléico-linoléico} = \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 11.1\%$$

$$\text{Oléico-linoléico-linoléico} = \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} = 11.1\%$$

$$\text{Esteárico-oléico-linoléico} \frac{(33.3 \times 33.3 \times 33.3)}{10,000} \times 6 = 22.2\%$$

Condiciones de reacción (catalizadores)

La interesterificación de grasa puede presentarse a temperaturas elevadas (300°C) pero tiene la desventaja de la posible polimerización y descomposición, tomando además demasiado tiempo a esta temperatura. La adición de catalizadores acelera la reacción y baja la temperatura de la misma; en el cuadro 4.4 se hace una clasificación completa de catalizadores y las condiciones de uso para cada uno de ellos.

Cuando se prefiere una interesterificación al azar, la grasa se calienta a 80°C en presencia de un catalizador y con agitación rápida por media hora; el más común es el metilato de sodio o sodio metálico. Es esencial que la grasa no contenga sustancias que puedan destruir el catalizador, la cantidad de éste depende de varios factores si el contenido de agua es menor del 0.01%, los ácidos grasos libres están por debajo del 0.05% y el contenido de peróxidos es también bajo, la adición de 0.1% de catalizador es suficiente. De ahí que la grasa debe estar bien refinada, seca y calentada a 150°C antes que el mismo sea añadido. La adición de cada 0.1% de catalizador en exceso da como resultado una pérdida de aproximadamente 1% de grasa neutra (91).

Catalizador	Temperatura C	%	Tiempo
Sales metálicas			
acetatos, carbonatos cloruros, nitratos.	120-260	0.1-2	0.5-6 h. (vacío).
NaOH, LiOH, KOH:	250	0.5-2	1.5h (vacío)
Na, P, K, aleaciones			
Na/K	250-270	0.1-1	3-120 min.
Hidruro de Na.	170	0.2-2	3-120'
Amida de Na.	80-120	0.1-1.2	10-60'
Metilato, etilato de			
sodio	50-120	0.2-2	5-120 min.
Estearatos de LiAl	250	0.2	60 min. (vacío)
NaTi			

Cuadro 4.4. Condiciones de reacción para la interesterificación con diferentes catalizadores (42).

Envenenador		Catalizador inactivado lb/100 lb aceite		
Tipo	Nivel			
Agua	0.01 %	0.13	0.3	-----
ácidos gr.	0.1 %	0.04	0.1	0.07
peróxidos	1.0 %	0.023	0.054	0.04
cat. inactivado		0.193 lb	0.454 lb	0.11 lb.

Cuadro 4.5. Principales envenenadores de catalizador en las reacciones de interesterificación (92).

El valor de peróxidos está dado en índice de peróxidos y el de ácidos grasos en índice de acidez.

Práctica Industrial de la Interesterificación.

Para la interesterificación al azar se practican comunmente dos tipos de procesos: continuo y discontinuo.

- Proceso Continuo.- Generalmente se emplea un reactor provisto de un agitador, un sistema de enfriamiento y calentamiento de agua, suministro de nitrógeno y vacío. La grasa se calienta a vacío junto con el nitrógeno hasta secarla; después del enfriamiento a la temperatura de reacción, el catalizador se incorpora a la mezcla y la reacción se efectúa por el tiempo deseado, la mezcla de reacción se bombea a un embudo de refinado y se rocía con agua para desactivar el catalizador. El resto del tratamiento es similar al refinado (74).

- Proceso Discontinuo.- El aceite calentado se seca a vacío hasta un nivel aproximada de humedad del 0.01%, el sodio se introduce al aceite caliente en forma de girones muy finos y se mezcla casi inmediatamente; la mezcla de aceite y catalizador se homogeniza para dispersar a este último y se pasa a través de un reactor tubular. El tiempo de residencia en este reactor determina el período de reacción y puede cambiarse modificando la longitud del reactor (92).

El jabón y el aceite se separan por centrifugado; si se desea lavar el aceite, se puede hacer en este paso, después de esto el aceite se

seca (23).

En las figuras 4.8 y 4.9 se observan los aparatos utilizados para la interesterificación continua y discontinua.

Interesterificación Dirigida.

La interesterificación tiende a producir una mezcla de triacilglicéridos en el equilibrio, que a su vez puede ser calculada con base en consideraciones probabilísticas. Si dicha mezcla de reacción se enfría por debajo de su punto de fusión, los triacilglicéridos saturados empezarán a cristalizar; esta cristalización selectiva modifica el equilibrio de la reacción y comenzará nuevamente para producir más acilglicéridos saturados para reestablecer el equilibrio (37).

Teóricamente este proceso continuará hasta que todos los ácidos grasos sean convertidos a acilglicéridos saturados; puesto que la reacción esta dirigida hacia la formación de un tipo particular de triacilglicéridos, es conocida con el nombre de interesterificación dirigida. Esta reacción depende de la influencia ejercida por la cristalización; debido a que la temperatura es demasiado baja, la velocidad de reacción también lo es, originando que el proceso de la interesterificación se lleva a cabo en un período de tiempo considerable largo (puede ser 1 día) haciendo que la operación no sea muy costeable.

Eckey (1954), reporta el uso de la interesterificación dirigida en la separación de acilglicéridos monoinsaturados-diinsaturados y apunta algunas probabilidad de empleo de la reacción, entre las cuales están

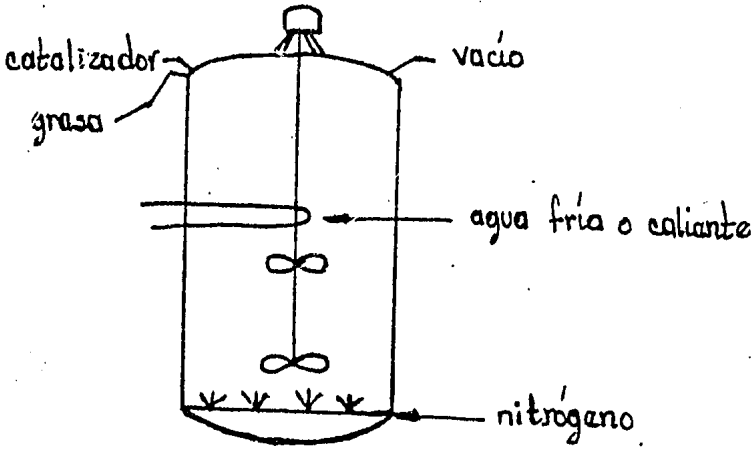
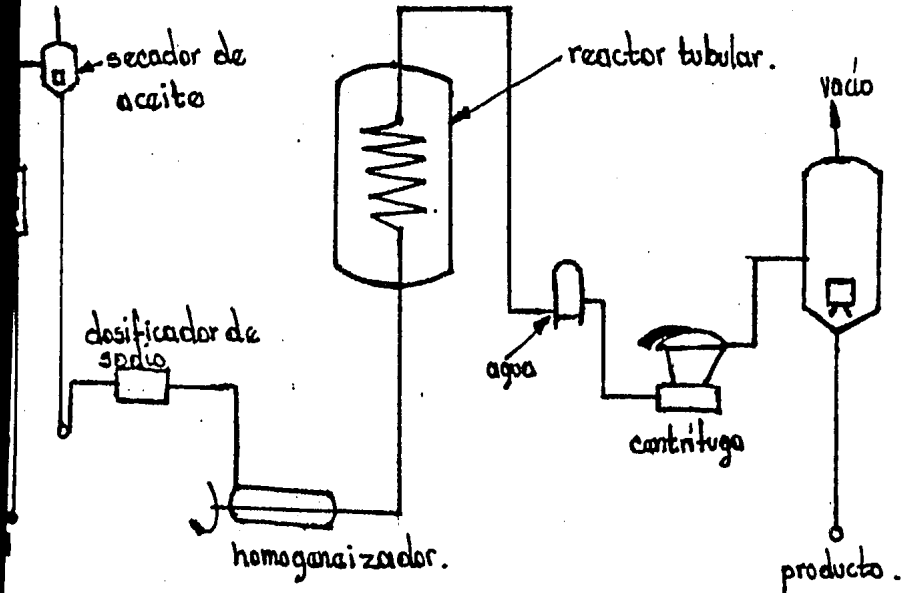


Fig. 4.8 Reactor batch para interesterificación (37).



mantención

Fig. 4.9. Diagrama para la interesterificación continua (37).

la preparación de shortenings, margarinas y la remoción de ácidos grasos saturados del aceite. Yúfera (1980), observa que entre las dificultades prácticas que impiden conseguir, mediante interesterificación dirigida, constituciones acilglicéridicas próximas a la ley de la mínima distribución, figura el hecho de la falta de selectividad de la precipitación de los acilglicéridos, que desplazan el equilibrio químico de la reacción. Tal circunstancia carece de importancia cuando aquélla se aplica a la fabricación de grasas plásticas, puesto que en tal caso, conviene tener mezclas acilglicéridicas lo más heterogéneas posibles. Pero si se pretende obtener, por cristalización fraccionada de las grasas modificadas, aceites culinarios y para ensaladas con buenos rendimientos y alta estabilidad al enturbiamiento, el factor de la selectividad es decisivo. De aquí que los procedimientos de Eckey sean poco adecuados para tal fin, pues en ellos se provoca la precipitación descendiendo la temperatura de modo continuo hasta que los cristales aparecen, sin tomar en cuenta que pueden proceder de un sistema sobresaturado, no solo en triacilglicéridos trisaturados, sino también en disaturados.

La ley de la mínima distribución es la expresión de la idea simplista de Chevreul, descubridor en 1923 de la naturaleza acilglicéridica de las grasas, que considera a éstas constituidas exclusivamente por triacilglicéridos simples (trisaturados y triinsaturados) cuya proporción está determinada por ecuaciones lineales. Es decir, que una grasa con una composición de ácidos grasos saturados del 20% de triacilglicéridos saturados y 80% de triacilglicéridos triinsaturados. La interesterificación dirigida consiste en el desplazamiento del equilibrio de la reacción en beneficio de algunos de los constituyentes de la mezcla, lo cual

se efectúa por cristalización de estos compuestos a medida que la reacción progresa. El descubrimiento de catalizadores activos a las temperaturas de cristalización de tales triacilglicéridos hizo posible realizar ambos procesos simultáneamente (91,92).

Para enriquecer la mezcla en triacilglicéridos trisaturados basta descender la temperatura de la masa reaccionante en equilibrio hasta que dichos triacilglicéridos comienzan a cristalizar; la siembra de cristales hará las veces de semillas para el progresivo desplazamiento en su beneficio. La interesterificación dirigida ha venido a ampliar el intervalo de plasticidad de las grasas, al permitir el desplazamiento de dicho equilibrio, por la cristalización de los triacilglicéridos de alto punto de fusión, sin perjudicar la cantidad constitucional que caracteriza a las grasas modificadas según este procedimiento (102).

Como ejemplo de un proceso de aplicación de la interesterificación dirigida, a continuación se indica la fabricación de sebo comercial.

El sebo refinado se seca a una humedad de 0.01% y se enfría a 40.42°C, se bombea a un mezclador donde el catalizador (aleación Na/K) ha sido introducido previamente. La mezcla sebo-catalizador se pasa a través de un serpentín (15 seg) donde se lleva a cabo la reacción; la mezcla se enfría a 20-22°C y la masa cristalizada pasa a cajas colectoras en las que se agita por un período aproximado de 150 min. Debido al calor de cristalización, la temperatura sube a 27-28°C, por lo que se lleva nuevamente a 20°C, haciéndola circular por un sistema enfria

dor de amonio; de ahí se bombea a través de una serie de cristalizadores con agitación suave, en donde se mantiene un tiempo promedio de 90 min. La mezcla que deja el cristalizador tiene una temperatura aproximada de 32°C y se trata con bióxido de carbono para envenenar el catalizador; el jabón que se forma se remueve por centrifugación y el sebo se lava posteriormente hasta que esté libre de jabón; el control final se efectúa por medio del índice de sólidos grasos que debe ser alrededor de 14 (41). En la figura 4.10 se aprecia el perfil de temperaturas en la interesterificación dirigida del sebo.

Determinación del punto final de la reacción.

En forma general, en la reacción de interesterificación ocurre un cambio visual (aparición de color café) en la mezcla y a medida que la reacción progresa, este se incrementa. Comúnmente se permite que la reacción prosiga una hora y media hora después de la aparición de ese color antes de finalizar este procedimiento, aunque práctico, no ha sido satisfactorio, por lo que se han desarrollado muchas técnicas de detección del punto final de la interesterificación; entre ellos están: el punto de fusión, dilatometría, análisis composicional de acilglicéridos, cromatografía en capa fina, cromatografía gas/líquido, espectrometría de masa e hidrólisis con lipasa pancreática (21).

Punto de Fusión.- Se basa en el hecho de que las grasas en la reacción modifican su estructura y por consiguiente su punto de fusión; la tendencia general es que los aceites vegetales elevan su punto de fusión después de la reacción, mientras que con grasas animales parece no haber un cambio considerable. Es un método sencillo pero no muy preci-

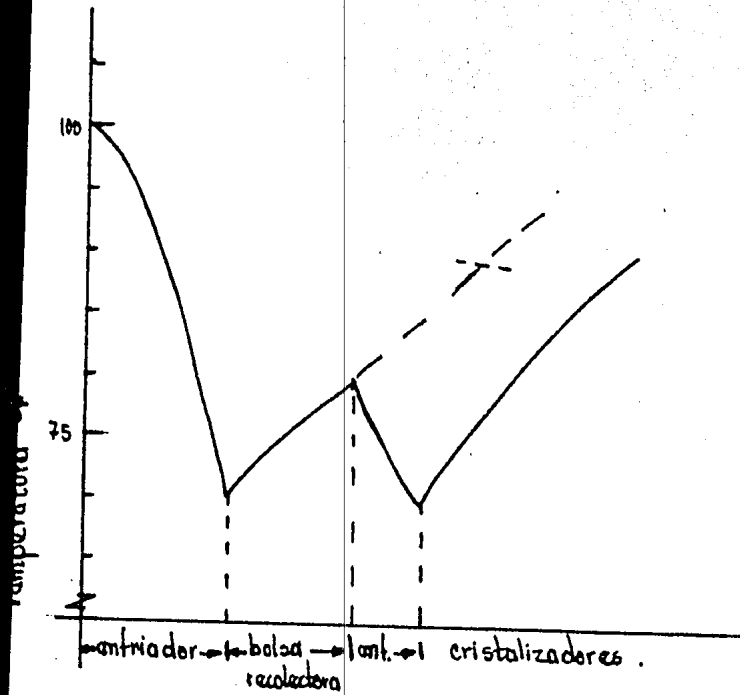


Fig. 4.10 Perfil de temperaturas en la interesterificación dirigida del sebo (37).

so. (Cuadro 4.6).

Dilatometría.- Los cambios que se efectúan en los acilglicéridos disaturados y trisaturados se reflejan en el contenido de sólidos; aun que esta es un técnica muy difundida, presenta algunas limitaciones como en el caso del sebo, en cuya interesterificación casi no hay cambio en los sólidos. Otra desventaja es que las técnicas dilatómetricas requieren de varias determinaciones a distintas temperaturas para dar una respuesta definitiva del comportamiento de la grasa, lo cual consume bastante tiempo (46).

En este tipo de reacción una disminución en el contenido de acilglicéridos de alto peso molecular se refleja en la caída del índice de sólidos grasos (en relación a la muestra sin esterificar); lo contrario sucede cuando la muestra interesterificada aumenta el contenido de acilglicérido de punto de fusión elevado. El comportamiento general de una grasa en dilatometría se sigue con gráficas como la muestra en la figura 4.11) (37,46).

Análisis de la composición de acilglicéridos. La reacción de interesterificación se caracteriza por los cambios físicos y químicos en la grasa debidos esencialmente a la modificación de la composición acilglicéridica; por lo tanto, analizando la composición de los acilglicéridos se llega a comprender mejor la reacción. Los métodos más utilizados con ese fin son: cromatografía gas/líquido, cromatografía en capa fina y espectrometría de masas (21).

Materia	Punto de fusión	
	antes	después
Grasa de soja	19.4	41.9
Grasa de Algodón	50.9	93.2
" " Coco	78.8	82.8
" " Palma	103.7	116.6
Grasa ac. de Semilla	136.0	106.0
Grasa hidr. + 60% ac. coco	0	
Grasa Triestearina + 75% de		
Grasa de soja	140	90.0
Manteca	109.4	109.4
Grasa de cacao	115.2	112.3

Cuadro 4.6 Cambios en el punto de fusión debidos a la interesterificación (91).

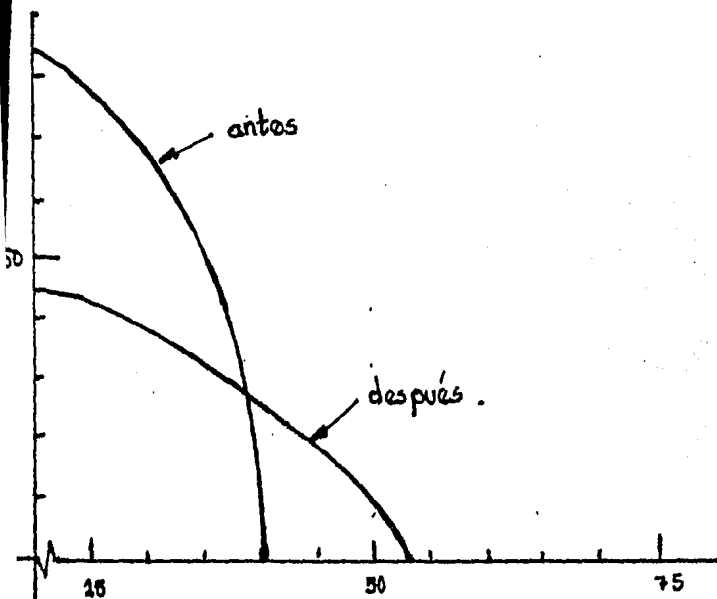


Fig. 4.11 Contenido de sólidos de manteca de cacao antes y después de la interesterificación (102).

Cromatografía gas/líquido.- Separa las muestras con base en el número de carbonos de la molécula; encuentra aplicación en los casos que esté constituida por acilglicéridos de ácidos grasos de cadena larga (83).

Cromatografía en capa fina.- En este método se separa a los acilglicéridos de acuerdo con su grado de insaturación (19,30).

Espectrometría de masas.- Proporciona una distribución del peso molecular de los acilglicéridos (41).

Los resultados obtenidos con la aplicación de estas técnicas confirman que tanto la intra como la interesterificación tienen lugar y que en el equilibrio se alcanza, efectivamente, la distribución estadística de los ácidos grasos.

La reacción de interesterificación ya sea al azar o dirigida tiene actualmente varias aplicaciones a nivel industrial (37,74, 96,144), usándose por ejemplo, en las modificaciones de la grasa de cerdo, del aceite de soya y del aceite de semilla de algodón; estos últimos en proporciones adecuadas sirven para la fabricación de margarinas con alto contenido de poliinsaturados y valores cercanos a cero de ácidos trans, observando además, buena estabilidad a la oxidación (5).

La interesterificación dirigida, acompañada de fraccionamiento ha sido utilizada en aceite de palma para la elaboración de aceites pa

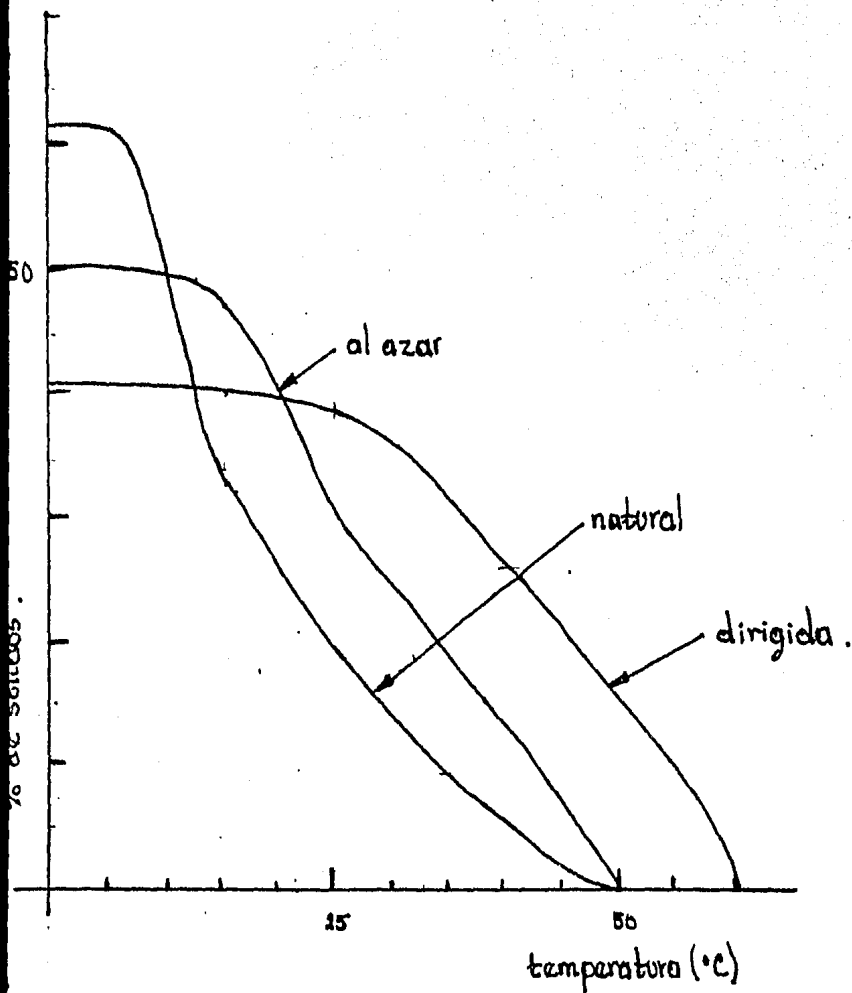


Fig.4.12% de sólidos vs. temperatura en aceite de palma interesterificado al azar y en forma dirigida (9,91).

ra ensaladas. El contenido de sólidos en el aceite de palma normal obtenido por interesterificación al azar y dirigida se muestra en la figura 4.12

La interesterificación al azar produce solo pequeños cambios en el contenido de sólidos a altas temperaturas en forma significativa; la cristalización del aceite de palma a 20°C produce una fracción líquida con punto de humo de 5°C. El fraccionamiento después de la interesterificación dirigida da como resultados una fracción con punto de humo de 2.7°C y de esta manera se obtiene un mejor aceite para ensaladas.

Hustedt (1976), reporta la elaboración de una margarina dura cuyo punto de fusión es de 32°C con características de fusión bien definidas usando la interesterificación de ácido láurico hidrogenado con punto de fusión 42°C.

Las aplicaciones de las reacciones de modificación de grasas y aceites se revisan en la siguiente parte de este capítulo bajo el nombre de "grasas plásticas comestibles".

4.3 GRASAS PLASTICAS COMESTIBLES.

Bajo el epígrafe "grasas plásticas comestibles" se integran los sistemas grasos polifásicos, que según contengan o no agua se clasifican en dos grupos bien definidos:

- a) Mezcla de triacilglicéridos líquidos y sólidos (sebos, manteca y las denominadas grasas concretas, más conocidas en el medio por el término

Inglés "shortening".

- b) Sistemas en los que el medio líquido es una emulsión predominantemente de agua&aceite; como es el caso de la mantequilla y la margarina (102).

En la fabricación de estas grasas, así como también en la elaboración de grasas especiales (Feuge 1962), se utilizan reacciones que modifican la estructura de grasas y aceites; éstas ya se habían mencionado con anterioridad y son: hidrogenación, interesterificación, hibernación y fraccionamiento.

Sólidos plásticos.- Se dice que un sólido tiene propiedades plásticas cuando se comporta como un cuerpo rígido, solo hasta un determinado valor de fuerza deformante, sobrepasando el cual adquiere propiedades de fluidez características de los líquidos viscosos (102). Para que una grasa sea plástica, según Bailey (1964), son necesarias tres condiciones:

- a) La coexistencia de dos fases, una líquida y una sólida
- b) La fase sólida ha de estar finamente dispersa en el líquido, de modo que las fuerzas de cohesión entre ambas las mantengan unidas en un todo homogéneo.
- c) Ambas fases deben encontrarse en proporciones adecuadas.

Las grasas plásticas han de estar constituidas por un entramado de finos cristales, entre los cuales se encuentra el líquido (aceite) estabilizado por la acción de fuerzas intermoleculares. En consecuencia, los factores determinantes de la consistencia de una grasa plástica son: el número, tamaño y forma de los cristales de la fase sólida y la viscosidad de la -

fase líquida; éstos a su vez dependerán de la constitución de la mezcla y del sistema seguido en la solidificación de la misma.

Si la proporción de sólidos está por debajo de un cierto límite, la superficie de cohesión es insuficiente y la fase líquida figura a través de la malla de cristales, dando lugar a un fenómeno de exudado; contrariamente, si la fase líquida es insuficiente, la grasa resultante es quebradiza teniendo a la ruptura en lugar de fluir al aumentar la fuerza deformante - (74,102).

Mantequilla.

La mantequilla es fundamentalmente una emulsión de tipo agua/grasa cuya fase continua está formada por los acilglicéridos de la grasa de leche, mientras que la dispersa está formada por el agua en la cual hay disueltas pequeñas cantidades de componentes de suero lácteo; los componentes principales de la mantequilla se enlistan en el cuadro 4.7.

Durante la elaboración de la mantequilla el batido desempeña un papel muy importante; aunque en apariencia es una operación simple, involucra fenómenos complejos de química de superficie y coloides (38). En la operación de batido la carga eléctrica del glóbulo ejerce un efecto secundario en comparación con el tiempo de batido. Todas las teorías de batido, sin embargo, reconocen el papel de la membrana globular y se señalan varias posibilidades: la membrana puede ser parcial o totalmente removida; la superficie del glóbulo puede permanecer hidrofílica o volverse hidrofóbica. La Fig. 4.13 muestra el rompimiento del glóbulo de la membrana de grasa, como ocurre en el batido. Al principio de este , aproximadamente 80% de la -

Componente	% en peso
Grasa de leche	80 (mínimo)
Agua	16 % (mínimo)
Proteínas	1
Fosfato	0.2-1.0
Sales Minerales	0.1-0.15
Lactosa y ácido láctico	0.3-0.5
Vitaminas y provitaminas	100 ppm.
Diacetilo	2-5 ppm.

Cuadro 4.7. Componentes principales de la mantequilla (38).

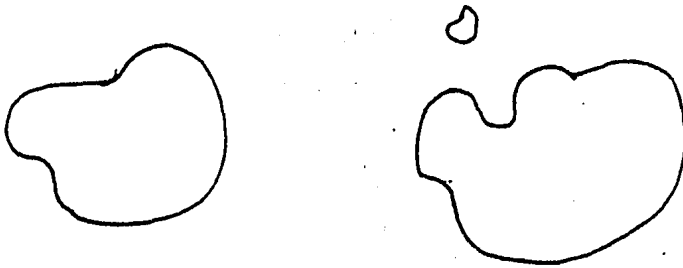


Fig. 4.13. Rompimiento de la membrana del glóbulo de grasa (74).

grasa está presente en forma globular y 20% libre que mantiene los glóbulos de grasa juntos. En el transcurso del trabajo mecánico, la cantidad de grasa en forma globular se reduce gradualmente con el correspondiente incremento de grasa libre, como resultado de la fuerza física ejercida cuando la mantequilla se agita en el batido (77).

La humedad de la mantequilla es de dos tipos.

- a) Humedad interna, la cual está atrapada en la mantequilla entre los glóbulos de grasa durante el batido.
- b) Humedad externa, consiste en agua de lavado y grasa de leche (residuos), la cual se adhiere a la superficie de los gránulos.

La existencia de estos dos tipos de humedad fue presentada por Toumainen (1947), utilizando colorantes solubles en agua. Las cantidades relativas de humedad tanto interna como externa está determinada por la dureza de la grasa y el tamaño de los glóbulos grasos y gránulos de mantequilla; la primera relacionada directamente al tamaño de los glóbulos y a su dureza, la segunda está inversamente relacionada al tamaño de los glóbulos y a la dureza.

Durante el trabajo mecánico la distribución de humedad interna no se altera, sin embargo hay cambios considerables en la distribución de la humedad externa, está disminuye en los primeros estadios del proceso y se incrementa en los últimos.

Las gotas de humedad externa son grandes y visibles al principio siendo más pequeñas a medida que el trabajo mecánico progresa, extendiéndose por

el deslizamiento de las capas de grasa; se rompen en unidades cada vez más pequeñas y éstas a su vez distribuyen en la grasa libre. La adición de sal a la mantequilla tiene un efecto opuesto al del esfuerzo mecánico, provocando que las gotas pequeñas se agranden; para vencer este obstáculo, debe suministrarse mayor trabajo mecánico cuando se añade sal. La estructura de la mantequilla, o la forma en que sus constituyentes están distribuidos, se relaciona en forma directa con el batido y el trabajo mecánico ejercido durante el mismo (38).

King (1951) propone que la presencia de glóbulos de grasa en mantequilla - está en concordancia con la existencia de una fase grasa continua; además que la grasa en la mantequilla se presenta en dos formas:

- a) grasa globular y
- b) grasa libre.

ésta última formaría la fase continua en la cual estarían dispersos los - glóbulos y las gotas de agua.

Mulder (1941) propone una teoría de estructura de la mantequilla que ha sido comunmente aceptada; la misma establece que se puede considerar a la - mantequilla compuesta de dos fases continuas: agua y grasa. La fase grasa consiste en grasa líquida (aceite), en la cual se encuentran dispersos go- de agua, grasa libre cristalina, glóbulos de grasa y aire; la segunda se - presenta debido a que los glóbulos de grasa rodeados por membranas hidrofilas y las gotas de agua se encuentran muy juntos. De esta manera una es- tructura continua de canales de agua se forma a lo largo de la mantequilla

Por medio de análisis de difracción de rayos X se ha observado que los triacilglicéridos de la mantequilla presentan una estructura monoclinica (cristales) y que pueden existir de cuatro formas polimórficas: alfa, gamma, beta' y beta; los factores que determinan la formación de un polimorfo particular son la velocidad y la extensión del enfriamiento y la composición triacilglicéridica del cristal. Un enfriamiento rápido y prolongado da lugar a cristales gamma que consisten de una mezcla de triacilglicéridos de alto y bajo punto de fusión (cristales mezclados); un enfriamiento más lento y menos intenso (18-20°C) produce cristales beta que son de alto punto de fusión.

Los tratamientos intermedios dan como resultado la formación de cristales alfa y beta'; de las formas anterior, sólo la beta es estable; la velocidad de enfriamiento de la grasa o crema también afecta el tamaño cristalino, esto aunado a la forma y a la composición de los cristales. Un enfriamiento rápido produce una gran formación de núcleos, lo que a su vez origina cristales pequeños; si esta operación es lenta la formación de núcleos es baja y origina cristales (grandes) (63,78).

Varios investigadores concuerdan en que un enfriamiento lento a temperaturas altas de la grasa o crema y la formación de cristales grandes produce una mantequilla de buena untabilidad y que es más bien, suave, en comparación con la obtenida por enfriamiento rápido; no obstante, las opiniones difieren en cuanto a las razones de la dureza y untabilidad. Algunos autores creen que tales diferencias están relacionadas a la composición de triacilglicéridos en los cristales; en la formación de mezclas de cristales los triacilglicéridos de bajo punto de fusión están enlazados originando una disminución en la fase líquida de la grasa (mantequilla), que sirve como medio lubricante durante el untado.

Paulicka (1976) reporta la elaboración de lo que se conoce como mantequillas duras, dentro de la elaboración de grasas especiales; este producto tiene como característica principal que es duro y frágil por debajo de la temperatura ambiente, pero funde completamente a la temperatura corporal. Son producidas a partir de aceites refinados modificad . por procesos químicos o termomecánicos. Las tecnologías comerciales que están en uso actualmente con dicho propósito son: la hidrogenación, la interesterificacación, el reemplazo o reesterificación y el fraccionamiento.

Por medio de la hidrogenación se han conseguido mantequillas destinadas fundamentalmente a países cálidos, que pueden comercializarse conservando buena textura a temperaturas de 30°C y aún superiores (74). Para ello los aceites se hidrogenan saturando parcialmente el ácido oléico; simultáneamente se produce siempre isomerización a trans.

Una técnica interesante para mejorar o adaptar a cada caso las características de la mantequilla es el fraccionamiento de la grasa en una parte de bajo y otra de alto punto de fusión. Se obtiene una fracción de alto contenido - de sólidos a temperaturas entre 20 y 30°C utilizables para mantequillas adecuadas para regiones cálidas, y una fracción de bajo punto de fusión, que podría tener a otros usos. En la Fig. 4.14 se observan los contenidos de sólidos grasos a diferentes temperaturas para mantequillas destinadas a diferentes regiones.

Margarina.

Probablemente uno de los productos alimenticios procesados mejor establecidos en el mercado es la margarina, cuyo atributo desde el punto de vista del con

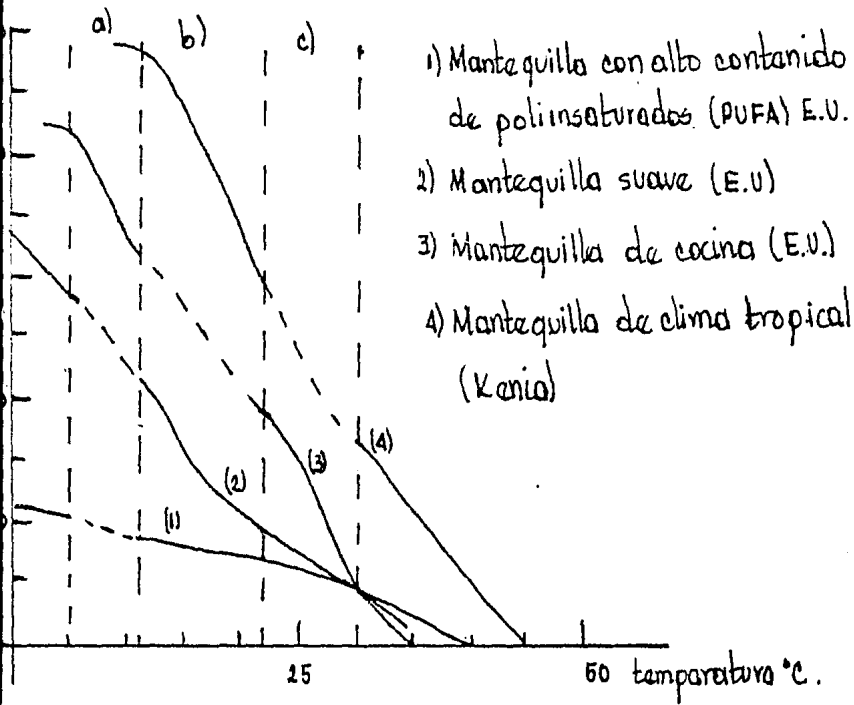


Fig. 4.14 % de sólidos vs, temperatura de diferentes mantequillas; región a) temperatura de refrigeración; b) temperatura de cocina; c) temperaturas que son comunes en clima tropical (74).

- Fase grasa
- Fase acuosa
- sal
- Emulsificantes
- Aditivos
- Vitaminas.

Cuadro 4.8. Componentes típicos de la margarina (38).

sumidor, es su consistencia.

Históricamente la margarina fué desarrollada como un sustituto barato de la mantequilla y por esa razón su elaboración se basó, como en el caso de esta en la formación de una emulsión agua en aceite; se ha observado sin embargo, que la consistencia de la margarina no está relacionada de forma alguna con el hecho de ser una emulsión ya que se pueden alcanzar consistencias idénticas en ausencia de agua. A pesar de esto, la legislación vigente (basada en su clasificación como sustituto de la mantequilla), establece que la margarina deberá contener 16% de agua como mínimo (27).

En el cuadro 4.8 se enumeran los componentes típicos de la margarina (99) - consiste en una mezcla de 300 a 500 acilglicéridos de los cuales 200 son sólidos a temperatura ambiente. Yúfera (1980) advierte que es conveniente que su fase grasa esté compuesta por un gran número de acilglicéridos distintos, lo que influye en su comportamiento en la cristalización y por consecuencia, en sus propiedades reológicas. Las mezclas de grasa ricas en un tipo determinado de acilglicérido suelen tener la tendencia a formar grandes cristales que dan a la margarina un aspecto opaco y una sensación áspera al paladar; por el contrario, Una distribución amplia de aquellos, origina cristales muy pequeños de aspecto homogéneo, contínuo y brillante (36).

Haighton (1976) establece que los cristales grasos pueden variar en forma y presentarse como agujas o láminas; supuestamente las gotas de agua permanecen separadas por los cristales de grasa como puede observarse en la figura 4.15.

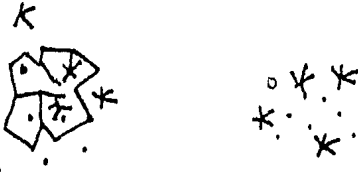


Fig. 4.15 Formación de diferentes cristales en margarina.

Las longitudes de los cristales varían de 0.1 a 10 micras; éstos no se comportan como partículas individuales y son capaces de crecer juntas, formando estructuras fuertes. Pueden también mostrar tendencia a la aglomeración, formando un racimo de cristales porosos con un menor número de puntos de contacto. Esta diferencia se refleja en la untabilidad y la exudación del aceite de las margarinas aún teniendo el mismo contenido de sólidos. La untabilidad de margarinas se controla por dos factores dominantes: la cantidad de acilglicéridos sólidos (99) que depende de la mezcla de grasas seleccionada y de las condiciones del proceso durante la producción. Cuando dichas condiciones son constantes, se observa una fuerte correlación entre el contenido de sólidos de la mezcla y la untabilidad de la margarina, como puede observarse en la figura 4.16.

Mediante la técnica de dilatometría (46,65) se determina la distribución en sólidos de la grasa en función de la temperatura y se obtiene así una información que permita entender las propiedades de consistencia o extensibilidad de la margarina. La experiencia demuestra que las emulsiones grasa plástica/agua de este tipo presentan una buena extensibilidad y untado manual cuando 25-35% de grasa se encuentra en estado sólido. El margen de plasticidad es muy corto, pues sólo entre 15 y 20°C serán utilizados con cierta comodidad en usos domésticos, pero a esas temperaturas se tienen problemas de conservación.

La tecnología moderna ofrece algunas posibilidades para mejorar las características de las mantequillas o margarinas al modificar:

- a) Composición y estructura de la fase grasa.
- b) Cambios de proporción o incorporación de aditivos en la fase acuosa.

Yúfera (1980) señala que el método más adecuado y que actualmente se utiliza con mayor frecuencia en la preparación de grasas para margarinas, se basa en la combinación de hidrogenación y transesterificación, quedando los ácidos isooléicos repartidos al azar en los acilglicéridos de la mezcla, con lo que se mejora el intervalo de plasticidad, por este procedimiento se puede llegar a conseguir constituciones acilglicéridicas de comportamientos prácticamente ideales (102).

Un factor importante en la fabricación de margarinas es la velocidad de cristalización de la grasa utilizada ; si ésta es baja, la margarina será muy suave y no podrá ser empacada o será empacada con gran dificultad. Se presenta además una cristalización posterior al empacado, que en ausencia de agitación, favorece la formación de una estructura fuerte, ocasionando endurecimiento del producto (74); si la velocidad de cristalización es muy alta se forma un producto con poco cuerpo.

Para la preparación de la fase acuosa de la margarina, puede utilizarse leche desgrasada en polvo, suero de leche y otros productos lácteos; después de su pasteurización, se bombea a un fermentador donde se inocula con aproximadamente 1% de cultivo integrado principalmente por Streptococcus lactis, Streptococcus cremoris y Betacoccus cremoris para la producción de ácido láctico, diacetilo y otros aromas (77). La fermentación se continúa hasta

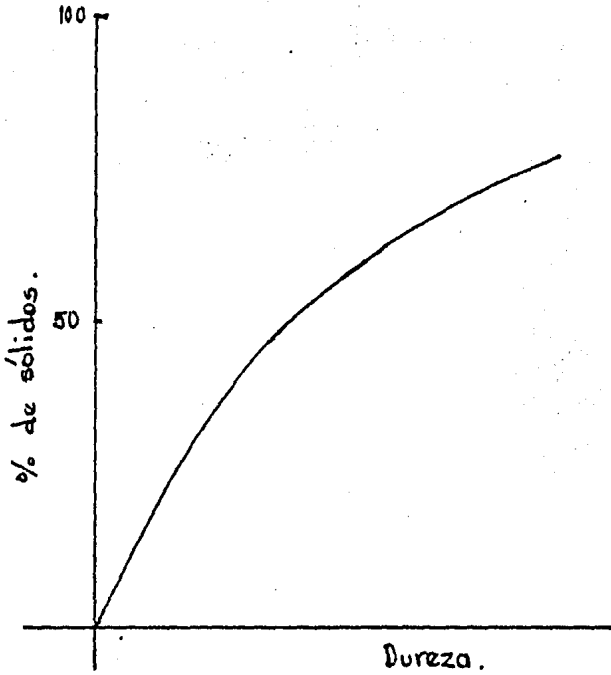


Fig. 4.16. Gráfica de dureza de la margarina contra % de sólidos presentes en la muestra.

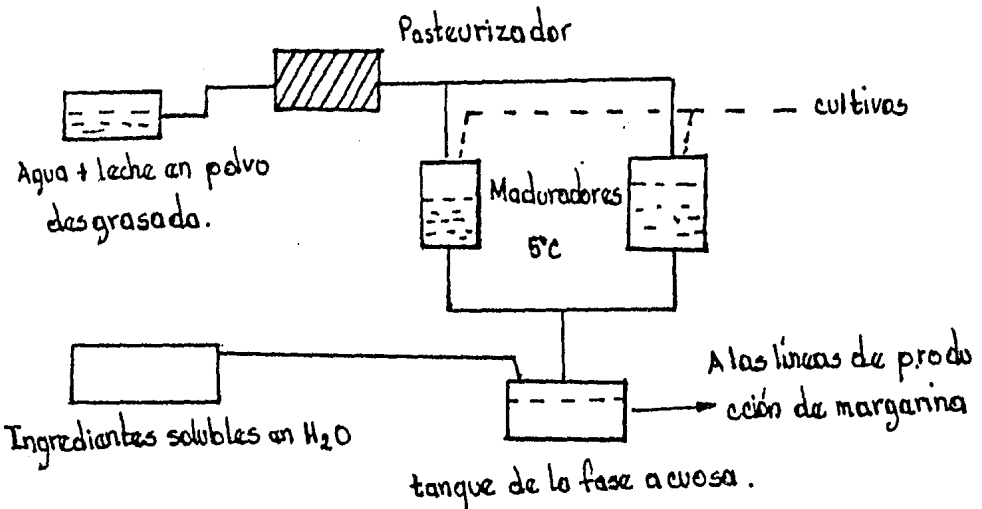


Fig. 4.17 Diagrama de bloques que representa la preparación de la fase en la elaboración de la margarina. (74).

que se alcanza el pH deseado o que se ha desarrollado la cantidad adecuada de compuestos volátiles. (Fig. 4.17). Posteriormente se mantiene a 5.8°C - lista para mezclarse con la fase grasa; el empleo de leche ofrece ciertas - ventajas sobre el uso de agua, ya que incrementa la estabilidad del sabor y desarrolla los aromas naturales de la mantequilla, además de mejorar sus - propiedades de freído.

La desventaja de utilizar leche es que incrementa la susceptibilidad al - ataque microbiano; para inhibir el crecimiento de hongos, de levaduras y de bacterias se recurre al uso de conservadores, como ácidos benzoico y sórbico, a una buena emulsificación con gotas de agua menores de 5 micras que no contienen suficientes nutrimentos y que son demasiado pequeñas para que los microorganismos crezcan dentro de ellas, a la adición de sal que origina que la actividad de agua disminuya y al ajuste del pH considerando que las bacterias no pueden desarrollarse a pHs bajos (31).

Las margarinas de cocina se venden generalmente sin ningún tratamiento térmico durante su fabricación. Las margarinas y los shortenings empleados en pastelería son frecuentemente madurados (tempering), a saber, colocados en un recipiente a temperaturas elevadas por 2 o 3 días y que varían entre 25 y - 35°C, dependiendo del tipo de producto y el tiempo de maduración. Con este tratamiento adicional se mejora la plasticidad, las propiedades de cremado y la eficiencia en el horneado; la cristalización lenta que se presenta durante el madurado favorece el crecimiento cristalino, lo cual mejora la entrada de aire durante el batido en la fabricación de productos de pastelería (10,38).

"Shortenings" y grasas especiales.

Los shortenings artificiales aparecieron como consecuencia de la creciente demanda de manteca de cerdo y sebos comestibles; están constituidos por mezclas de grasas hidrogenadas y no hidrogenadas de puntos de fusión alto y bajo, en proporciones que dependen de los distintos márgenes de plasticidad requeridos para la gran variedad de artículos de repostería, en los que entran a formar parte en cantidades considerables y como ingredientes importantes (39,96).

El término "shortening", utilizado en E.U. para designar las grasas plásticas comestibles anhidras, se deriva de la facultad de éstas para hacer fá-cilmente desgranables los productos de pastelería con ellos fabricados; esta característica depende, fundamentalmente del efecto lubricante de la gra-sa utilizada y de su mayor o menor tendencia a formar películas finas, en-volventes de los glóbulos de masa, que dan al producto terminado su aspect-o esponjoso, por atrapamiento de aire durante el amasado y batido, una -grasa como el lardo o un shortening parece ser un sólido homogéneo, de consistencia suave, realmente este último consiste de una masa de cristales -dentro de los cuales hay una cantidad considerable de aceite líquido. Los cristales no forman una estructura continua, sino que cada una es una par-tícula discreta, capaz, bajo condiciones adecuadas de esfuerzo mecánico de moverse en forma independiente. De esta forma, la grasa tiene la estructu-ra característica de un sólido plástico (36).

Esta cualidad viene determinada en gran medida por su comportamiento durante la fusión y está íntimamente ligada a la presencia de triacilglicéridos saturados en la mezcla y a las pautas de cristalización (102).

Alexander y Thomas (1978) hacen una clasificación de shortenings de acuerdo a las propiedades físicas que éstos presentan a temperatura ambiente en: líquidos, fluídos y plásticos, cada uno con características bien definidas y cuya diferencia radica en los diferentes porcentajes de sólidos grasos de cada uno de ellos, así como la naturaleza de los mismos.

Los shortenings líquidos son formulados a partir de aceites vegetales blanqueados y refinados que han sido sometidos, además, a una hidrogenación ligera bajo condiciones selectivas para incrementar su estabilidad a la oxidación y después hibernados para remover los acilglicéridos saturados (3).

Los shortenings plásticos están caracterizados por la presencia de un nivel intermedio de sólidos en un intervalo considerable de temperatura; la facilidad de manejo y capacidad de cremado está establecida por la cantidad y el tipo de acilglicéridos sólidos presentes a una temperatura determinada; la estabilidad a la oxidación está en función inversa al contenido de grupos metilenos activos presentes en el producto. La formulación de un shortening plástico representa un compromiso entre el amplio rango de plasticidad, pero pobre estabilidad oxidativa características de mezcla de aceite con materiales sólidos y el reducido rango de plasticidad, pero excelente estabilidad oxidativa característica de aceites parcialmente hidrogenados (102).

Los shortenings en general presentan el fenómeno de polimorfismo (diferentes formas cristalinas para un mismo producto); la forma cristalina deseable desde el punto de vista funcional es la beta' en el caso de los shortenings líquidos; este tipo de cristales proporciona buena aereación y excelentes propiedades de cremado.

En el caso de los productos sólidos o fluídos la forma cristalina beta es la que se considera más adecuada a las condiciones de uso ya que los cristales grandes forman una dispersión, favoreciendo de esta manera la suspensión pro- longada. Las propiedades de buena aereación que le confiere al producto el cristal beta' puede ser compensada por la adición de un emulsionante adecuado (3).

Los shortenings fluídos (sólidos suspendidos) combinan las propiedades funcionales exhibidas por los compuestos plásticos de este tipo con las facilidades de manejo de los líquidos; se caracterizan por la presencia de niveles bajos de sólidos, de buena funcionalidad suspendidos en una matriz líquida; la selección de la fase líquida está gobernada por el nivel de estabilidad requerida, esto es posible gracias al empleo de reacciones como hidrogenación, interesterificación o hibernación o combinaciones de ellas.

La formulación de la grasa está, entonces, en función del uso que se le vaya a dar a la misma y a la estabilidad requerida.

Alexander y Thomas (1978), señalan que las propiedades funcionales impartidas a los shortenings plásticos por medio de la formulación y el proceso, pueden ser destruídas o disminuídas cuando se expone a la grasa a temperaturas elevadas.

Control de calidad en shortenings.- Los puntos críticos para el establecimiento de normas para estos productos se basa en propiedades como: consistencia, estabilidad a la oxidación, color, nivel emulsionante y funcionalidad.

El índice de sólidos grasos, punto de fusión, penetrabilidad y viscosidad son utilizados generalmente para medir los factores que afectan la textura; para evaluar la estabilidad a la oxidación se utilizan los índices de iodo, de refracción y de peróxido y el método de oxígeno activo; el color se mide con frecuencia con el procedimiento de Lovibond. (3).

Grasas especiales.- Feuge (1962) indica la elaboración de una grasa similar a la manteca de cacao a partir de la interesterificación al azar de aceite de semilla de algodón totalmente hidrogenado y aceite de oliva o un producto de trioleína, seguido de una cristalización fraccionada de acetona. Los triacilglicéridos obtenidos fueron idénticos a los isómeros posicionales encontrados en la manteca de cacao.

Paulicka (1976), las define como sustitutos de manteca de cacao en confitería y productos de imitación en la industria de lácteos. Las características que debe cumplir una grasa como sustituto de la manteca de cacao son - (116):

- 1 La cantidad, tipo y configuración de los acilglicéridos, deberán ser similares a las de manteca de cacao.
- 2 De preferencia debe disminuirse al mínimo la cantidad de líquido para evitar daños por contaminación.
- 3 El polimorfismo debe ser similar al de la manteca de cacao.

La producción de este tipo de grasas se vió incrementada con la introducción de la interesterificación al azar a la industria de las grasas y aceites.

5.- ASPECTOS NUTRICIONALES DE GRASAS Y ACEITES PROCESADOS.

El objetivo primordial del proceso comercial de elaboración de grasas y aceites es remover las purezas indeseables, con el menor efecto posible en la calidad nutricional de los mismos. No obstante, en algunos casos y como consecuencia de las condiciones de la reacción, se eliminan a su vez compuestos que, desde el punto de vista nutricional, tienen cierta importancia y que desempeñan tareas bien definidas en el buen funcionamiento del organismo o en la protección del alimento, aceite o grasa; tales como el ácido linoléico (clasificado por algunos autores como el único ácido graso indispensable) y los tocoferoles, por citar solamente dos de los más significativos. En este capítulo se muestra la variación de las concentraciones de dichos compuestos en relación a la operación realizada y se exponen también los posibles problemas de toxicidad originados por tratamientos drásticos de calentamiento en aceites y grasas; ésto basado principalmente en estudios realizados en animales de experimentación. Los fundamentos de las diferentes operaciones desarrolladas en la elaboración de grasas y aceites ya se analizaron en el capítulo anterior, por lo que solo se hará en caso de ser necesario, una descripción somera del mismo.

5.1.- Efecto del procesamiento en ácidos grasos indispensables.

Wilding y Col. (1983) reportan los efectos que sobre el aceite de soya tienen el refinado alcalino, el blanqueado y el deodorizado; estos investigadores procesaron aceite de soya con equipo de laboratorio pero simulaban las condiciones de las plantas industriales. El refinado alcalino redujo con siderablemente el contenido de ácidos grasos libres, sin embargo,

no hubo cambios significativos en la cantidad de ácidos libres como resultado del procesamiento, aún a 238°C, la máxima temperatura de deodorización; en la misma investigación se hace la cuantificación de los dienos presentes en la muestra (por medio de cromatografía de gases) y se reportan como "ácido linoléico". Hunter (1981), señala al respecto, que el método utilizado tiene bastantes limitaciones, entre ellas que solo es capaz de determinar el número de carbonos por molécula, pero no da información acerca de dobles enlaces ni posibles isómeros de algún compuesto particular.

Una estimación razonable de los ácidos grasos esenciales presentes puede ser obtenida por el método de la lipoxigenasa (E.C. 1.13.1.13) la cual es específica para dobles enlaces del tipo cis, cis 1-4 pentadieno, presentes en el ácido linoléico. Estudios realizados por este método (21) dieron resultados similares a los obtenidos por Wilding y Col (1963) en relación a la cantidad de dienos y trienos de 18°C, por lo que con base en esos estudios se concluye que la deodorización, el blanqueado y el refinado no tienen efecto significativo en el nivel de ácidos grasos en el aceite de soya.

Se considera que la hidrogenación es el paso de la elaboración de aceites que tiene mayor importancia en la disminución de los ácidos grasos esenciales presentes en el producto original. Una hidrogenación progresiva origina una reducción en dienos y trienos, dando a su vez un incremento en la cantidad de monoenos y ácidos saturados; durante esta reacción se forman isómeros también trans y posicionales, los que se incrementan a medida que la temperatura se eleva (43).

En el cuadro 6.1 se muestra la composición de aceite de soya no hidrogena-

nado, así como diversas muestras del mismo a diferentes niveles de hidrogenación. El aceite para ensalada que se registra en el cuadro fué hecho a partir de aceite de soya que había sido desgomado, refinado, blanqueado y deodorizado; las muestras de aceite hidrogenado presentan un alto contenido de monoenos, algunos de ellos en configuración trans, y un nivel decreciente de trienos y dienos.

Los datos para los cis-cis dienos de las muestras analizadas con un Índice de Iodo entre 90-115 sugerirían un contenido elevado de ácidos grasos esenciales (probablemente linoléico en mayor cantidad). D'Alonso (1981) encuentra un nivel similar de ácido linoléico (aproximadamente 30%) en aceite para ensaladas y freído; el método utilizado para la cuantificación fue cromatografía de gases.

La isomería que se presenta durante la reacción, ya sea posicional o geométrica es de interés debido a que un compuesto que, teniendo 18 carbonos y presenta dobles ligaduras en posiciones diferentes a la 9 o 12 o configuraciones diferentes a la cis, no actuarán como ácidos grasos esenciales; sin embargo, excepto por dicha función, éstos son absorbidos y metabolizados de una manera similar a sus homólogos cis-cis.

Efecto del procesamiento en tocoferoles.- Rawlings y Col (1948) indicaron que el alcalino continuo en una planta origina una pérdida del 3% de los tocoferoles y el tratamiento por lote, el 12%. Esto se explicaría por el mayor tiempo de contacto del aceite con el aire y el álcali, ya que los tocoferoles son inestables en presencia de aquéllos; del mismo estudio se señala que los tratamientos de blanqueado y deodorización causan una disminución de 5 y 6%, respectivamente (34,88).

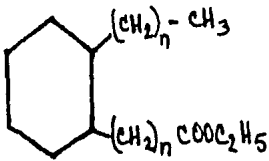
Mag (1971) observó una ligera reducción en la cantidad de tocoferoles totales, después de someter la muestra de refinado alcalino continuo y una disminución posterior al blanqueado; de acuerdo a la literatura, una mínima cantidad de tocoferoles es removida por la deodorización. Algunos destilados típicos, recobrados de la deodorización del aceite de soya contienen del 2 al 5 % de dichos compuestos (139); la cantidad eliminada durante la operación depende entre otros factores del tiempo, de la temperatura y de la velocidad de flujo de vapor utilizados; a su vez éstos factotes varían según el fabricante; de cualquier manera, una cantidad considerable de tocoferoles se encuentra presente después del proceso, incluyendo la deodorización; Sherwin (1976), encuentra después del procesamiento 94-100 mg de tocoferoles 100 g de aceite. Estos compuestos además de ser fuente de vitamina E, sirven como antioxidantes naturales del producto, de ahí que es importante que se encuentren en cantidades adecuadas. En el cuadro 6.2 se observa que las pérdidas de dichos compuestos, bajo las condiciones típicas de reacción de refinado e hidrogenación, no son considerables. El Consejo de Nutrición y Alimentos de los Estados Unidos recomienda un consumo diario de 8-10 mg/día.

5.2 Aspectos nutricionales en grasas sobrecalentadas.

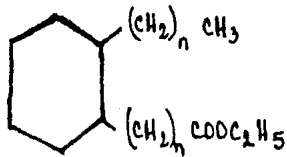
En el freído por inmersión la grasa se usa varias veces y la humedad y el aire se mezclan con el aceite caliente. cantidades considerables de éste se absorben en los alimentos que son sometidos a este tratamiento. Algunas observaciones experimentales con animales alimentados con éstos han mostrado efectos biológicos adversos, que van desde una ligera depresión del crecimiento, hasta lesiones orgánicas severas, e incluso la muerte cuando la concentración de éstas en las dietas, son elevadas (2).

Condiciones	Tocoferoles totales (mg./100 g).	Alfa tocoferol (Vit E, mg/100 g).
No refinado	168 (120-280)	20
Refinado	99 (92-240)	21
Crudo	111 (53-167)	10
Refinado	94 (25-164)	11
Hidrogenado	103	9,6

Cuadro 5.2. Efecto del procesamiento en el contenido de tocoferoles totales y tocoferoles alfa en aceite de soya (88).



Ester cíclico aromático



Ester cíclico saturado.

Fig. 5.1. Compuestos que no forman aductos con urea. (NUAF) (8)

A continuación se citan algunos de los estudios realizados sobre el particular.

Ruffo (1944), sugiere que las grasas sobrecalentadas pueden ocasionar cáncer en ratas alimentadas con aceites de cártamo y oliva; sin embargo, en dicho estudio no se especifica el nivel al que fueron proporcionados en la dieta de los animales. Kaunitz y Col. (1959), observaron depresión en el crecimiento, diarrea y muerte rápida en ratas alimentadas con aceite de algodón oxidado térmicamente durante 210 horas a 100°C. En un estudio más reciente, Kaunitz y Johnson (1973), estudiaron el efecto de 10 diferentes grasas en el peso corporal y el tiempo de vida de ratas alimentadas con ellas; estos parámetros se vieron más influenciados por el tipo de grasa alimentada que por el hecho de ser o no ser aereada.

Nakamura y Col. (1973), alimentaron ratas con aceite de cártamo autooxidado, observando en ellas crecimiento en hígado y bajo contenido de triacilglicéridos, lo que fué atribuído a la acumulación de proteínas. Vidarri (1983) reporta sólomente daño celular en ratas alimentadas con manteca de cerdo calentada durante 100 horas a 182±6°C a una concentración del 10%.

Kummerow (1962), indica que hay tres alteraciones químicas que pueden tener un papel importante en la nutrición humana y que se presentan como consecuencia indirecta al calentar la grasa en presencia de aire: 1) se forman peróxidos de ácidos grasos saturados; 2) los peróxidos se descomponen a productos secundarios de oxidación (ácidos, carbónico e hidroxilo) y 3) Las grasas parcialmente oxidadas se polimerizan. Estudios realizados bajo condiciones controladas muestran que los cambios que ocurren específicamente

en la molécula de triacilglicérido dependen al menos de 4 factores: a) el tiempo de calentamiento; b) la temperatura; c) la presencia de compuestos que aceleran la oxidación, como el oxígeno y algunos subproductos de la reacción; d) la composición de los ácidos grasos en el triacilglicérido; así por ejemplo Pooling y Col (1962) observaron que la severidad de las condiciones de manejo desempeñan un papel importante en el grado de deterioro de las grasas.

5.2.1. Compuestos tóxicos provenientes de grasas sobrecalentadas.

Hay una variedad enorme de compuestos que se forman durante la oxidación térmica de las grasas: Alexander (1978) y Chang (1978), identificaron más de 200 compuestos provenientes de la oxidación térmica de la trioleína y trilinoleína (185°C, 74 h) encontrado entre ellos sustancias tóxicas, el interés general, se orienta precisamente al estudio de éstas, así como las condiciones en que son producidas, Rice y colaboradores (1960), observaron en algunos experimentos que la mayoría de las grasas son nutricionalmente dañadas cuando se manejan normalmente en la preparación de alimentos; Sleeter (1981), indica que aún bajo condiciones de proceso (cuando el aceite es calentado o cuando está en presencia de aire) se originan algunos productos de degradación que presentan problemas toxicológicos, en particular, un dímero de moléculas de triacilglicérido, extraído de un aceite polimerizado por oxidación. A continuación se citan algunos de los estudios realizados en relación con la presencia de dichos compuestos en alimentos y sus posibles implicaciones toxicológicas.

De manera general se señala que los peróxidos y grasa polimerizadas son los principales productos tóxicos, aunque Kawada y Col. (1967), sugieren que los

productos volátiles de descomposición (VDP) deberían ser analizados para establecer su posible toxicidad (2,16).

Los peróxidos, son compuestos tóxicos (102,93) y, aunque son considerados como tales por la mayoría de los investigadores no se ha dilucidado con claridad el mecanismo de absorción en el organismo: así por ejemplo Kaneda y Col. (1965), y Reporter y Harris (1961) encontraron peróxidos en linfa después de haber alimentado ratas con aceite de pescado altamente oxidado, por lo que concluyen que éstos son absorbidos en el organismo; en contraposición a lo anterior Andrews (1960), Nishida y Kummerow (1960) y Claving y Tryding (1960), no encontraron peróxidos en linfa después de haber alimentado ratas con grasa oxidada. Dubouloz (1951) señaló que la destrucción de los peróxidos es una propiedad general de la mayoría de los tejidos y que un pigmento conteniendo hierro, parecido pero no idéntico a la hematina puede ser el responsable. Así el efecto del peróxido en el animal intacto debe presentarse a nivel de célula intestinal; la mayoría de los síntomas de toxicidad de ellos (diarreas, anorexia), así lo indican. Nishida y Kummerow (1960), demostraron que la absorción de aceites y grasas oxidados que contienen peróxidos es muy lenta y que la concentración máxima de peróxidos que el ser humano puede tolerar es de 1.200 ppm de I.P., lo que difícilmente podría presentarse bajo condiciones normales de freído.

5.2.2. Grasas polimerizadas y cicladas.

Las grasas polimerizadas y cicladas son tóxicas, ya que impiden el crecimiento de ratas jóvenes, inhiben la acción de ciertas vitaminas, disminuyen el valor biológico de las proteínas y hasta pueden ocasionar la muerte en los

animales. Este tipo de compuestos pueden estar presentes en lípidos autooxidados pero han sido estudiados principalmente en productos de reacciones anaeróbicas a altas temperaturas; el principal producto tóxico de dichas reacciones es un ácido cíclico monomérico (102). Meltzer y Frankel (1981), hacen un análisis muy completo de este tipo de compuestos en grasas sobrecalentadas, por el método de cromatografía de gases. Las grasas polimerizadas pueden determinarse, además, aprovechando las diferencias en la capacidad para formar aductos de inclusión con urea (69).

Si las grasas parcialmente polimerizadas se saponifican y se obtienen sus ésteres metílicos, se puede separar con urea una fracción no polimerizada ni ciclada que forma aductos. La otra, que no forma productos de inclusión representa la parte de polímeros y monómeros cíclicos; estos aductos se forman fácilmente al contacto de la urea con compuestos alifáticos que tienen al menos 6 átomos de carbono en su cadena normal y son fácilmente disociados por los solventes de urea; las cadenas ramificadas y los compuestos cíclicos no forman estos compuestos.

Las sustancias que no forman aductos con urea (NUAF, Non Urea Adducting Fraction) fueron analizadas por Alexander y Artman (1968), por medio de separaciones cromatográficas y caracterización espectroscópica, encontrándose ésteres aromáticos, ésteres cíclicos, saturados e insaturados, etoxioctadecenoato, etoxihidroxidecenoato y ésteres hidroxilicos, todos ellos con 18 carbonos en la cadena ácida; en la figura 6.2 se aprecia la estructura de dichos compuestos.

Supuestamente en la formación de los compuestos de inclusión de urea, el -

papel predominante los desempeñan el tamaño y la forma de la molécula huesped (factores geométricos), mientras que la naturaleza química y afinidad tienen papeles secundarios. La estructura cristalina ha sido ampliamente estudiada, la urea cristaliza en un modelo tetragonal compacto; cuando forma los productos de inclusión con sustancias alifáticas de cadena normal, las moléculas de urea forman una estructura hexagonal en forma helicoidal en cuyos canales están colocadas las moléculas huesped (Fig. 5.2).

La formación de NUAF guarda una buena correlación con el incremento en la viscosidad de la grasa calentada y con la pérdida de las propiedades deseables de freído (24), cuando la viscosidad se incrementa 4 centisokes, es probable que exista 11% de NUAF.

Las grasas que han sido severamente oxidadas por calentamiento dan lugar a compuestos que no forman aductos con urea y ocasionan la muerte a ratas destetadas: si los compuestos tóxicos del aceite se diluyen agregando aceite fresco, las ratas sobreviven pero con patrones de crecimiento reducido (2).

Nolen (1973) y Pooling y col (1970) han demostrado que los concentrados de grasa térmicamente oxidadas conteniendo principalmente productos monoméricos y diméricos son absorbidos más rápidamente y son consecuentemente más tóxicos que los polímeros de cadena larga. En el caso de los dímeros intrácido, estos productos no parecen ser tóxicos, y aparentemente no son fácilmente absorbidos.

Todo indica que aunque los productos poliméricos de los lípidos que contienen ligaduras C-C o C-O-C no son fácilmente digeridos o absorbidos, los

ácidos cíclicos oxigenados pueden separarse de los acilglicéridos y aparecer en la linfa durante el proceso de absorción; los grupos peróxidos son reducidos y los ácidos oxigenados resultantes son absorbidos (27).

Los efectos del procesamiento de alimentos en general, son insignificantes desde el punto de vista nutritivo: sin embargo, en las operaciones prolongadas de freído, los alimentos absorben una gran cantidad de aceite o grasa, por lo que se recomienda la adición periódica de grasa fresca, de tal manera que se pueden mantener dentro del límite de seguridad para el ser humano (33).

Chang (1980), sugiere que las autoridades competentes estén pendientes de las prácticas industriales en lo que se refiere al uso de aceites, señala, además la necesidad de hacer análisis organolépticos periódicos en los alimentos sometidos a freído, así como una evaluación de las pérdidas en el valor nutritivo de un alimento como consecuencia de prácticas inadecuadas en el procesamiento de los mismos.

CONCLUSIONES.

En los diferentes pasos del proceso de la elaboración de grasas y aceites intervienen una gran variedad de parámetros que en mayor o menor proporción modifican la composición y propiedades del producto, por lo que se hace necesario conocer con presición como afectan cada uno de éstos a cada fase del proceso.

Considerando que en el proceso de obtención de una grasa o aceite el objetivo primordial es la obtención de un producto de buena calidad sin alterar su valor nutritivo, se dio un trato especial a esa parte. Se contempló la relación existente entre las variables del proceso y el afecto que las mismas tienene en la modificación de los rasgos fundamentales de un producto determinado, es esencial el control de los parámetros de cada operación para la obtención de un producto con propiedades funcionales adecuadas.

Se dió también un trato especial a las reacciones de modificación (intereste rificación, hibernación, hidrogenación y fraccionamiento) porque representan una opción muy variable para la obtención de productos de consistencia y proiedades casí ideales. Se presenta, entonces, la posibilidad de obtener productos con propiedades especificadas de antemano, aunque para que ésto sea posible es necesario conocer profundamente los mecanismos de reacción y las condiciones bajo las que se lleva a cabo el proceso.

Por otra parte, en el último capítulo, se hace mención de algunos estudios tendientes a demostrar la toxicidad de algunos compuestos originados por las condiciones extremas (temperaturas elevadas) en las que son utilizadas las grasas y aceites, durante el freído. Existe, sin embargo cierta controversia en cuanto al nivel de peroxidos que producen reacciones adversas en el -

organismo humano, así como las condiciones en las que estos compuestos son producidos, ya que algunos autores señalan que éstos son formados incluso bajo condiciones normales de uso.

Algunos de los estudios citados, relacionados con la obtención o modificación de grasas y aceites han sido realizados a nivel de planta piloto, por lo que los resultados obtenidos deben ser tomados con las reservas pertinentes; los resultados obtenidos podrían variar al llevar el experimento a nivel industrial, donde además de contemplar el manejo de las variables que intervienen en el proceso debe ser contemplado, también el costo de la operación y de esta manera evaluar la factibilidad de la misma. Con relación a lo anterior, como se habra observado, no se trata el aspecto económico, lo cual no indica que carezca de importancia, sino que al contrario se considera que merece un trato muy especial y en cada caso el análisis del costo de operación sería bastante extenso e involucraría por si mismo otros muchos factores a considerar.

En este trabajo se reportaron, en la medida que fue posible los últimos acontecimientos verificados en el área, sin dejar a un lado los conocimientos básicos de la misma.

Se debe señalar, sin embargo, que las teorías que fundamentan las reacciones pueden tener una aceptación considerable en la medida que expliquen los fenómenos observados; como la ciencia y tecnología integran un proceso dinámico de retroalimentación, cabe esperar que futuros acontecimientos en este campo vengán a modificar o aun sustituir a las teorías hoy vigentes, considerando que la validez de estas se ve limitada al mayor o menor grado en que los modelos planteados expliquen en forma aceptable los hechos que se observan en la realidad.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Albright, F.L. Transfer and Adsorption of Reactives during Hydrogenation. Journal of American Oil Chemists Society (JAOCS) 47:490 (1970).
- 2.- Alexander, J.C. Biological Effects Due to Changes in Fats during Heating. Ibid 55:711 (1978).
- 3.- Alexander, E.T. III. Shortening Formulation and Control. Ibid 55:830 (1978).
- 4.- Alexander, J.C. Artman, N.R. 'Characterization of Some Heated Fat Compounds Ibid 45:643 (1968).
- 5.- Allen, R.R. and Kiess, A.A. Isomerization during Hydrogenation of Oleic - Acid. Ibid 32:400 (1955).
- 6.- Andrews, J.S., Griffith, W.H., Mead, J.F. and Stein, R.A. Toxicity of oxidized Soybean Oil. J. Nutr. 70:199 (1960).
- 7.- A.O.A.C. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Sidney, W. editor, 40a. ed. Arlington Va U.S.A. 1984.
- 8.- Artman, N.R. and Alexander, J.C. Characterization of Some Heated Fat Compounds. JAOCS 45:643 (1968).
- 9.- Baduí, D.S. Química de los Alimentos. 2a. ed. Ed. Alhambra, México, 1982.
- 10.- Bayley's Industrial Oils and Fat Products, ed by Swern Interscience Publishers, New York (1964).
- 11.- Bitner, E.D., Snyder, J.M., Mounts, T.L., Dutton, H.J. and Baker, G. Analytical chainto monitor vegetable Oil Hydrogenation. JAOCS 59:296 (1982).
- 12.- Brimberg, U.I. Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils. Ibid 59:74 (1982).
- 13.- Calderbank, P.H. in Mixing: Theory and Practice, Vol. II. ed. by Uhl, V.M. and Gray, J.B. Academic Press, New York (1967).
- 14.- Carr, R.A. Refining and Degumming System for Edible Fats and Oils. JAOCS. 55:765 (1978).
- 15.- Castellan, G. Fundamentos de Fisicoquímica. Versión española de la obra - "Physical Chemistry", 2a ed. Ed. Fondo Educativo Interamericano, México, 1979.
- 16.- Chang, S.S., Peterson, R.J. and Ho, C.T. Chemical Reactions Involved in - the Deep Fat Frying of Foods. JAOCS. 55:718 (1978).
- 17.- Chang, S.S., Wu, J.W., Lee, M.H. and Ho, C.T. Elucidation of the Chemical Structures of Natural Antioxidants, isolated from Rosemary. Ibid 56:339 - (1982).

- 18.- Chen, A.H., Mc. Intire, D.D. and Allen, R.R. Modeling Reaction. *Ibid.* - 53:382 (1976).
- 19.- Chobanov, D. and Chobanova, R. Alterations in Glyceride composition during Interesterification of mixtures of Sunflower Oil with Lard and Tallow. - *Ibid* 54:47 (1977).
- 20.- Coenen, J.W.E. Hydrogenation of Edible Oils. *Ibid* 53:384 (1976).
- 21.- D'Alonso, R.P. Kozarek, W.J. and Wade, R.L. Glyceride Composition of processed Fats and Oils as determined by Glass Capillary Gas Chromatography. *Ibid* 59:292 (1982).
- 22.- Davidovich. L.A., Soulé, S.L. Kinetics of Fish Meal Oxidation. *Ibi* 57:43 (1980).
- 23.- Eckey, E.W. Vegetable Fats and Oils, Reinhold Publishing Corporation, New York 1954.
- 24.- Fennema, O.Q. *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*, Ed. Reverté España 1982.
- 25.- Feuge, R.U. Production of Specialty Edible Fats. *JAOCS* 37:527 (1960).
- 26.- Frankel, E.N. and Thomas, F.O. Stereoselective Hydrogenation of Model Compounds and Preparation of Tailor Made Glycerides with Chromium Tricarbonyl Complexes. *JAOCS* 47:497 (1970).
- 27.- Frankel, E.N. *Topics in Lipid Chemistry*, Vol I Pergamon Press. Oxford - 1968.
- 28.- Frankel, E.N. Conversion of Polyunsaturates in Vegetable Oils to cis Monounsaturates by Homogeneous Hydrogenation Catalized with Chromium Carbonyls. *JAOCS* 47:11 (1970).
- 29.- Franks, F. *Physical Chemistry Principles of Food Fabrication in Fabricated Foods*, ed by G.E. Inglett, England 1975.
- 30.- Freeman, I.P. Interesterification I. Change of Glyceride composition during the course of interesterification. *JAOCS* 47:456 (1968).
- 31.- Furia, T.E. *Handbook of Food Aditives*, 2nd. ed. Vol. I, CRC Press Inc. Boca Ratón Florida, 1972.
- 32.- Garti. N. and Aserin, A. Polyglycerol esters composition: Theoretical random distribution versus HPLC analysis *JAOCS* 59:317 (1982).
- 33.- Gavin, A.M. Edible oil Deodorization. *JAOCS* 55:783 (1978).

- 4.- Gavin, A.M., Theo, T.K. and Carlin, G. Steam (Physical) refining deodorizer for malaysian palm oil. *Ibid* 54:312 A (1977).
- 5.- Gray, J.I. Measurement of Lipid Oxidation, a review. *Ibid* 55:539 (1978).
- 6.- Greenwell, B.A. Chilling and Crystallization of Shortenings and Margarines. *Ibid* 58:206 (1981).
- 7.- Going, L.H. Interesterification Products and Processes. *Ibid* 44:414 (1967).
- 8.- Haighton, H.L. Blending, Chilling and Tempering of Margarines and Shortenings *Ibid* 53:397 (1976).
- 9.- Hartnet, D.I. and Talheimer, W.G. Use of Oil in Baked Products- Part I: - Background and Bread. *Ibid* 56:944 (1979).
- 10.- Hendrikse, P.W. Polimorphism in: Bookenoogen "Analysis and Characterization of oils and fats and fat products", Ed. by John Willey Sons Inc.
- 11.- Hilditch, T.P. The Chemical Constitution of Fats, 2nd. ed. Ed Hohn Willey and Sons Inc. New York 1949.
- 12.- Hollman, R. How essential are essential fatty acids, *JAOCS* 55:714 (1978).
- 13.- Hunter, J.E. Nutritional Consequences of Processing Soybean Oil *JAOCS* - -- 58:283 (1981).
- 14.- Hustedt, H.H. Interesterification of Edible Oils. *Ibid* 53:390 (1976).
- 15.- Ishikawa, Y. and Yuki, E. Tocopherols content of nine vegetable frying oils and their changes under simulated deep fat frying conditions. *Ibid* 53:573 (1976).
- 16.- Iturbe, Ch. R. Tesis Utilizacion del Indice Dilatométrico como prueba de - Control de Calidad en una Fabrica de Margarinas, México, D.F. 1983.
- 17.- Iwaoka, W.T. and Perkins, E.G. Metabolism and Lipogenic Effects of the Cyclic Monomers of Methyl Linoleate in the Rat. *JAOCS* 55:734 (1978).
- 18.- Kaneda, T., Sakai and Isihil, S. Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids. *J. Bioch.* 42:561 (1955).
- 19.- Kaunitz, H., Slanetz, C.A., Johnson, R.E., Knight, H.B., Koos R.E. and Cottonseed Oil on Growth, Thirst, Organ Weight and Liver Lipids of Rats. *JAOCS* 36:611 (1959).
- 20.- Kawamura, K. The DSC Thermal Analysis of Crystallization Behaviour in High Erucic Rapeseed Oil. *Ibid* 58:286 (1981).
- 21.- Koritala, S. Selective Hydrogenation with Copper Catalysts V: Kinetics and Mechanics at High Pressure. *Ibid* 57:293 (1980).

- 2.- Krewlen, H.P. Fractionation and Winterization of Edible Fats and Oils - Ibid 53:393 (1976).
- 3.- Lange, W. Cholesterol, Phytosterol and Tocopherol Content of Food Products and Animal Tissues. Ibid 27:414 (1950).
- 4.- Lehninger, A.L. Biochemistry, 2nd ed. Ed. Worth Publishers Inc. New York 1980.
- 5.- Lidfelt, J.O., Magnusson, J, and Shon, N.H. Vapor-Phase Hydrogenation - of methyl Linoleate in the Presence of a Supported Catalysts JAOCS 60:600 (1983).
- 6.- Lin, F.S., Warner, C.R. and Fazio, T. Alteration of Phenolic Antioxidants in Heated Vegetable Oil. Ibid 58:789 (1981).
- 7.- Lips, H.J. Lemmon, H.W. and Grant, G.A. Can J. Research 25F:44 (1947).
- 8.- Lovegreen, N.V. and Gray, M.S. Polymorphism of Saturated Triglycerides; 1-3 Dipalmito Triglycerides. Ibid 55:601 (1978).
- 9.- Luddy, F.E. Physical Properties of Fatty Acids. Ibid 56:759A (1979).
- 0.- Lutton, E.S. and Paulicka, F.R. X Ray Diffraction in studies of the Polymorphism of Saturated Triglycerides. Ibid 45:793 (1968).
- 1.- Lutton, E.S. Review of the Polymorphism of Saturated Even Glycerides. - Ibid 27:276 (1950).
- 2.- Malkin, F. Progress in the Chemistry of the Fats and other Lipids Vol. 2 Academic Press Inc. New York 1967.
- 3.- Mc. Cabe, W.L. and Smith, J.C. Unit Operations of Chemical Engineering, Mc. Graw Hill Book Co. New York 1967.
- 4.- Metcalte, L.D. Recent Advances in the Analytical Chemistry of Fatty Acids and Derivatives. JAOCS 56:819A (1979).
- 5.- Meyer, F. Food Chemistry. Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York 1970.
- 6.- Mills, B.L. and Van de Voort, F.R. Comparison of the Direct and Indirect Wide Line Nuclear Magnetic Resonance For Determining Solid Fat Content - JAOCS 58:776 (1981).
- 7.- Min, D.B. Tichnor, D. and Schweizer, D. Gas Chromatographic Determination of BHA, BHT and TBHQ in Oil JAOCS 59:378 (1982).
- 8.- Minifie, S. Chocolate, Cocoa and Confectionary: Science and Technology, the AVI Publishing, Westport Conn 1970.

- Moreno, M.J. y Vázquez, R.A. "The application of Urea Inclusion Compounds" in Bookenoogen: Analysis and Characterization of Oils, fats and fat products, Ed. John Willey and Sons. London 1964.
- Nakamura, M., Tanaka, H. and Watanabe, M.L. Biological effects of autoxidized safflower Oil Lipids 8:566 (1973).
- Newmunz, G.M. Old and New in Winterizing. JAOCS 55:396A (1978).
- Nishida, T. and Kummerow, F.A. Interaction of Serum Lipoproteins with the Hydroperoxide of Methyl Linoleate. J. of Lipid Research 1:450 (1980).
- Nolen, G.A. Effects of Fresh and Used Hydrogenated Soybean Oil in Reproduction and Teratology in Rats. JAOCS 50:688 (1973).
- Paulicka, F.R. Specialty Fats. Ibid 53:421 (1976).
- Pooling, C.E., Eagle, Rice, E.E., Durand, A.M. and Fisher, M. Toxicity of Heated Fats. Lipids 5:128 (1970).
- 5.- Pooling, C.E. The Nutritional Value of Fats After Use in Commercial Deep Fat Frying. J. Nutrition 72:109 (1960).
- 7.- Prescott, S. Microbiología Industrial, 1a. ed. Ed. Mc. Graw Hill Book Co. New York 1959).
- 8.- Pushpinder, S.P. Winterization of Oils and Fats. JAOCS 57:850A (1980).
- 9.- Pushpinder, S.P. Hydrogenation of Oils Ibid 57:848A (1980).
- 10.- Reporter, M.C. and Harris, R.S. Effects of Oxidized Soybean Oil on Vitamin A Nutrition of the Rat. Ibid 38:47 (1961).
- 11.- Rogstad, A. Reinskov, T. Evaluation of Antioxidant Activity: I Application of a Heme-catalyzed System Ibid 57:191 (1980).
- 12.- Rogstad, A. Reinskov, T. Evaluation of Antioxidant Activity: I Application of an Enzyme-catalyzed System. Ibid 57:189 (1980).
- 13.- Rossel, J. B. Differential Scanning Calorimetry of palm oil Kernel products. Ibid 52:505 (1975).
- 14.- Rylander, N.P. Hydrogenation of Natural oils. Ibid 47:482 (1970).
- 15.- Schieberle, P. Model Experiments about the Formation of Volatile Carbonyl Compounds. Ibid 58:602 (1981).
- 16.- Schultz, H.W. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation, Ed. AVI, Westport Conn. 1962.

- 87.- Sherwin, E.R. Oxidation and Antioxidants in Fat and Oils Processing JAOCS - 55:809 (1978).
- 88.- Sleeter, R.T. Effects of Processing on Quality of Soybean Oil. Ibid 58:238 (1978).
- 89.- Smouse, T.H. and Chang, S.S. Systematic Characterization of the Reversion - Flavor of Soybean Oil. Ibid 39:509 (1962).
- 90.- Smouse, T.H. A Review of Soybean Oil Reversion Flavor. Ibid 56:747A (1976).
- 91.- Sonntag, N.O.V. Esterification and Interesterification. Ibid 56:751A (1979).
- 92.- Sreenivassan, S. Interesterification of Fats. Ibid 55:796 (1978).
- 93.- Tappel, A.L. Unsaturated Lipid Oxidation Catalyzed by Hematin Compounds. J. Biol. Chem 217:721 (1955).
- 94.- Taylor, S.L. Berg, C.M., Shouptaugh, N.H. and Traisman, E. Mutagen Formation in Deep Fat Fried Foods as a Function of Frying Conditions. JAOCS 60:576 - (1983).
- 95.- Tookey, H.L., Wilson, R.G., Lohmar, R.L. and Dutton, H.J. Coupled oxidation of carotene linoleate catalyzed by lipoxidase. J. Biol. Chem. 230:65 (1958).
- 96.- Van Den Eenden, Rossel, J.C., Vermaas, L.F. and Waddington, D. Determination of the Solid Fat Content of hard confectionary butters JAOCS 59:433 (1982).
- 97.- Vidaurri, G.A. Tesis. Cambios de la manteca de sobrecalentada y posibles implicaciones toxicológicas, México, 1983.
- 98.- Whitaker, J.R. Food Related Enzymes: Advances in Chemistry Series American Chemical Soc. Washington, D.C. 1974.
- 99.- Wiederman, L.H. Margarine and Margarine Oil, Formulation and Control. JAOCS 55:823 (1978).
- 100.- Wolf, W.J. and Cowan, J.C. Soybean as a Food Source, CRC Press Inc. Cleveland 1975.
- 101.- Yakuda, V. and Stanley, W.D. Determination of TBA. number by High Performance Liquid Chromatography. JAOCS 58:773 (1981).
- 102.- Yúfera, E.R. Química Agrícola. Vol. III. Ed Alhambra. España, 1982.
- 103.- Zehnder, C.T. Deodorization. JAOCS 53:364 (1976).