

107
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



**ESTABILIDAD TÉRMICA DE EXAMENES PROFESIONALES
ACEITES COMESTIBLES FIC. DE QUÍMICA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

PRESENTA

DULCE MA. DE LOS ANGELES ROMERO CONCHAS

México D.F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

262795



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

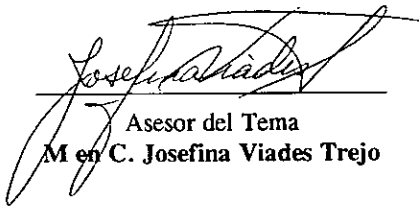
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Prof. Viades Trejo Josefina
VOCAL	Prof. Leal Lara Hermilo
SECRETARIO	Prof. Gómez Ríos María de Lourdes
1er. SUPLENTE	Prof. Martínez Olmedo María de los Angeles
2do. SUPLENTE	Prof. Torres Avila Carlos A.

Sitio donde se desarrolló el tema


Facultad de Química. USAI (Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación).
Laboratorio de Análisis Térmico.



Asesor del Tema
M en C. Josefina Viades Trejo



Supervisor Técnico
Q. Margarita Portilla Bauza



Sustentante
Dulce María de los Angeles Romero Conchas

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

123 1998

AGRADECIMIENTOS

Fue tanto tiempo el que transcurrió para lograr esta meta que escribiría igual o más páginas de esta tesis con agradecimientos a TODAS las personas que de una u otra manera me ayudaron a ver realizado uno de mis sueños más anhelados.

Es por eso que decidí sólo nombrarlos; sabiendo de antemano que cada uno conoce el motivo de su aparición en esta lista. A TODOS IN FINITAS GRACIAS.

Amparo Conchas Morales (+)

Emilio Romero Conchas

Beatriz Romero Conchas

Hermanos

Benítez Romero Ricardo

Lucía Saád Villegas

Mi Agradecimiento Especial para mis Asesoras:

Josefina Viades Trejo

y

Margarita Portilla Bauza

DEDICATORIAS

**A mis hijos José Miguel y Alejandro Fragoso Romero;
por que de alguna manera este ESFUERZO
compense las horas que les robé a su dedicación
y decirles que el camino para su ÉXITO en la vida
será siempre aquel que conduzca a su superación
personal.**

**A una persona ESPECIAL que estuvo mucho
tiempo a mi lado apoyándome y alentándome
para concluir mi carrera. MI ESPOSO**

ÍNDICE	PÁGINA
OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I	
GENERALIDADES DE ACEITES Y GRASAS COMESTIBLES	4
1.1 Definición de aceite comestibles	4
1.2 Ácidos grasos más comunes en alimentos	4
1.3 Métodos de extracción de aceites comestibles	6
CAPÍTULO II	
CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE GRASAS Y ACEITES COMESTIBLES	9
2.1 Oxidación de lípidos	9
2.2 Factores que influyen en la velocidad de oxidación de lípidos	11
2.3 Efecto de la temperatura	15
2.4 Mecanismo de auto-oxidación de grasas y aceites	16
2.5 Ruta de descomposición de los hidroperóxidos	18
2.6 Cinética de auto-oxidación de lípidos	19
2.7 Métodos para determinar la estabilidad de grasas y aceites comestibles	21
CAPITULO III	
MÉTODOS DE ANÁLISIS DE GRASAS Y ACEITES COMESTIBLES	25
3.1 Determinación de la calidad de grasas y aceites comestibles.	25
3.2 Pruebas especificadas por la Norma Oficial Mexicana para aceites comestibles	25
3.3 Métodos para determinar el grado de oxidación	28

CAPÍTULO IV	
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	30
Introducción	30
Antecedentes	31
4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	32
4.2 Información típica obtenida por DSC	34
4.3 Factores que afectan las curvas de DSC	36
CAPÍTULO V	
MÉTODOS Y MATERIALES	43
5.1 Metodología	43
5.2 Material y Equipo	45
5.3 Procedimiento Experimental	46
CAPÍTULO VI	
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	57



OBJETIVOS:

Objetivo General.

Determinación de la fecha de caducidad del aceite comestible de maíz por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Objetivos Particulares.

1. Determinación de los parámetros cinéticos: energía de activación (E_a), factor pre-exponencial (A), constante de rapidez de reacción (k) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$), de la reacción de oxidación del aceite comestible de maíz, por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
2. Con los parámetros cinéticos obtenidos, determinar la estabilidad oxidativa del aceite comestible de maíz.
3. Comprobar si la calorimetría diferencial de barrido, puede ser una técnica alternativa para la determinación de fecha de caducidad para este tipo de productos.



Introducción.

Los aceites y las grasas, son un grupo de compuestos orgánicos de origen vegetal o animal, que tienen gran importancia en la alimentación, ya que proporcionan un 33% de la energía diaria requerida por un organismo, proporcionando 9 kcal/g, a diferencia de los carbohidratos y proteínas que proporcionan sólo 4 kcal/g.⁽⁴⁾

Muchos de ellos cumplen una actividad biológica, por ejemplo unos son parte estructural de las membranas celulares; son componentes mayoritarios del tejido adiposo que sirven de aislamiento térmico de organismos y protección de órganos; y de manera general constituyen un depósito de energía en semillas, frutos y en los animales, incluyendo al hombre.^(2,4,6 y 7)

Los aceites y las grasas están ampliamente distribuidos en la naturaleza, la mayor fuente de éstos la proporcionan los alimentos de origen animal; en vegetales y frutos están presentes en una proporción mucho menor; pero de gran importancia como: oleaginosas, nueces, aguacate, etc.

Los aceites vegetales son más frecuentes en la alimentación, por ser más económicos y fáciles de conservar, los hay en gran variedad: de maíz, semilla de algodón, olivo, cártamo, girasol, etc.

En general, los lípidos de origen vegetal están constituidos por cantidades importantes de ácidos grasos poliinsaturados, mientras que los de origen animal contienen mayor proporción de ácidos grasos saturados.



Debido a la presencia de ácidos grasos insaturados las grasas y aceites comestibles pueden sufrir enranciamiento, como consecuencia de la oxidación por la acción del oxígeno atmosférico principalmente. Esta rancidez oxidativa es la mayor causa del deterioro de los alimentos, que además de impartir un olor y sabor desagradable al producto, puede causar destrucción de vitaminas y algunos efectos tóxicos bajo condiciones extremas. (12,13)

Las grasas y aceites comerciales, en virtud de las técnicas modernas, tienen variedad de características incorporadas, las que las hacen especialmente adecuadas para diversas aplicaciones; por lo cual , se ha dedicado un tiempo considerable en la discusión de medidas de control, para asegurar las características deseables en el producto terminado; lo que hace necesario establecer procedimientos de caracterización que estén validados y que consuman menos recursos económicos y tiempo. (7, 13)

En la revisión de los métodos para la medición de la estabilidad de grasas y aceites comestibles se ha encontrado que todos involucran un tiempo considerable para su determinación; siendo el Método del Oxígeno Activo uno de los más rápidos (AOM) aprobados por la Norma Oficial Mexicana para aceite vegetal comestible (NOM-F-152-S-1981). (11,13)

Es por esto, que en la búsqueda de técnicas alternativas para la determinación de la estabilidad de aceites comestibles (en un tiempo más corto), nos dimos a la tarea de probar la técnica calorimétrica conocida como calorimetría diferencial de barrido (DSC), en virtud de que las grasas y aceites comestibles al descomponerse por acción de la temperatura; presentan cambios de entalpía exotérmicos, debidas a reacciones de oxidación, degradación o descomposición. (16,22,34)

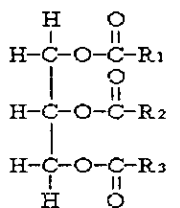


CAPÍTULO I

GENERALIDADES DE ACEITES Y GRASAS COMESTIBLES

1.1 Definición de aceite comestible

Este importante grupo de alimentos, conocido como grasas y aceites consiste en glicéridos, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos. En las grasas y aceites, los tres hidroxilos de la molécula de glicerol participan en uniones éster, de allí su nombre de triglicéridos, o glicéridos neutros.



(Glicérido neutro)

1.2 Ácidos grasos más comunes en los alimentos

Se designa por convención que las grasas son glicéridos que solidifican a temperatura ambiente, mientras que los que permanecen líquidos en estas condiciones se denominan **aceites**. Todas las grasas y aceites naturales son mezclas de triglicéridos en las que los tres ácidos grasos que esterifican al glicerol (R_1 , R_2 y R_3) suelen ser diferentes entre sí. En la tabla No. 1 se presentan los ácidos grasos más comunes.



Tabla No. 1
Ácidos Grasos mas comunes en Alimentos

<u>Nombre usual</u>	<u>Nombre Sistemático</u>	<u>Fórmula Condensada</u>	<u>Se encuentra:</u>
Saturados:			
Ácido butírico	n-butanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	mantequilla
Ácido caproico	n-hexanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	mantequilla (1 a 2%)
Ácido caprílico	n-octanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	grasa de coco
Ácido capríco	n-decanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	mantequilla y aceites de palma
<u>Ácido láurico</u>	dodecanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	manteca de laurel
Ácido mirístico	tetradecanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	aceite de nuez de palma
Ácido palmítico	hexadecanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	manteca de cacao
Ácido esteárico	octadecanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	sebo
Ácido araquico	eicosanoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	aceite de cacahuete
Monoinsaturados:			
Ácido caproleico	8-9-decenoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	mantequilla
Ácido palmitoleico	9-10-hexadecenoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	aceites de pescado
Ácido oleico	cis-9-10-octadecenoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	en todos los aceites
Ácido erúrico	13-14-docosenoico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ (Cis)	aceites de crucíferas
Poliinsaturados:			
Ácido linoleico	9-10.12-13-octadecadiénico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	en grasas vegetales
Ácido linolénico	9.10-11.12-15.16-octadecatriénico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	aceite de linaza
Ácido araquidónico	5-6.8-9.11-12.14-15-eicosatetraénico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	grasa animal de depósito

De la tabla anterior podemos generalizar lo siguiente:



En los aceites los ácidos grasos más comunes son fundamentalmente alifáticos de cuatro a veinticuatro átomos de carbono.

El hecho de que una grasa sea sólida o líquida está en función de los triglicéridos que la forman, los que provienen de cadena corta dan grasas más suaves y con puntos de fusión menores que los de cadena larga, también con mayor insaturación en la cadena serán más suaves y con punto de fusión menor que los saturados, de tal forma que si hay gran insaturación y un tamaño regular de la cadena la grasa será líquida a temperatura ambiente y se le denomina aceite.(5)

Existen ácidos grasos denominados esenciales, esto es, indispensables en la dieta como son: araquidónico, linoléico y linolénico.

1.3 Métodos de extracción de aceites comestibles.

En la figura 1, se muestran los métodos de extracción más comunes para la obtención de grasas y aceites comestibles.(7)

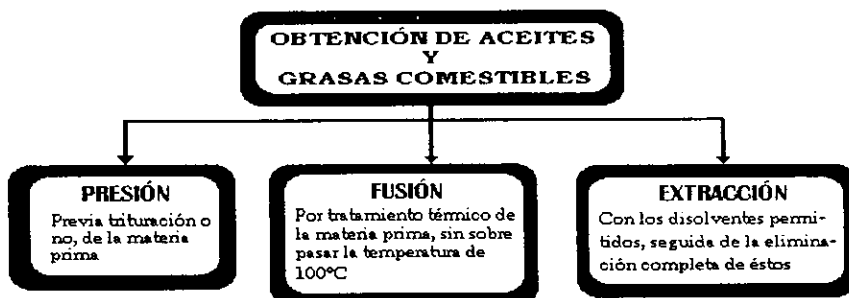


Figura No. 1



Los aceites y las grasas obtenidos por éstos métodos tienen una serie de defectos importantes a saber:

- a) Una elevada acidez (1-10%) o más
- b) Olores desagradables.
- c) Coloración excesiva.

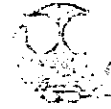
Para eliminar estos inconvenientes, se somete al aceite ó grasa a un proceso de refinación, con el fin de eliminar al máximo las impurezas que pudieran favorecer la oxidación o bien dar un aspecto, sabor, o textura desagradables para el consumidor; y en general para mejorar sus propiedades organolépticas y funcionales.

Esta refinación consta de varios pasos:

- 1.- Desgomado
- 2.- Neutralización (NaOH)
- 3.- Filtrado y centrifugado
- 4.- Decolorado
- 5.- Desodorizado

En ocasiones los aceites sufren otros procesos como la hidrogenación catalítica, para dar una consistencia sólida y la “ Winterización” o enfriamiento, para lograr la máxima fluidez de la grasa; también se lleva a cabo la adición de aditivos, como estabilizantes, emulsificantes y antioxidantes sintéticos (permitidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-F-152-S-1981), para mantener sus cualidades y facilitar su conservación.

(4, 7)



En la figura No. 2. Se presenta un esquema general en la elaboración de aceites vegetales comestibles.

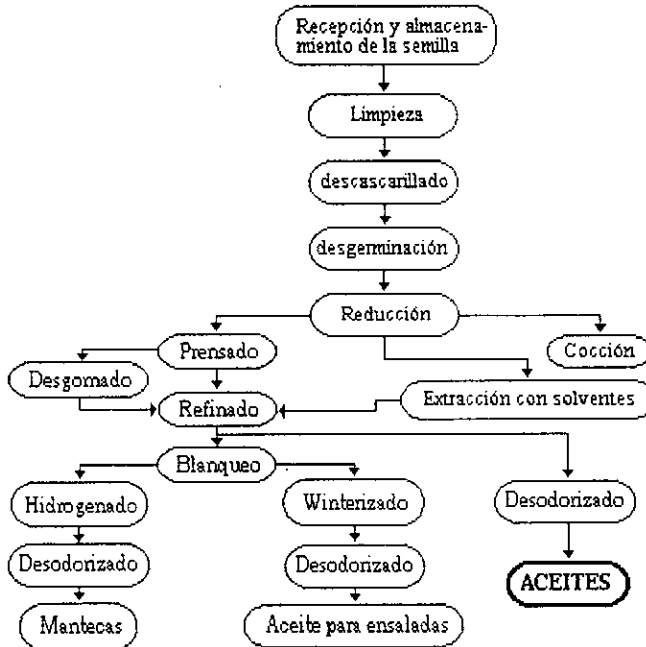


Figura 2. Proceso General de Extracción de Aceites Vegetales Comestibles.(9)

La importancia de presentar un proceso general de la obtención de aceites vegetales comestibles, radica en que, en su procesamiento, el aceite puede “contaminarse” de trazas de metales pesados; ya sea provenientes de la planta oleaginosa, o del equipo metálico utilizado en dicho procesamiento o almacenamiento; como consecuencia de esta contaminación, la estabilidad del aceite obtenido se ve afectada, pues se sabe que su presencia, incluso a concentraciones inferiores a 0.2 ppm acelera la rapidez de oxidación; ya que, actúan como catalizadores en este tipo de reacciones.(3, 6)



CAPÍTULO II

CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE GRASAS Y ACEITES COMESTIBLES

2.1 Oxidación de lípidos.

La oxidación de los lípidos es una de las principales causas de deterioro de los alimentos; por lo que representa un gran interés económico para la industria alimentaria. Este deterioro da lugar a la aparición de sabores y olores desagradables, llamados en general de enranciamiento en los aceites comestibles y en los alimentos que contienen grasas, lo que hace que estos alimentos sean inaceptables por el consumidor o que reduzcan su vida útil. Además, las reacciones de oxidación pueden disminuir la calidad nutritiva de los alimentos y algunos de sus productos son potencialmente tóxicos; sin embargo, los caracteres organolépticos indeseables se presentan mucho antes que las concentraciones de los derivados alcancen un nivel tóxico. (2,3,11)

La degradación de grasas se puede dividir en cuatro tipos:

a) Hidrólisis (lipólisis).

Se produce por acción enzimática o por calentamiento en presencia de agua, da lugar a la liberación de ácidos grasos libres. Se aprecian sabores a "jabón", debido a la formación de glicerina y ácidos grasos libres de cadena corta (de 6 - 12 átomos de carbono), es una reacción irreversible.

A diferencia de las grasas animales; los aceites provenientes de semillas inmaduras pueden experimentar hidrólisis sustancial durante el tiempo que dura su recolección, dando lugar a cantidades significativas de ácidos libres, por lo que en la mayoría de los aceites vegetales, una vez extraídos, se lleva a cabo un proceso de neutralización con álcalis.



b) Rancidez

Es un término empleado en la industria para designar los sabores y olores desagradables, producida por una mezcla de compuestos volátiles, formados en su mayoría por la autooxidación de los ácidos grasos insaturados; especialmente aquellos que tienen más de una doble ligadura (linoléico y linolénico). El enranciamiento incluye cambios en el olor, sabor y a veces también en el color y consistencia, estas modificaciones no son producidas directamente por la oxidación; sino por reacciones secundarias, debidas básicamente a transformaciones de los hidroperóxidos formados al inicio del proceso.

c) Reversión

Es un tipo de degradación característica de algunos aceites vegetales. (soya, germen de trigo, cañamo, perilla) y de pescado, con alto grado de insaturación; sobre todo con ácido linolénico y linoléico; el sabor del aceite recuerda su origen.

Al prevenir la oxidación, se previene también en cierta medida esta degradación, así mismo la deodorización ayuda a evitarla.

Los sabores “revertidos” se deben a aldehídos insaturados, de algunos de los cuales se dice que poseen valores de umbral perceptibles en las primeras etapas de oxidación, a niveles relativamente bajos de peróxido.

d) Polimerización.

Se conoce con este nombre a la degradación de las grasas en la cual se forman uniones entre ácidos grasos oxidados y ácidos grasos insaturados, formando compuestos cíclicos indeseables.



Los cambios que se generan en la polimerización, van generalmente acompañados de una disminución del índice de yodo y de un aumento del peso molecular, de la viscosidad y el índice de refracción.⁽⁴⁾

2.2 Factores que influyen en la rapidez de oxidación de los lípidos

El desarrollo y los productos formados durante la autooxidación de una grasa o aceite, dependen de diversos factores que pueden clasificarse en factores externos y factores internos.

Factores Externos que aceleran:

a) **Temperatura:** En general, la rapidez de oxidación aumenta al aumentar la temperatura; sin embargo, dado que las temperaturas altas aceleran tanto la generación de radicales libres como su descomposición, puede esperarse que la relación entre rapidez y temperatura pase por un valor máximo, especialmente a altos valores de oxidación y altas temperaturas. Se ha observado que a bajas temperaturas, la ruta del hidroperóxido es el mecanismo predominante y a temperaturas mayores, las insaturaciones de los ácidos grasos pueden sufrir saturación.

b) **Luz:** La luz visible no es absorbida por los ácidos grasos y sus peróxidos, por lo que puede considerarse que el efecto de la luz visible sobre la autooxidación de los lípidos no posee mayor importancia. Sin embargo, la luz ultravioleta se absorbe marcadamente por los ácidos grasos insaturados, especialmente si las dobles ligaduras son conjugadas. Su efecto principal se atribuye a la aceleración de la descomposición del peróxido.

c) **Oxígeno:** En cantidades limitadas de oxígeno, la rapidez de autooxidación aumenta al incrementarse la presión de oxígeno, hasta que, más allá de un nivel dado se alcanza un



valor constante de rapidez de reacción. A presiones bajas de oxígeno la rapidez de reacción resulta proporcional a la presión de oxígeno.

d) Superficie libre: La rapidez de oxidación aumenta proporcionalmente con el área del alimento expuesto al aire. Sin embargo, a medida que aumenta la relación superficie-volumen, la presión parcial de oxígeno es menos efectiva y la rapidez de oxidación disminuye.

e) Humedad: El efecto de la actividad del agua sobre la rapidez de oxidación de los lípidos es muy compleja y se ha explicado en varias formas:

-Interacción con catalizadores metálicos.

-Retardo en el transporte de oxígeno a la fase lipídica.

-Estabilización de los peróxidos a través de puentes de hidrógeno.

f) Radiaciones ionizantes:(β y γ): Uno de los efectos más notables de la irradiación como método de conservación de alimentos fue un marcado aumento en la susceptibilidad frente a la rancidez oxidativa. Esto puede explicarse, por la generación de radicales libres inducida por la radiación.

g) Catalizadores: Los metales de transición, particularmente aquellos que poseen dos o más estados de valencia como el hierro, cobre, manganeso y níquel, son los principales catalizadores en las reacciones de autooxidación de los lípidos.

El efecto principal es el de aumentar la rapidez de descomposición de los hidroperóxidos y generación de radicales libres. La mayoría de los aceites comestibles contienen trazas de metales pesados que provienen del suelo en que ha crecido la planta



oleaginosas, alimentación del animal del que proviene el aceite o del equipo metálico utilizado en el proceso o almacenamiento.

Factores que retardan:

a) Antioxidantes: Son sustancias que retardan la autooxidación. En teoría, una sustancia puede actuar como antioxidante en una variedad de formas, por ejemplo:

- por unión competitiva con el oxígeno.
- por retardo de la etapa de iniciación.
- por bloqueo de la propagación.
- destruyendo o uniendo radicales libres.
- por inhibición de los catalizadores.

Uno de los principales grupos de sustancias antioxidantes son los compuestos fenólicos naturales o sintéticos y los tocoferoles. En alimentos se utilizan el hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) y galato de propilo (PG). Se les emplea en cantidades permitidas por la Secretaría de Salud que van de 0.01 -0.03 % máximo, NOM-F-223-1985.

b) Envases al vacío : Son útiles porque disminuyen el contenido de oxígeno.

c) Refrigeración : Reduce el efecto de la temperatura.

d) Envases oscuros o de color : Evitan el paso directo de radiaciones.

e) Blanqueo y refinación : Con estos procesos se eliminan pigmentos, enzimas, ácidos grasos y metales que puedan iniciar y acelerar las reacciones de oxidación.



f) Agentes quelantes : Bloquean la acción de los metales.

Factores internos:

a) **Composición en ácidos grasos:** Las grasas de los alimentos contienen mezclas de ácidos grasos que difieren significativamente en su sensibilidad a la oxidación.

El número, posición y geometría de los dobles enlaces influye en la rapidez de oxidación; por lo que pueden generalizarse las siguientes características:

- Una grasa se oxida con mayor facilidad, mientras mayor sea su grado de insaturación.
- La oxidación es mayor cuando las insaturaciones sean conjugadas ya que habrá más grupos α metilenos que son muy activos en la reacción.

- Los isómeros cis presentan mayor facilidad a la oxidación que los trans.
- La autooxidación de los ácidos grasos saturados es extremadamente lenta, de tal forma que a temperatura ambiente prácticamente no se han producido cambios en ellos, cuando se detecta el enranciamiento por oxidación de los compuestos insaturados.

b) **Ácidos grasos libres :** Los ácidos grasos se oxidan a una rapidez ligeramente más alta cuando están en forma libre que cuando están esterificando al glicerol.

La existencia de una pequeña cantidad de ácidos grasos libres en las grasas o en los aceites no tiene un efecto muy marcado en la estabilidad frente a la oxidación; sin embargo, en algunos aceites comerciales la presencia de grandes cantidades de ácidos grasos libres pueden aumentar la incorporación de trazas de metales a partir de los tanques de almacenamiento, o de otras partes de la instalación y en consecuencia incrementar la rapidez de oxidación de los lípidos.



2.3 Efecto de la Temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la rapidez de reacciones químicas fue estudiado desde 1884 (Van't Hoff) 1885 (Hood) y 1889 (Arrhenius), Bunker (1974), Labuza (1980); entre otros.

Labuza (1980) presenta algunas aplicaciones de esto; para el estudio de la pérdida de calidad en alimentos y más específicamente el efecto de la temperatura en la cinética de reacción para la predicción de la vida media de alimentos, mediante el modelo matemático de Arrhenius, que se ha venido usando tanto en el estudio de los alimentos como en fármacos y el que establece que si se conoce el factor de aceleración por la temperatura; pueden extrapolarse temperaturas menores o mayores; para predecir la vida media de un producto.

Este factor es llamado algunas veces Q_{10} y se define como:

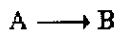
$$Q_{10} = \frac{\text{Rapidez a } T + 10}{\text{Rapidez a } T} = \frac{\text{Vida media a } T}{\text{Vida media a } T + 10}$$

Donde:

T = temperatura en °C.

Esta relación puede usarse como factor de extrapolación para conocer los límites teóricos y prácticos para usos de regulación y económicos.

En general para alimentos, la calidad puede expresarse como:



Donde:

A = calidad deseable = A_0 a $\theta = 0$

B = calidad indeseable

θ = tiempo.

Matemáticamente esta relación se expresa como:



$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^n$$

Donde:

n = orden de reacción

k = constante de rapidez de reacción.

Basicamente el logaritmo de la constante de rapidez es proporcional a la inversa de la temperatura absoluta (K):

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

Donde:

A = factor pre-exponencial (Factor de frecuencia ó de Arrhenius)

R = constante de los gases

T = temperatura en K

E_a = Energía de activación

Esta ecuación, es un método satisfactorio para expresar la influencia de la temperatura sobre la rapidez de reacción y nos dice que al graficar el ln k contra el recíproco de la temperatura absoluta, se obtiene una línea recta cuya pendiente es la energía de activación (E_a) dividida entre la constante de los gases (- E_a/R).

Al estudiar este tipo de reacciones y midiendo k a diferentes temperaturas; podemos extrapolar nuestros resultados a temperaturas de uso del producto cuya estabilidad deseamos conocer. Esto es, si se grafican diversos valores de k obtenidas a temperaturas elevadas contra el inverso de la temperatura; se obtiene una línea recta, en la que podemos obtener la constante de rapidez de reacción a la temperatura habitual del producto y predecir el tiempo de vida media, para una reacción de primer orden.

2.4 Mecanismo de Auto-oxidación:

La degradación oxidativa de grasas y aceites; es un proceso complejo; que ocurre en reacciones en cadena, originando una gran variedad de productos; principalmente,



peróxidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, por lo que son posibles varios mecanismos de reacción. (12, 13, 14, 15)

Para simplificar el mecanismo lo describiremos por etapas y se empleará una nomenclatura en forma de radicales, así pues tenemos que:

RH = ácido graso insaturado.

R° = Radical formado por la eliminación del H lábil del RH.

ROO° = Peróxido.

ROOH = hidroperóxido.

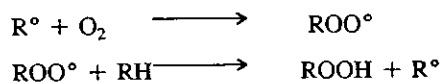
1era. Etapa. (Iniciación)

De acuerdo a investigaciones realizadas por Berg; la oxidación se inicia con la descomposición del H₂O; sobre la superficie del catalizador (Fe, Cu,); formando H₂O₂; la cual reacciona con el ácido graso insaturado. (15)



Normalmente, los radicales libres desaparecerían rápidamente, al recombinarse para dar moléculas estables como: RH, RR, H₂, H₂O, etc., pero en presencia de oxígeno molecular las posibilidades incluyen un choque entre el radical libre R° y el O₂, para formar el radical peróxido ó hidro peróxido, dependiendo del ácido graso.

Etapa 2 (Propagación)

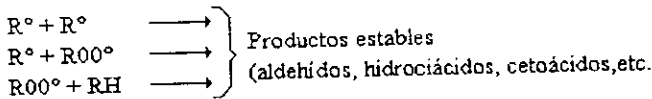




El radical peróxido reacciona con otra molécula de lípido sin activar, generando al hidroperóxido y al radical R° , a través del cual se propaga la reacción en cadena.

El radical hidroperóxido es uno de los primeros indicadores de la autooxidación de los aceites, aunque no necesariamente de la aparición de rancidez.

Etapa 3 (Terminación)



Los hidroperóxidos son relativamente inestables. a medida que aumenta su concentración en el sistema, tienden a descomponerse en una gran variedad de productos, que dependen del lugar en donde se lleve a cabo la ruptura del sustrato original. Estos compuestos pueden experimentar oxidaciones y descomposiciones posteriores, contribuyendo así a la formación de una gran cantidad de radicales libres de distinto tipo; los cuales tienden a unirse a otros para formar compuestos estables; como aldehídos, polímeros, hidroxiácidos, cetoácidos, etc. (1, 3)

2.5 Ruta de Descomposición de los Hidroperóxidos

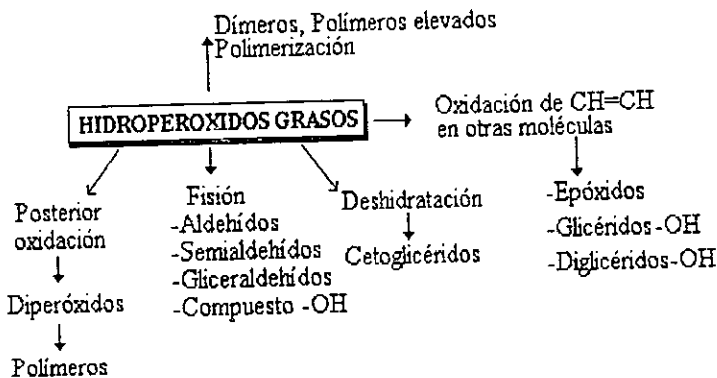


Figura No.3 (12)



2.6 Cinética de Auto-oxidación de Lípidos

La oxidación espontánea de las grasas con un contenido considerable de insaturaciones, por exposición al oxígeno atmosférico, se conoce como autooxidación o enranciamiento; es un proceso que se lleva a cabo a temperatura ambiente, condicionado por el contenido de agua y la actividad enzimática y microbiana. (4,15)

El estudio del mecanismo de la autooxidación de lípidos se basa principalmente en datos experimentales siguiendo la siguiente ecuación básica de cambio:

$$dx / dt = k [O_2] [1 - (x / n)] f'(t) \dots \dots \dots (1)$$

donde :

- k = constante de rapidez de reacción.
- x = número de moles de oxígeno consumidos por el sustrato, por mol inicial de sustrato al tiempo t .
- [O₂] = Concentración de O₂ en el sustrato.
- [1 - (x/n)] = Cantidad de sustrato sin reaccionar al tiempo t.
- n = Número de moléculas de O₂ que pueden reaccionar al tiempo t.

La función f'(t); depende del estado del catalizador y puede ser igual a t² ó t; que para el caso de una cinética de 1er. orden f'(t) = t.

La cinética determinada por medio del consumo de oxígeno o por medio del análisis del sustrato que queda sin reaccionar, muestra el primer paso de la oxidación, la cual es catalizada por metales como el cobre y hierro principalmente, ya que también puede participar el vidrio de las paredes del contenedor. La oxidación no se ve afectada por posteriores cambios químicos de los productos primarios de la oxidación; por ejemplo la descomposición de hidroperóxidos.



Cuando la presión de oxígeno se mantiene constante, la concentración de O_2 del substrato es constante y de acuerdo a la ley de Henry al integrar la ecuación (1) nos lleva a la siguiente fórmula general:

$$F(x) = k f'(t) + a \dots \dots \dots (2)$$

donde:

a = constante de integración.

En el curso del proceso $F(x)$ asume tres formas distintas, que corresponden a las tres etapas de oxidación de grasas y aceites y de las que se hablará más adelante.

i) etapa inicial de oxidación.

Al inicio de la reacción el valor de x es muy pequeño y el valor de $(1 - (x/n))$ tiende a 1. Si la $[O_2]$ se mantiene constante y $f'(t) = t$

Integrando la ecuación (1) se tiene:

$$x = k_1 t + a \dots \dots \dots (3)$$

donde a = constante de integración

ii) Etapa exponencial (Autocatalítica).

Corresponde a la etapa en la cual hay una aceleración en el consumo de oxígeno y se ha observado una relación lineal entre dx/dt y la cantidad de oxígeno consumido (x) y está representado por la siguiente ecuación:

$$dx/dt = k_2 (x + b) \dots \dots \dots (4)$$

donde:

b = constante de integración.



iii) Última etapa de oxidación.

La experiencia muestra un límite superior para la solubilización del O_2 , en el cual el O_2 es constante; pero mayor que $[O_2]_0$; la ecuación que representa esta situación es:

$$dx/dt = K (1 - x/n) f'(t) \dots \dots \dots (5)$$

donde $K = k [O_2]$.

Al integrar (5) con $f'(t) = t$; tenemos:

$$\ln (1 - x/n) = k_1 t + c \dots \dots \dots (6)$$

donde :

c = constante de integración.

Esta ecuación representa la cinética de 1er. orden y es válida hasta el final del proceso.

Wu y colaboradores al estudiar la autooxidación de ácido linolénico en monocapa observaron que la cinética de oxidación se mantuvo de 1er. orden hasta el final del proceso de oxidación. (16)

2.7 Métodos para determinar la estabilidad de grasas y aceites comestibles

La estabilidad de una grasa o aceite es generalmente definida como la vida útil de almacenamiento del producto antes de la aparición de rancidez. (14)

La rancidez oxidativa es el principal tipo de deterioro que sufren las grasas y aceites, aunque puede ocurrir simultáneamente otro tipo de descomposición y hacer el problema más complejo.

En la manufactura de las grasas y aceites comerciales; uno de los factores principales es la estabilidad del producto bajo condiciones normales de proceso y el



control de estas condiciones que aseguren que el producto estará en buen estado cuando finalmente sea consumido. El desarrollo de este tipo de información involucra el término de pruebas de almacenamiento realizadas bajo condiciones a las cuales la grasa o aceite será sujeto durante el control y procesamiento normal.

Los métodos de pruebas de estabilidad actualmente son acelerados empleando uno o más de los varios prorancidificadores (calor, aereación, etc.). Para acelerar el deterioro de la grasa o aceite y acortar el tiempo de la prueba y mediante el uso de uno o más de los métodos para determinar la rancidez; indicar el punto al cual ocurre.

Uno de los métodos más antiguos (1938) para evaluar la estabilidad a la oxidación de grasas y aceites, consiste en el calentamiento de la muestra en un horno a una temperatura constante y periódicamente hacer una evaluación organoléptica de la muestra; hasta la aparición de signos de rancidez. Este es el principio básico de las pruebas de almacenamiento en horno o mejor conocidas como Shaal oven test; las cuales se realizan a una temperatura aproximada de 63 °C. (14)

En la tabla No. 2 se muestran los métodos de Análisis de Estabilidad Oxidativa de Aceites.



Tabla No. 2
Análisis de Estabilidad Oxidativa de Aceites

Análisis	Componentes Analizados	Métodos de Análisis
Método de Oxígeno Activo (AOM)*	Peróxidos (Productos de descomposición primaria)	Análisis del valor del peróxido a intervalos de tiempo sujetas a calor y aereación.
OSI (Índice de Estabilidad de aceites)	Ácidos volátiles (Productos de reacción secundaria)	Mediciones automáticas continuas por conductancia de ácidos volátiles producidos por la oxidación acelerada del aceite.
Bomba de Oxígeno (Eckey Absorción de oxígeno) (ASTM Bomb)	Absorción de Oxígeno gaseoso (Reacción primaria)	Existen numerosas variaciones sobre las mediciones de Oxígeno captado durante la oxidación acelerada del aceite.
Prueba Rápida (Swift test) (Prueba Rápida Automática)	Ácidos Volátiles (Productos de reacción secundaria)	Mediciones dinámicas continuas por conductancia de ácidos volátiles, producidos por la oxidación acelerada del aceite.
Prueba de Schaal Oven	Peróxidos (Productos de reacción primaria)	Análisis de Valor de Peróxido sobre muestras sujetas a calor en un horno.
Prueba de Calidad	Peróxidos (Productos de reacción primaria)	La prueba se acelera elevando la temperatura a 130°C por 1-4 hrs.
GLC reactor	Productos de Oxidación volátiles (productos de reacción secundaria)	Análisis dinámica continua de volátiles producidos por el aceite sujeto a oxidación acelerada.
Análisis Térmico (DSC, DTA, TG)	Varios productos de oxidación (Productos de reacción primaria y secundarias)	Incremento del efecto total de los productos de oxidación, sobre el comportamiento térmico, medidos por DSC, DTA, TG.

(11, 13 y 14).

*El Método del Oxígeno Activo (AOM); es el que está establecido por la Norma Oficial Mexicana(NOM F-223-1985) para la determinación de la Estabilidad de Aceites comestibles.



De los métodos anteriores; podemos ver que dentro del Análisis Térmico, se encuentra el método de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), que es la técnica con la que se trabajó en las pruebas de estabilidad térmica oxidativa para muestras de aceite de maíz comestible y de la cual se hablará más ampliamente en el capítulo 4.



CAPÍTULO III

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE GRASAS Y ACEITES COMESTIBLES

3.1 Determinación de la calidad de grasas y aceites

Para determinar las cualidades de los aceites y las grasas, su estabilidad, evitar adulteraciones y comprobar la cantidad de aditivos adicionados, es necesario llevar a cabo pruebas de control de calidad como son: Pruebas físicas y químicas. Entre las que establece la Norma Oficial Mexicana (NOM F-223-1985) se tiene las siguientes:

3.2 Pruebas especificadas por la Norma Oficial Mexicana para aceites comestibles

1.- Pruebas Físicas de Aceites y Grasas.

Las pruebas físicas que se determinan a aceites y grasas, están en función de su consistencia, plasticidad, punto de fusión y los fenómenos que presentan bajo la acción de la temperatura.

a) **Punto de fusión.**- Las grasas no funden drásticamente, sino que se suavizan en un rango de temperatura, por lo que este punto de fusión no es exacto, debido a las mezclas de glicéridos, isómeros en un aceite o grasa, lo que provoca que haya varios puntos de fusión.

b) **Densidad.**- Se determina por los métodos usuales, controlando la temperatura, ya que un cambio leve en ésta, provoca cambios notorios en las muestras. La temperatura se controla a 25°C, para aceites y 40°C o 60°C en el caso de grasas de alto punto de fusión.

c) **Índice de refracción** .- Es el grado de deflexión de un rayo de luz, cuando pasa a través de un medio transparente a otro. Este índice ayuda a detectar la pureza del aceite y su identificación. Para esta determinación se usa el refractómetro de Abbe, controlando la temperatura, 25°C para aceites y 40°C ó 60°C para grasas.



d) **Punto de humo.**- El punto de humo es la temperatura a la cual el aceite o grasa produce humo azulado, debido a la presencia de triglicéridos de bajo peso molecular.

La prueba se lleva a cabo en un plato abierto, especificado por la Sociedad Americana para la Prueba de Materiales (ASTM), con el objeto de poder ser reproducida con claridad.

e) **Punto de flash.**- El punto de flash es la temperatura a la cual, la mezcla de vapores con el aceite producen un flamazo al aumentar la temperatura arriba de 250 °C.

f) **Punto de ignición .**- Es la temperatura a la cual, la mezcla de los vapores con el aire producen una ignición mantenida.

g) **Punto de turbidez.**- El punto de turbidez es aquella temperatura a la cual un aceite o grasa presentan turbidez al ser enfriado lentamente, tras haber sido calentado hasta completa disolución, en un solvente en el cual presente una solubilidad limitada. La turbidez es debida a que el aceite o grasa empieza a separarse del solvente. Cada aceite presenta un punto de turbidez en un rango de temperaturas determinado, esta determinación sirve para detectar posibles adulteraciones.

Pruebas Químicas

Estas pruebas están en función básicamente del tipo de ácidos grasos que presente el aceite o grasa según su origen, al grado de oxidación y deterioro que haya sufrido la grasa, y de la adición de antioxidantes y otros aditivos.

a) **Índice de Reichert Meissl.**- Se define como el número de mililitros de un álcali 0.1 N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles solubles en agua de una muestra de 5 gr. de aceite o grasa. Los ácidos grasos que se determinan con esta prueba son de 4 y 6 carbonos.



b) **Número de Polenske.-** Es la cantidad de ml. de álcali 0.1 N, necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles insolubles en agua, presentes en una muestra de 5 gr. de aceite o grasa.

c) **Índice de Saponificación.-** Expresa una relación del peso molecular promedio de los ácidos grasos de una grasa o aceite. Varía en sentido inverso al peso molecular promedio; es decir a bajo peso molecular promedio, alto índice de saponificación y viceversa.

d) **Índice de Hehner.-** Este índice mide la cantidad de ácidos grasos que son insolubles en agua. Algunas grasas con Reichert - Meissl alto tienen Hehner bajo, pero como la mayoría de los ácidos grasos presentes en grasas naturales son insolubles en agua, tienen un Hehner alto.

e) **Índice de Yodo.-** Es el número de gramos de yodo o compuestos yodados absorbidos por 100gr. de muestra. Es una medida cuantitativa de las insaturaciones presentes en el aceite o grasa.

Las dobles ligaduras presentes en el ácido graso insaturado reaccionan con el yodo o compuestos yodados aún cuando estén unidos al glicerol o formando un glicérido.

f) **Índice de acidez.-** Este índice es el número de miligramos de KOH 0.1 N requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un gramo de muestra, dado que los triglicéridos al hidrolizarse producen ácidos grasos libres que producen cierta acidez valorable.



g) **Grado de oxidación o Índice de peróxido.**- Es una medida de la rancidez oxidativa que presenta la grasa o aceite, producida por productos como aldehidos, cetonas, peróxidos y otros compuestos que liberan yodo del KI, dando un valor conocido como Índice de Peróxido.

h) **Antioxidantes y Aditivos.**- Para controlar la presencia de estos productos se hace necesario el uso de pruebas específicas para su identificación y cuantificación en la grasa o aceite.

3.3 Métodos para medir el grado de oxidación

Dado que la descomposición por oxidación de grasas y aceites comestibles tiene gran importancia desde el punto de vista de aceptabilidad y de la calidad nutritiva de los productos alimenticios, se han ideado muchos métodos para valorar la extensión de la oxidación. Sin embargo, ninguna prueba individual puede medir todas las reacciones de oxidación de una vez; tampoco existe ninguna prueba que pueda utilizarse igualmente en todas las etapas de proceso de oxidación, porque en la oxidación de los productos grasos, se forman muchos compuestos que pueden interferir con las sustancias que van a ser analizadas. Esto se ha simplificado porque, por Norma Oficial solamente unos pocos análisis se han adoptado como rutina para el control de calidad de grasas y aceites comestibles.

La tabla No.3 muestra los métodos de análisis empleados para medir la extensión de la oxidación en grasas y aceites.

Tabla No. 3

Método para Medir el Grado de Oxidación de Grasas y Aceites Comestibles

Análisis:	Compuestos oxidados analizados	Método de análisis
Métodos Químicos:		
Valor de Peróxido*	Peróxidos (Productos de reacción primaria)	-Titulación yodométrica de peróxidos -Tiocianato -Complejo yodo-almidón -Prueba con iones férricos -Método colorimétrico
Prueba de ácido Tiobarbitúrico (TBA)	Malonaldehído (Producto de reacción secundaria)	Condensación de malonaldehído con ácido tiobarbitúrico, por determinación espectrofotométrica a 452 y 530 nm. (Coloración roja)
Prueba de Kreis	Epoxialdehidos, acetales y malonaldehído (productos de reacción secundaria)	Reacción de adición de aldehidos con fluoro glucinol, mediante determinaciones espectrofotométrica a 540 nm.
Valor de carbonilo	Aldehidos, producidos por descomposición de peróxidos (productos de reacción secundaria)	Reacción de adición de hidrazonas (productos de aldehidos y cetonas) con 2, 4 dinitrofenilhidrazina. Mediante determinación espectrofotométrica a 480 nm.
Determinación de Oxirano.	α -epóxidos (Productos de reacción primaria)	Reacción de adición de α -epóxidos con haluros de hidrógeno, por titulación o espectroscopia infraroja.
Métodos Físicos:		
Dienos conjugados	(dienos y trienos conjugados) productos varios de oxidación (productos de reacción primaria y secundaria)	Análisis de varios compuestos (dienos y trienos conjugados) por método espectrofotométrico UV y visible a 234 y 268 nm.
Fluorescencia	Compuestos carbonílicos mayormente malonaldehído y cetonas (Productos de reacción secundaria).	Reacción de adición de los compuestos carbonílicos con compuestos celulares que tienen grupos amino libres, por determinación de compuestos fluorescentes (base conjugada de Schiff).
Análisis Infrarojo	Varios productos de oxidación (productos de reacción primaria y secundaria)	Análisis de varios compuestos (hidroperoxidos, oxiranos, aldehidos y cetonas, etc) mediante espectrofotometría IR.
Polarografía	Peróxidos, éteres e hidrocarburos (productos de reacción primaria y secundaria)	Se emplean electrodos de mercurio que son usados directamente para la reducción de cada especie.
Métodos Cromatograficos (Líquida, Capa fina y exclusión gaseosa)	Compuestos volátiles producidos por la descomposición de peroxidos (productos de reacción secundaria)	Análisis de decadienales, hexanal y pentanal, tambien volátiles totales por GLC, reforzada con métodos sensoriales e infrarojos.
Refractometría	Varios productos de oxidación (productos de reacción primaria y secundaria)	Cambios en el índice de refracción son observados y atribuidos al incremento de productos de oxidación.
Sensoriales	Varios productos de oxidación volátiles (productos de reacción primaria y secundaria)	Evaluación de aromas y sabores de las sustancias oxidadas por un panel de catadores entrenados que utilizan un sistema de puntuación especial del aroma.
Análisis Térmicos	Varios productos de oxidación (Productos de reacción primaria y secundaria)	Se mide el efecto a grosso modo del incremento de los productos de oxidación, sobre el comportamiento termico de las grasas y aceites por TG, DSC y DTA.

* De todos los métodos el de valor del peróxido es el más comunmente empleado y dado que existe numerosos métodos para determinarlo, se debe indicar cuando se da un valor de peróxido de un aceite o grasa el método empleado en la determinación. (12)



CAPÍTULO IV

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Introducción

La estabilidad oxidativa, es un importante parámetro en el control de la calidad, en la manufactura de diferentes tipos de materias comerciales incluyendo a las grasas y aceites comestibles. Por esta razón numerosos métodos se han venido empleando para la evaluación del rango de estabilidad de estas muestras grasas; la mayoría de los cuales están basados en la aceleración de las condiciones normales de los procesos de oxidación de las muestras; comúnmente se usa una temperatura elevada.

Dado que la degradación química de grasas y aceites es muy compleja y los métodos fisicoquímicos y sensoriales, sólo detectan una parte de esta descomposición; se prueba la técnica del ANÁLISIS TÉRMICO; el cual está definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTA International Confederation for Thermal Analysis); como "El conjunto de técnicas que determinan cambios físicos o químicos de un material en función de la temperatura, bajo un programa controlado de temperatura".(21)

Estos cambios (peso, calor específico, tamaño de muestra) son medidos por un transductor, el cual los convierte en señales eléctricas que pueden ser graficadas.

Esta técnica fue probada en sus inicios en polímeros; pero en años recientes ha tenido gran auge en diferentes áreas, como metalurgia, medicina, alimentos, etc.

En el campo de los aceites y grasas comestibles son usadas dos técnicas de análisis térmico:

- a) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC Differential Scanning Calorimetry)



b) Análisis Termogravimétrico (TGA Thermogravimetric Analysis).

La determinación de los calores de reacción química, de los calores de transformación de fase, de los calores de disolución y de la capacidad calorífica, constituyen el centro de atención de la DSC y del TGA; la primera es usada para medir el flujo de calor hacia o desde la muestra, asociado a un cambio de temperatura controlado, el TGA mide el cambio de masa y sirve de apoyo para interpretar los resultados observados en la DSC, ya que una pérdida de masa generalmente está asociada a una evaporación o descomposición, en tanto un peso constante está asociado a una fusión. (7)

Antecedentes

Han sido pocos los artículos publicados sobre la aplicación de los métodos termoanalíticos para la evaluación de la estabilidad oxidativa de grasas y aceites comestibles. C.K. Cross fue uno de los pioneros en el estudio de estabilidad de aceites por DSC (1969), el trabajó con muestras iguales de grasas comerciales, los resultados obtenidos fueron muy buenos ya que, por ejemplo con: la prueba del AOM se requería de 14 días; por el método DSC él la realiza en menos de 4 hrs, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.974 con el AOM.(30)

R.L. Hassel (1976) realizó estudios con tres técnicas de análisis térmico: calorimetría diferencial a presión (PDC Pressure Differential Calorimetry), análisis termogravimétrico estático (TGA thermogravimetric analysis) y TGA dinámico; con muestras de aceites vegetales; obteniendo tiempos mucho menores en la determinación de pruebas de estabilidad (22 24 min.), respecto a las pruebas realizadas por AOM (5 hrs.). El coeficiente de correlación entre PDC y AOM fue del orden de 0.95.(31)

I. Buzás y E. Kurucz (1979) trabajaron sobre muestras de aceites fresco, almacenado y viejo con las técnicas de TGA, DTG y DTA, empleando programas estáticos (a temperatura constante) y dinámicos (con variación de temperatura), obteniendo una buena reproducibilidad en las determinaciones, por lo que recomendaron



este método como adecuado para el control de la calidad de aceites comestibles en la industria. (33)

A. Raemy, I. Froelicher y J. Loeliger; estudiaron la oxidación de lípidos por DSC isotérmico, mostrando la influencia de la temperatura, el papel de las insaturaciones y antioxidantes en el comportamiento térmico de diferentes muestras grasas. Concluyeron que la técnica es conveniente en el estudio de lípidos; primero, es más recomendable su estudio bajo condiciones de flujo de oxígeno que bajo presión de oxígeno y segundo, el rango de temperatura de interés para estos experimentos por debajo de su temperatura de ignición, permite obtener sus promedios de temperaturas de autooxidación. (29)

Kowalski B. (1989), determinó la estabilidad oxidativa de aceites vegetales por PDSC isotérmico. (Pressure Differential Scanning Calorimetry), observando que la estabilidad de los aceites vegetales estudiados depende de la temperatura. Las exotermas de oxidación obtenidas, permitieron el cálculo de parámetros cinéticos (Energía de activación y factor preexponencial). (16)

En 1991 en estudios realizados sobre la descomposición térmica-oxidativa en aceites comestibles y grasas por DSC, Kowalski determina su estabilidad y comprueba que efectivamente la resistencia de un aceite o grasa a ser oxidado, depende de su composición en ácidos grasos. (28)

4.1 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, según la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTA); se define como “la técnica que mide la diferencia de calor que se le introduce a una muestra con respecto a una referencia (térmicamente inerte en el intervalo de interés) en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante”. (21)



La principal dificultad para hacer mediciones de calor, es que éste no se puede contener; no existe un aislante perfecto, por lo que existen pérdidas continuas de calor durante el tiempo que se lleva a cabo el experimento.

Por esta razón se han diseñado infinidad de calorímetros modernos, los que se dividen en dos clases: **los isotérmicos e isoperibólicos** (alrededores iguales) y los **adiabáticos**.

El calorímetro diferencial de barrido DSC Sistema 2000 Marca Thermal Instruments, (utilizado en nuestro estudio); es un calorímetro adiabático, en el que el intercambio de calor entre el calorímetro y sus alrededores se mantiene cerca de cero, haciendo la diferencia de temperatura muy pequeña y la resistencia térmica muy grande. (35,36,37 y 38)

En la figura No. 4 se muestra el esquema de la celda DSC DuPont 910, empleada en nuestro estudio.

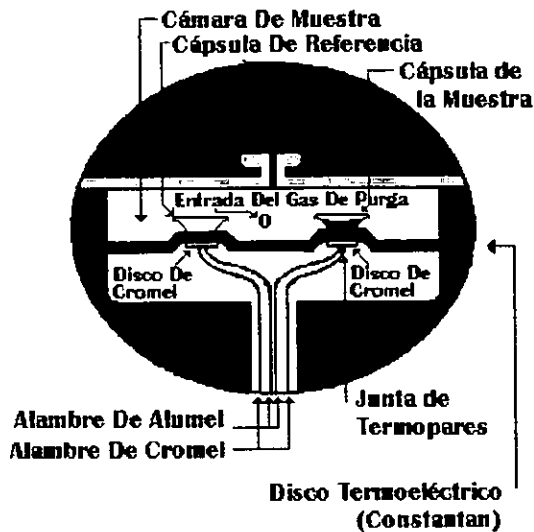


Figura No. 4



En la celda del calorímetro, el calor es transferido a través del disco de constantan, que hace que el flujo de calor sea homogéneo para la muestra y la referencia; este flujo es medido por un área formada por los termopares que miden directamente la temperatura de la muestra. Los termopares están unidos al disco de constantan y a sellos de cromel- alumel, los cuales cubren el lado interior de los cuadrantes.

La temperatura del medio ambiente de la muestra es controlada por un alimentador trasero y un programador de control de temperatura con su propio sistema de termopar, localizado en el bloque de calentamiento de plata.

Esto permite que la temperatura de la muestra se mantenga constante, se eleve o disminuya dependiendo de la rapidez empleada, previamente programada.

El gas que se introduce es admitido a la cámara de la muestra a través de un orificio en medio del bloque de calentamiento entre los dos cuadrantes. El gas es precalentado por circulación a través del bloque antes de entrar a la cámara de la muestra. (8)

4.2 Información típica obtenida por DSC

Un análisis por DSC proporciona mucha información acerca de la muestra en estudio en forma de curvas (picos) térmicas.

Una curva típica de DSC se ilustra en la figura No. 5 y en ésta se observan las transiciones que pueden registrarse en el estudio de una muestra.

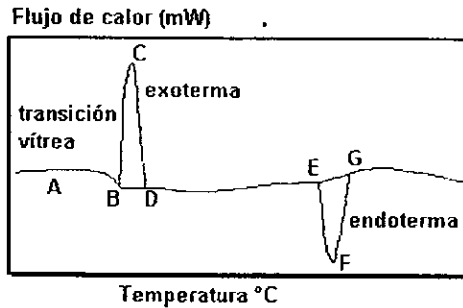


Figura No.5

I. Transición endotérmica

Una transición endotérmica se presenta cuando la temperatura de la muestra es inferior a la del material de referencia debido a cambios físicos o químicos. En la figura número 5 se encuentra representada por la curva EFG. Los procesos de fusión, sublimación y desolvatación son transiciones endotérmicas, ya que absorben calor.

II. Transición exotérmica.

Una transición exotérmica se presenta cuando la temperatura de la muestra es mayor a la del material de referencia, debido a cambios físicos o químicos. En la figura No. 5 esta transición se representa por la curva BCD. La cristalización y la oxidación son transiciones exotérmicas pues liberan calor.

III. Entalpía de fusión.

La transición endotérmica resultante del pico EFG de la figura No. 5 representa la fusión de una muestra. La temperatura de inicio corresponde a la temperatura inicial de transición y es usualmente considerado el punto de fusión de la muestra (punto E en la figura).



IV. Cambio de entalpía total.

Un cambio de entalpía total está representado en la misma figura por el área bajo la curva definida por BCD-DB y EFG-EG (en el caso de una fusión). Como el área bajo el pico o curva es proporcional al calor involucrado en el cambio, la técnica es usada para determinaciones cuantitativas del calor de reacción.

4.3 Factores que afectan las curvas DSC

Si las curvas de DSC son usadas para determinaciones cualitativas, la forma, posición y número de picos endotérmicos y exotérmicos son importantes. Por un simple cambio de condiciones (rapidez de calentamiento, atmósfera en la celda, posición de la referencia dentro de la celda) pueden cambiar el número de picos en las determinaciones.

Para estudios cuantitativos el área bajo la curva es de gran interés, el efecto de los parámetros experimentales sobre ésta puede conocerse si se obtienen datos exactos y reproducibles.

Cuando el DSC es usado para mediciones de cambios específicos, las desviaciones en la línea base son importantes y pueden ser afectadas por el tamaño de la partícula de la muestra, diluyente, simetría del sistema, etc.

Las curvas de DSC dependen de dos categorías de variables:

- 1) Factores instrumentales y
- 2) características de la muestra.

Factores instrumentales:

- a) Atmósfera de la celda (horno)



- b) Tamaño y forma de la celda
- c) Disco termoeléctrico como material de transmisión de calor a la muestra.
- d) Geometría del panel de muestra
- e) Termopares
- f) Rapidez de calentamiento
- g) Rapidez y respuesta de registro instrumental
- h) Localización de los termopares en la muestra

Características de la muestra

- a) Tamaño de partícula
- b) Conductividad térmica
- c) Capacidad calorífica
- d) Densidad de empaquetamiento
- e) Cantidad de muestra
- f) Efecto del disolvente
- g) Grado de cristalinidad

De todos los factores anteriores, sólo algunos producen efectos marcados en las curvas de DSC y se explicarán con más detalle a continuación.

a) Rapidez de calentamiento

En general, un incremento en la rapidez de calentamiento, incrementa el área del pico de la curva de DSC o DTA como puede observarse en la siguiente figura:

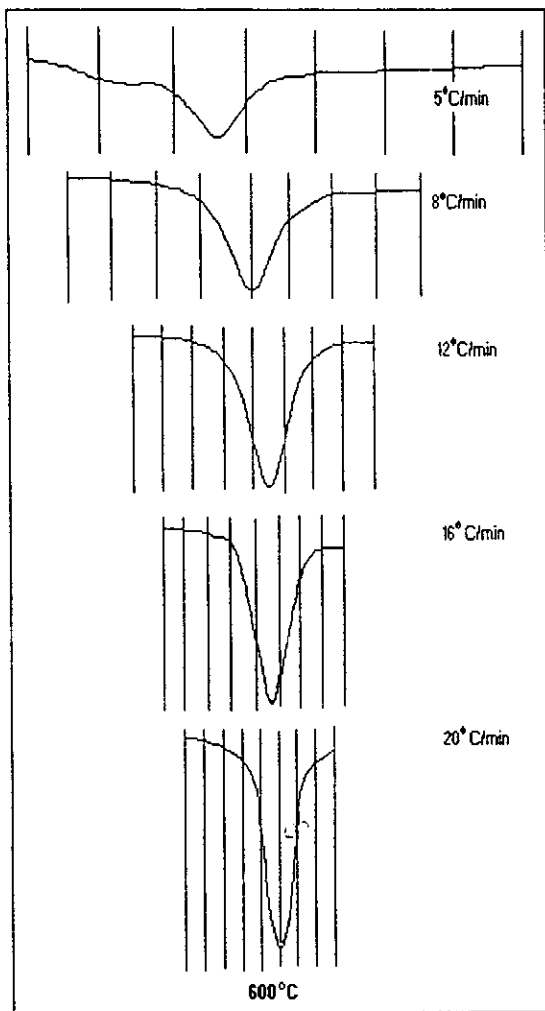


Figura 6
Efecto de la rapidez de calentamiento

A muy baja rapidez de calentamiento, el área del pico es muy pequeña y aumenta al elevarse la rapidez de calentamiento.



Kissinger en su ecuación: $d \log \beta/T^2/d(1/T) = -E/R$

donde:

β = rapidez de calentamiento

T = temperatura mínima del pico

E = energía de activación

R = constante de la ley de los gases

Propone que la T depende de la velocidad de calentamiento; también se puede obtener una mayor resolución del pico al elevarse la rapidez de calentamiento, o aumentar la amplitud del pico, como puede observarse en la siguiente figura:

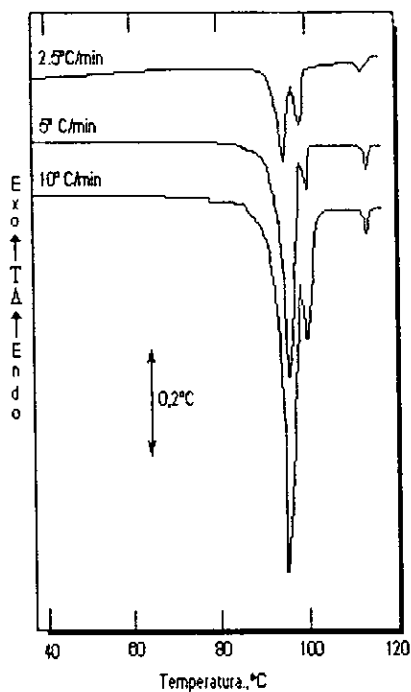


Figura 7.

Efecto de la rapidez de calentamiento en la amplitud del pico



Pero debe tenerse un cuidado especial al elegir una rapidez de calentamiento en los estudios de DSC, pues no siempre la mayor es la que proporciona la información correcta del material estudiado; por lo que debe elegirse aquella en la que la temperatura de transición sea la correcta para el material estudiado.

Atmósfera de la celda

La atmósfera, es un gas que fluye y se distribuye en las celdas, generalmente se emplean dos tipos de atmósferas gaseosas:

- 1) Atmósfera gaseosa estática; esto es, que se encuentra encerrada en el sistema.
- 2) Atmósfera gaseosa dinámica; es aquella en la que el gas fluye a través del horno y se distribuye tanto en la muestra como en el material de referencia. Bajo condiciones controladas, las atmósferas dinámicas son más fáciles de mantener y reproducir.

Como puede observarse en la siguiente figura, con atmósferas de gas dinámico (flujo de O_2) la temperatura máxima del pico se presenta a temperaturas más bajas, que en atmósferas estáticas (flujo de CO_2). La forma de las curvas son similares en ambas atmósferas.

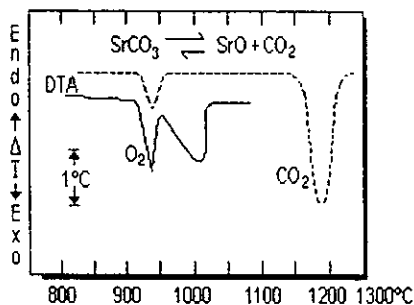


Figura 8
Curva del efecto de la atmósfera de la celda



c) Contenedores de muestra o panel de muestra.

La transferencia de calor, desde la fuente a la muestra y la rapidez de generación o absorción de calor por el panel de muestra, juega un papel muy importante en estudios de DSC. Pero en general el efecto sobre las curvas de DSC depende de la conductividad térmica del panel de muestra.

Un panel de muestra fabricado con material de baja conductividad térmica tendrá mejor resolución en el pico para reacciones endotérmicas; para reacciones exotérmicas, no tiene los mismos resultados. En la actualidad, sin embargo, el metal de los paneles de muestra es de una alta conductividad térmica, porque son de más fácil fabricación y más durables.

El panel de muestra empleado en nuestro estudio está fabricado de aluminio, el cual es de una alta conductividad térmica.

Características de la muestra.

a) Cantidad de muestra.

De acuerdo a varias teorías sobre DSC, el área bajo la curva del pico es proporcional al calor de reacción o transición (ΔH), y por lo tanto a la masa de muestra reactiva.

En general, el área del pico es inversamente proporcional a la conductividad térmica k , directamente proporcional a la densidad θ y al calor de reacción ΔH e independiente del calor específico.

Esta relación puede expresarse como:



$$A = \frac{Gm\Delta H}{k}$$

Donde:

A = Área del pico ($\Delta T \times$ tiempo)

G = factor de calibración

m = masa de la muestra

ΔH = calor de reacción

k = conductividad térmica

Langer y Kerr estudiaron el efecto de la cantidad de masa y encontraron que un incremento en ésta, causa un incremento de la temperatura inicial del pico, como puede observarse en la siguiente figura:

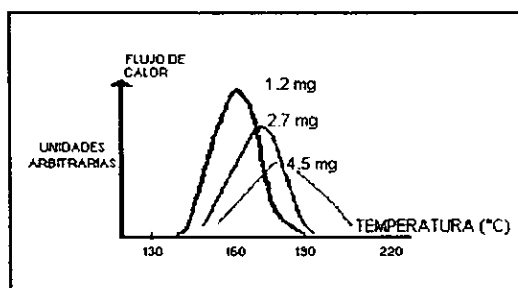


Figura 9

Figura del efecto de la cantidad de muestra



CAPÍTULO V MÉTODOS Y MATERIALES

5.1 Metodología

Todos los métodos cinéticos usados en DSC se basan en la ley general de rapidez de reacción :

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \dots \textcircled{1}$$

En donde:

c = fracción de muestra convertida al tiempo t.

k = constante de rapidez de reacción.

n = orden de reacción.

t = tiempo en min. (22,34)

El programa empleado en la determinación de los parámetros cinéticos para las muestra(s) del aceite estudiado, (DSC Thermal Stability Kinetics Data Analysis Program, Versión 4.0). opera de acuerdo al método ASTM E-698 Standard Test: "Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials". Basado en el comportamiento de los materiales, que al ser calentados bajo un programa controlado de temperatura presentan una reacción exotérmica de descomposición. La rapidez de reacción esta representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dc}{dt} = f(c) \left[A e^{\left(\frac{-E}{RT} \right)} \right] \dots \textcircled{2}$$

Donde:

c = fracción que ha reaccionado.

t = tiempo

f(c) = función de c

A = factor de frecuencia o factor pre-exponencial (min⁻¹)



E = energía de activación (J/mol).

R = constante de los gases (8.314 J/mol K ó 1.987 cal/molK).

T = temperatura absoluta.

Si asumimos que la rapidez de calentamiento es lineal tenemos:

$$T = \beta t + a$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \dots \textcircled{3}$$

Donde:

β = rapidez de calentamiento

a = constante de integración.

Sustituyendo 3 en 2; se tiene:

$$\beta \frac{dc}{dt} = k_0 \left[A e \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \dots \textcircled{4}$$

La resolución de esta ecuación diferencial nos lleva a las ecuaciones para la obtención de la energía de activación (E) y el factor pre-exponencial (A), respectivamente:

$$E \cong 2.19 R \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \dots \textcircled{5}$$

$$Z = \frac{\beta E e^{E/RT}}{RT^2} \dots \textcircled{6}$$

La energía de activación así obtenida es una aproximación, dado que se calcula de la pendiente de la gráfica $\log \beta$ vs $1/T$, que puede observarse en la sección de resultados (gráfica No.1.Anexo 1).



La constante de rapidez se obtiene mediante la ecuación de Arrhenius, para cada temperatura de interés.

$$k = Z e^{-E/RT} \dots (7)$$

A partir de la obtención de la constante de rapidez, se calcula la vida media, también para cada temperatura de interés, considerando una reacción de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k(T)} = \frac{0.693}{k} \dots (8)$$

(8,24).

5.2 Material y Equipo.

Para el estudio de la estabilidad térmica oxidativa, se emplearon muestras de aceite vegetal comestible (de maíz) comerciales.

Las primeras pruebas se realizaron con aceite de maíz marca libre (muestra A); pero esta marca no tenía en su etiqueta el dato de la fecha de elaboración, con la que corroboraríamos nuestros resultados de fecha de caducidad, y aunque se le solicitó al fabricante, nunca obtuvimos respuesta.

Se decidió cambiar de marca y los posteriores análisis se realizaron con:

Aceite de maíz (muestra B)

Lote: 7104

Fecha de elaboración: 14 de abril del 97.

fecha de caducidad: 14 de octubre del 97.



Equipo:

- 1.- Calorímetro Diferencial de Barrido de DSC Sistema 2000. Marca Thermal Instruments.
- 2.- Celda DSC 910 Du Pont.
- 3.- Paneles de aluminio abiertos.
- 4.- Balanza analítica Mettler Toledo AG245.

5.3 Procedimiento Experimental

- 1.- Fijar las condiciones instrumentales y el rango de temperatura de interés para el material que va a ser analizado. (24)

Condiciones de trabajo

Tamaño de muestra: 2-3 mg.

Temperatura de barrido: ambiente-300 °C

Rapidez de calentamiento: (1, 1.3 y 1.5) °C/min

Atmósfera: Flujo de oxígeno 60 ml/min

Paneles: de aluminio, abiertos.

En nuestro caso se eligió un rango desde la temperatura ambiente hasta 300°C, dado que la substancia que se analizará (aceite vegetal comestible) es muy sensible a la temperatura. Y los cambios que deseamos observar (curva de oxidación), esperamos que se presenten en este intervalo de temperatura.



2.- Calibrar el equipo DSC

Para poder analizar los datos cinéticos de la muestra objeto de estudio; debe de calibrarse el módulo de DSC (o celda de DSC); con el fin de obtener una tabla de calibración que fungirá a manera de curva-patrón en la que podrán intercalarse los resultados de la muestra para poder ser interpretados (ver tabla de calibración en resultados).

La calibración se realiza con un material de alta pureza, térmicamente inerte en el rango de temperatura de interés para la sustancia en estudio y un ΔH_f conocido. Para este procedimiento existen una serie de sustancias orgánicas e inorgánicas que pueden ser empleadas como: estaño, zinc, indio, galio, plomo, benceno, naftaleno, etc.

En nuestra calibración usamos al indio a diferentes rapidezces de calentamiento (las mismas a las que se correrá la muestra), y en las mismas condiciones experimentales (tipo de atmósfera, panel, etc.).

Para cada rapidez de calentamiento se obtiene una constante de calibración (K); que se obtiene integrando el área bajo la curva obtenida en la fusión del calibrante mediante la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{fusión}} \cdot M_c}{A_c} \left(\frac{\text{mcal}}{\text{unidad de área}} \right)$$

Donde:

ΔH = entalpia de fusión del calibrante (Indio) en mcal/mg.

M_c = masa del calibrante en mg.

A_c = área del pico (curva) del calibrante (8,24,35,36,37 y 38)



- 3.- Pesar la muestra en un panel abierto, limpio y previamente tarado.
- 4.- Colocar el panel con la muestra en la celda DSC en un cuadrante del disco de constantan y en el cuadrante de atrás el panel de referencia (vacío y abierto).
- 5.- Equilibrar la temperatura de la muestra a la temperatura de inicio (en nuestro caso es la temperatura ambiente), e iniciar el calentamiento a la rapidez seleccionada $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta obtener la exoterma requerida.
- 6.- Repetir los pasos 3, 4, y 5 para diferentes rapidezces de calentamiento (1.3 y $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y empleando nuevas muestras en cada corrida.
- 7.- Por cada rapidez de calentamiento se obtiene una temperatura (máxima) del pico; la cual se calcula usando una tabla de conversión de $\text{mv}/\text{temperatura}$ para los termopares de Cromel-alumel, de acuerdo al manual de operación (DSC Thermal Stability Kinetics Data Analysis Program, versión 4.0).
- 8.- Efectuar el análisis de las exotermas obtenidas. (la temperatura inicial y final se obtienen de la intersección que se forma al trazar dos tangentes al comienzo y al final del pico).
- 9.- El cálculo de los parámetros cinéticos: energía de activación (E), factor pre-exponencial, (A), lo realiza el programa de acuerdo a las ecuaciones 5, 6, 7 y 8 mostradas en la metodología.



CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados que a continuación se presentan, son sólo unos de los muchos que se generaron en la búsqueda de las condiciones idóneas para obtener los parámetros cinéticos que pudieran utilizarse en el cálculo de la fecha de caducidad para el aceite comestible de maíz.

En el anexo 2 se presentan otros de los resultados generados con el objeto de compararlos y el porqué se decidió que los presentados son los que arrojaron mejores resultados.

Como se mencionó anteriormente, los resultados son generados por un programa de análisis de datos cinéticos (DSC thermal stability kinetics data analysis program) version 4 , al que se le introducen los datos del material a analizar, velocidad de calentamiento y el rango de temperatura a la que se desea que realice la determinación.

El programa opera de acuerdo con el método ASTM E-698 "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials" (22).

Para confiar en los resultados obtenidos, primero debe calibrarse la celda DSC a las mismas condiciones experimentales a las que se trabajará con la muestra.

A continuación se presenta la tabla de calibración DCS del indio con la que se analizaron las muestras de aceite comestible.



TABLA DE CALIBRACION DSC

Estándar: INDIO

Temperatura estándar de Pendiente: 156.61

Comentario: PANEL ALUMINIO ABIERTO CON ATM. OXIGENO

Vel. de Calentamiento (°C/min)	Inicio de Pendiente (mW/°C)	Temperatura de Pendiente (°C)	Constante de la Celda
1.00	-8.13	154.42	1.002
1.30	-8.04	154.26	1.001
1.50	-7.92	154.18	1.022

Tabla No.4

Para el análisis cinético, el programa permite seleccionar el número de curvas que se desean graficar, las regiones de la(s) curva(s) a graficar, la transición a analizar, los límites de la transición y si la señal de flujo de calor es graficada contra el tiempo (DSC estático) o contra la temperatura (DSC dinámico). (8)

Una vez calibrado el módulo DSC, se procede al análisis de la muestra, el cual arrojó los siguientes resultados:

Las gráficas 2,3 y 4 del anexo 1 son el resultado de las corridas realizadas a distintas rapideces de calentamiento. Las temperaturas de inicio y final de reacción se obtienen al trazar dos tangentes, al comienzo y al final del pico.

La tabla No. 5 muestra el resumen de los datos obtenidos del análisis de las gráficas (2,3 y 4 del anexo 1), empleados para el cálculo de los parámetros cinéticos.



RESUMEN DE DATOS

Muestra: ACEITE DE MAIZ (muestra B) A $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Comentario: $\beta = 1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Panel Abierto. ATM. = OXÍGENO

Peso de la muestra (mg)	Calentamiento Real $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Inicio de la Reacción $^{\circ}\text{C}$	Final de la Reacción $^{\circ}\text{C}$	Calor de Reacción (J/g)
2.60	1.05	131.7	247.8	2650.8
1.58	1.37	131.7	247.8	3134.2
1.59	1.58	136.2	247.8	3001.1

Tabla No.5

A cada rapidez de calentamiento le corresponde una temperatura máxima del pico; la que se calcula usando una tabla de conversión de mv/temperatura, para los termopares cromel-alumel, de acuerdo al manual de operación del programa cinética de estabilidad, versión 4.

Al graficar el inverso de dichas temperaturas contra el log de la rapidez de calentamiento (gráfica No. 1 del anexo 1) se obtiene una línea recta; y si los resultados generados se alinean sobre esta recta puede tenerse confianza en éstos; dado que la linealidad de la gráfica verifica la validez del modelo cinético utilizado.

De esta gráfica se calcula la energía de activación (E), mediante la ecuación No. 5 mostrada en la metodología.

A partir de la obtención de la energía de activación, se calcula el factor preexponencial de Arrhenius (A), mediante la ecuación 6 de la metodología.

Una vez obtenidos la energía de activación y el factor preexponencial; la constante de rapidez de reacción y la vida media se calculan mediante las ecuaciones 7 y 8 de la metodología para cada temperatura de interés.

La tabla No. 6 muestra todos estos valores para un intervalo de temperatura de $(15 - 250)^{\circ}\text{C}$.



CONSTANTE DE VELOCIDAD Y VIDA MEDIA VS. TEMPERATURA

Energía de activación: 76.9 KJ/mol

Log (factor preexponencial): 8.081 1/min

Temperatura donde $t_{1/2} = 127.9^{\circ}\text{C}$

Calor de Reacción: 2910.9 J/g

TEMP. °C	TEMP. K	1000/TEMP. (1/K)	CTE. RAPIDEZ (1/min)	t ½ (min)
15.0	288.1	3.470	1.371E-6	505700.
16.0	289.1	3.458	1.532E-6	452600.
17.0	290.1	3.446	1.710E-6	405300.
18.0	291.1	3.435	1.908E-6	363300.
19.0	292.1	3.423	2.127E-6	325800.
20.0	293.1	3.411	2.370E-6	292500.
21.0	294.1	3.400	2.639E-6	262700.
22.0	295.1	3.388	2.933E-6	236100.
23.0	296.1	3.377	3.263E-6	212400.
24.0	297.1	3.365	3.625E-6	191200.
25.0	298.1	3.354	4.024E-6	172300.
26.0	299.1	3.343	4.463E-6	155300.
27.0	300.1	3.332	4.948E-6	140100.
28.0	301.1	3.321	5.481E-6	126500.
29.0	302.1	3.310	6.068E-6	114200.
30.0	303.1	3.299	6.713E-6	103300.
31.0	304.1	3.288	7.421E-6	93400.
32.0	305.1	3.277	8.199E-6	84540.
33.0	306.1	3.266	9.053E-6	76570.
34.0	307.1	3.256	9.988E-6	69390.
35.0	308.1	3.245	1.101E-5	62930.
36.0	309.1	3.235	1.214E-5	57110.
37.0	310.1	3.224	1.337E-5	51860.
38.0	311.1	3.214	1.471E-5	47110.
39.0	312.1	3.204	1.618E-5	42830.
40.0	313.1	3.193	1.779E-5	38970.
41.0	314.1	3.183	1.954E-5	35470.
42.0	315.1	3.173	2.146E-5	32300.
43.0	316.1	3.163	2.354E-5	29440.
44.0	317.1	3.153	2.582E-5	26840.
45.0	318.1	3.143	2.830E-5	24490.
46.0	319.1	3.133	3.100E-5	22360.
47.0	320.1	3.124	3.394E-5	20420.
48.0	321.1	3.114	3.713E-5	18670.
49.0	322.1	3.104	4.061E-5	17070.
50.0	323.1	3.095	4.438E-5	15620.

Tabla No. 6



Por cuestión de comodidad, sólo se presenta un fragmento de estos resultados; pues en este se encuentra el rango de temperatura de interés para poder realizar el cálculo de la fecha de caducidad para la muestra de aceite estudiado.

Una vez obtenidos todos los parámetros cinéticos (E , A , k , $t_{1/2}$ y el calor de reacción, Q) se procede al cálculo de la fecha de caducidad obtenido por DSC ; este dato se compara con el que reporta el fabricante en la etiqueta del producto y se calcula un porcentaje de error entre el dato obtenido y el reportado por el fabricante.

En la tabla No. 7 se muestra el resumen de estos datos:

PRODUCTO:	ACEITE PURO DE MAIZ (Muestra B)
FECHA DE ELABORACION	14 DE ABRIL DE 1997
FECHA DE CADUCIDAD:	14 DE OCTUBRE DE 1997
TIEMPO DE VIDA DE ANAQUEL:	6 MESES
150% A 21°C por DSC	6.08 MESES
% DE ERROR	1.37

Tabla 7

Además de la obtención del dato de la fecha de caducidad, pueden analizarse otros aspectos de la muestra.

En la gráfica 5 del anexo 1, puede observarse el efecto de la rapidez de calentamiento (1, 1.3 y 1.5) °C/min en la resolución de la curva.

En las gráficas 6 y 7 del anexo 1, se observa el efecto de la temperatura en la constante de rapidez de reacción y la vida media respectivamente. En éstas se observa claramente que guardan una relación inversa respecto a la temperatura, mientras la constante de rapidez aumenta, la vida media disminuye a medida que se incrementa la temperatura.



Análisis de Resultados

Para poder aplicar la técnica de DSC a muestras de aceite comestible y obtener resultados confiables, se tuvo que investigar si se tenían antecedentes de estudios realizados con esta técnica en este tipo de muestras, encontrándose que aunque pocos (29, 30, 31, 33, 39, 40) la viabilidad de obtener buenos resultados sí era posible.

Con base a estos antecedentes, se decidió realizar los experimentos con un aceite que proviniera de un solo tipo de semilla de entre los más comunes en el mercado: maíz, girasol, cártamo, y no con un aceite producto de la mezcla de varias semillas; dado que la sensibilidad de la técnica registra hasta el mínimo componente siempre y cuando sea inestable en el rango de temperatura estudiado. (7).

Los experimentos se empezaron a correr con una rapidez de calentamiento del orden de 20, 30, y 40 °C/min, basándonos en el argumento de que a mayor rapidez de calentamiento, la reacción de descomposición sería más rápida. Los resultados obtenidos no fueron convincentes, desechándose dicha hipótesis para el tipo de sustancia estudiado.

Los resultados que aparecen en el anexo 2, fueron obtenidos a una rapidez de calentamiento de 5, 5.7 y 6 °C/min. con éstas a diferencia de las primeras ya se observan grandes avances respecto a las curvas exotérmicas, las cuales son más definidas lo que facilita el cálculo de los parámetros cinéticos. Nuestra sorpresa fue que se obtenía una energía de activación de 0.0 KJ/mol, una temperatura de vida media a los 60min. de -273.1°C, (ver tabla 1 anexo 2) lo que impidió el cálculo de la fecha de caducidad del aceite.

De estos resultados se llegó a la conclusión de que el proceso que estábamos observando era el de descomposición y no precisamente el que deseábamos observar que era el de oxidación.



De la experiencia de los estudios anteriormente realizados se pudo observar que este tipo de sustancias son muy inestables a temperaturas elevadas, por lo que se decidió realizar los siguientes experimentos a una rapidez de calentamiento del orden de 1 °C/min.

Los resultados presentados se obtuvieron a una rapidez de calentamiento de: 1, 1.3 y 1.5 °C/min. y en lo que se refiere a las gráficas, podemos observar que los picos exotérmicos presentan una buena definición facilitando el cálculo de las temperaturas de inicio y final de reacción y por consiguiente la obtención de los parámetros cinéticos con más exactitud, con los que pudo realizarse el cálculo de la fecha de caducidad del aceite estudiado. Ésta se calculó como la vida media del aceite a una temperatura de 21 °C, considerando que la temperatura de almacenamiento del producto es la ambiental y que generalmente ésta fluctúa entre 20 -25 °C, obteniéndose un porcentaje de error muy pequeño respecto al reportado por el fabricante.

Con la obtención de la gráfica No. 1 (anexo 1) se pudo validar dichos resultados; dado que estos presentan una muy buena linealidad, lo que en las otras experiencias no se había logrado (ver gráfica No.1 anexo 2).

Además el valor de la energía de activación obtenido 76.9 KJ/mol para el aceite de maíz, se acerca mucho a otros reportados por este tipo de estudios (DSC) para aceites vegetales comestibles que van del orden de 59.8 a 73.4 KJ/mol dependiendo del aceite.

(40)

Como puede verse los resultados obtenidos son muy buenos; desafortunadamente la precisión de las condiciones experimentales no puede concluirse que sean las óptimas, dado que para ello tendrían que realizarse un número de pruebas necesarias para evaluar este factor. Como esto no es posible, porque el equipo de DSC con el que se trabajó no está destinado exclusivamente para la investigación y la celda de DSC está ya algo deteriorada y es muy costosa, se requiere de sumo cuidado en su manejo, por lo que el estudio se concluye hasta aquí con la satisfacción de ver realizados los objetivos de esta tesis; sin embargo nuestros resultados nos indican que éste puede ser un método alternativo para la determinación de un parámetro tan importante en éste tipo de sustancias.



CONCLUSIONES

-La técnica de calorimetría diferencial de barrido es una prueba rápida, confiable y de fácil manipulación en el estudio de pruebas de estabilidad para muestras de aceite comestible; con ésta se pudo determinar la fecha de caducidad para el aceite de maíz con un error de 1.3% a 21 ° C.

-Las condiciones experimentales como rapidez de calentamiento, tipo de atmósfera y cantidad de muestra, tienen un papel muy importante en la cinética de reacción y por tanto en la resolución del pico o curva.

En nuestro caso las mejores rapidezces de calentamiento fueron: 1, 1.3 y 1.5 °C/min. usando páneles de aluminio abiertos y con un flujo de oxígeno en la celda de DSC de 60 ml/min (para favorecer la oxidación).

-Se comprobó que la degradación térmica-oxidativa de aceites comestibles es una reacción exotérmica. (15,34, 40).

-Se observa que los aceites comestibles presentan una enorme inestabilidad a temperaturas elevadas (ver gráfica No. 8, anexo 1); por lo que recomendaría una vez más el empleo de aceites de refrito.

-La técnica de DSC resulta una buena alternativa de sustitución para la determinación de pruebas de estabilidad tradicional en aceites comestibles que tardan aproximadamente 50 a 72 hrs. (AOM) y por DSC 15 hrs. aproximadamente, entre la calibración y las determinaciones de las muestras (por lo menos tres); con las ventajas de que en DSC existe un mejor control en la temperatura y se emplean pequeñas cantidades de muestra (1 - 3)mg



BIBLIOGRAFÍA

1. Braverman J.B.S. La Bioquímica de los Alimentos. Cap. 11 "Lípidos". De. El Manual Moderno S:A: de C.V. 1980.
2. Fennema, Owen R. Introducción a la Ciencia de los Alimentos. Cap. 4, Leroy Dugan Jr. Ed. Reverté, S:A: 1985.
3. Belitz Hans-Dieter. Química de Alimentos. Ed. Acribia 1988.
4. De la Torre Von Der Meden Ma. de Lourdes. Tesis. Determinación de Antioxidantes en Aceites Vegetales. Universidad La Salle. Escuela de Química. 1982.
5. Martínez Valdés Sara Esther. Tesis. Obtención de Aceite de Palma China Yucca Filífera. UNAM. Facultad de Química. 1979
6. Baumeister Estañol Elsa. Tesis. Estudio sobre la Oxidación del Aceite del Olivo Mexicano. UNAM. Facultad de Química. 1989.
7. Cruz Hernandez Cristina. Tesis. Aceites comestibles, mantequillas y margarinas: un estudio calorimétrico. UNAM. Facultad de Química. 1996
8. De la Vega Góngora Cecilia Anabel. Tesis. Estudio cinético de estabilidad térmica de penicilina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). UNAM. Facultad de Química. 1997.
9. Madrid Vicente. Producción, análisis y control de la calidad de aceites y grasas comestibles. Ediciones AMV. Madrid España, 1988.
10. Hamilton R. J. and Bhati. Recent advances in Chemistry and technology of fats and oils. Cap. 3 Industrial aspects of lipid oxidation, J.C. Allen. 1987
11. Bailey's Industrial Oil and fat products. Vols. 2 y 3. Thomas H. Apple White. Swern Daniel. 1985
12. Gray J. Y. Measurement of Lipid Oxidation: A Review. JAOCS, Vol. 55 (June, 1978) 539-546.
13. Sherwin E. R. Methods for Stability and Antioxidant Measurement. JAOCS. Vol. 45 (November 1968) 632A-649A.



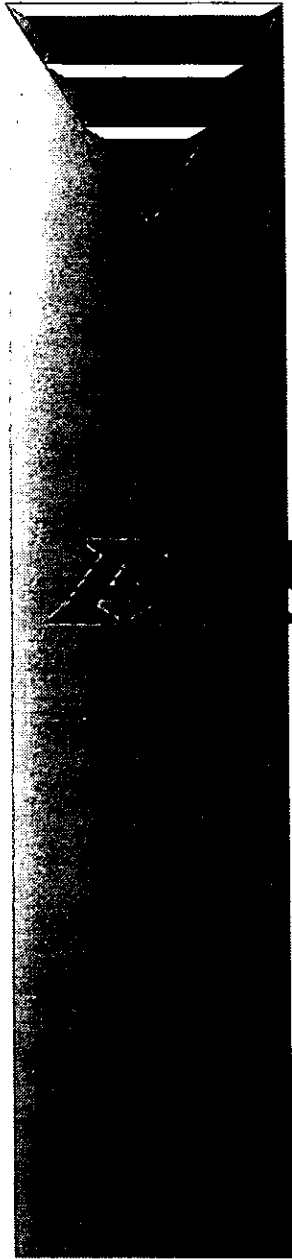
14. Frank J. Geil J. V. and Freaso Robert. Automatic Determination of Oxidation Stability of Oil and Fatty Products. *Food Technology*. Vol.73 (June 1982) 71-76.
15. Brimber Ulla Y. On the Kinetics of the Autoxidation of Fats. *JAOCS*, Vol. 70 (March 1993) 249-254.
16. Kowalski B. Determination of oxidative stability of edible vegetable oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry . *Thermochimica Acta*. 156 (1989) 347-358.
17. Norma Oficial Mexicana (NOM) F-223-1985. Alimentos. Aceite vegetal comestible.
18. Norma Oficial Mexicana (NOM) F-154-1987. Alimentos. Aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del Índice de Peróxido.
19. Norma Oficial Mexicana (NOM) F-222-1975. Determinación de Rancidez en aceites y grasas vegetales o animales.
20. Norma Oficial Mexicana (NOM)-F-30-1985. Aceite comestible puro de maíz.
21. Lombardi, G., For Better Thermal Analysis. *ICTA*, 2a. edición pág 18-20. 1980.
22. ASTM. Designation E-698 Standard Test: Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials. 1987.
23. ASTM Designation E-967-83. Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzer. 1987.
24. DSC Thermal Stability Kinetics, Data Analysis Program, Manual, version 4.0. 1994.
25. Duswalt, A.A. *Thermochimica Acta* _8, 57(1974).
26. Ozawa T. Critical Investigation of Methods for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 7 (1975) 601-617.
27. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis . *Analytical Chemistry*, Vol 29 (1957) 1702 1706.
28. Kowalski B. Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats DSC studies. *Thermochimica Acta* 184, 49 (1991).
29. Raemy A. Y. Froelicher and Loeliger J. Oxidation of lipids studied by isothermal heat flux calorimetry. *Thermochimica Acta* 114, 159 (1987).



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



30. Cross C.K. Oil stability: A DSC alternative for the active oxygen method. JAOCS: Vol. 47 (1970). 229-231.
31. Hassel R. L. Thermal Analysis: An alternative method of measuring oil stability. JAOCS, Vol. 53 (1976) 179-181.
32. Mikula Mario and Khayat Ali. Reaction conditions for measuring oxidative stability of oils by Thermogravimetric Analysis. Vol. 62 (1985) 1694-1698.
33. Buzas Y. and Kurucz. Study of the thermooxidative behavior of edible oils by thermal analysis. JAOCS: Vol. 56 (1976) 685-688.
34. Wendlandt, W.W. Thermal Methods of Analysis. Wiley-Interscience Publication. 3ra. Edición N.Y. 1989.
35. Bernhard Wunderlich. Thermal analysis. Academic press, inc. 1990.
36. Mackenzie R.C. Nomenclature in thermal analysis, part III. J. Thermal Anal. 8, 1975.
37. Mackenzie R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV J. Thermal Anal. 13, 1978.
38. Mackenzie R.C. Nomenclature in thermal analysis, part V, symbols. Thermochemica Acta, 46 (1981). Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.



ANEXO

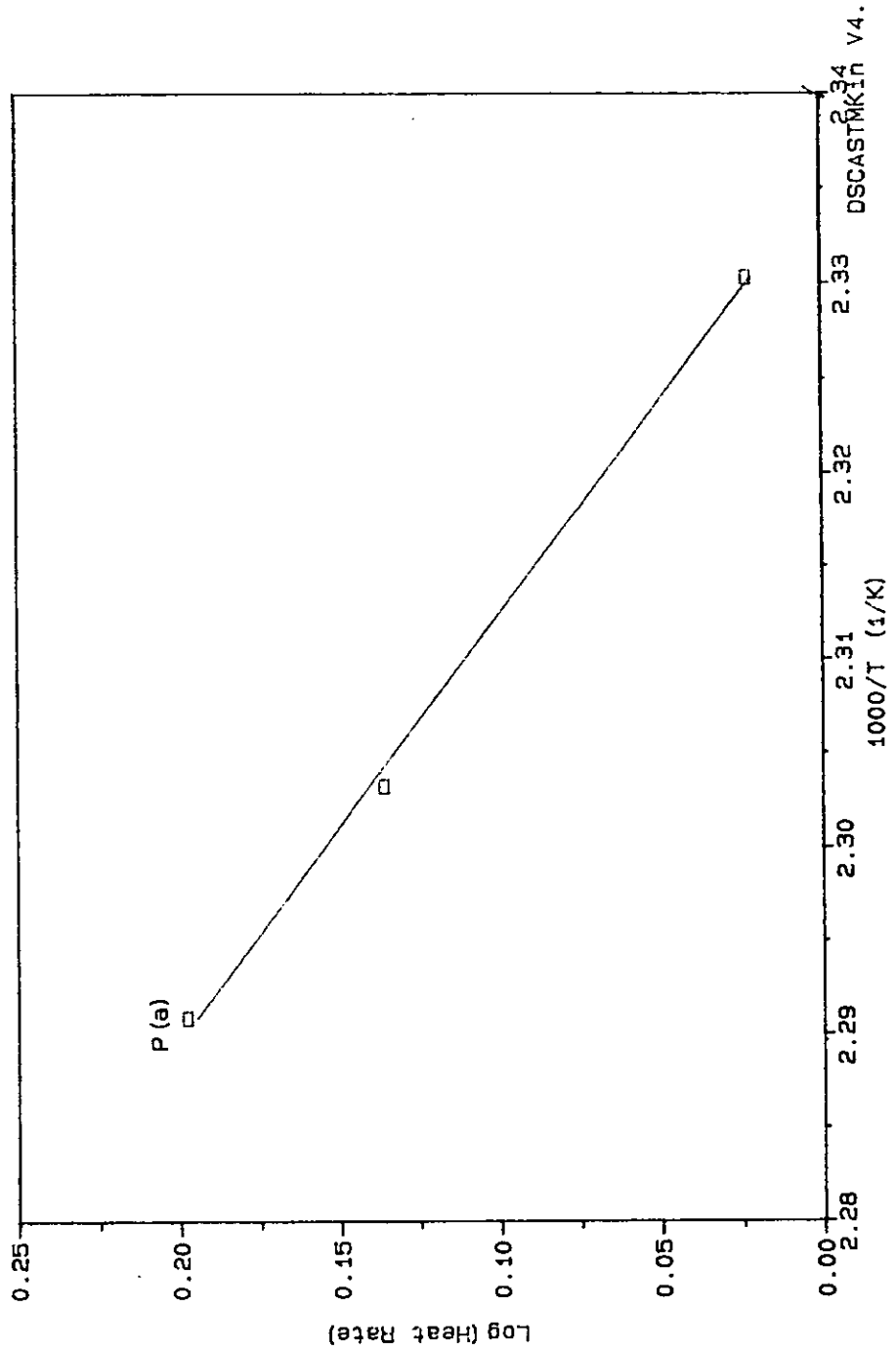
1

Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1°C/MIN

Operator: MP
Run Date: 30-Apr-97

DSC

Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO



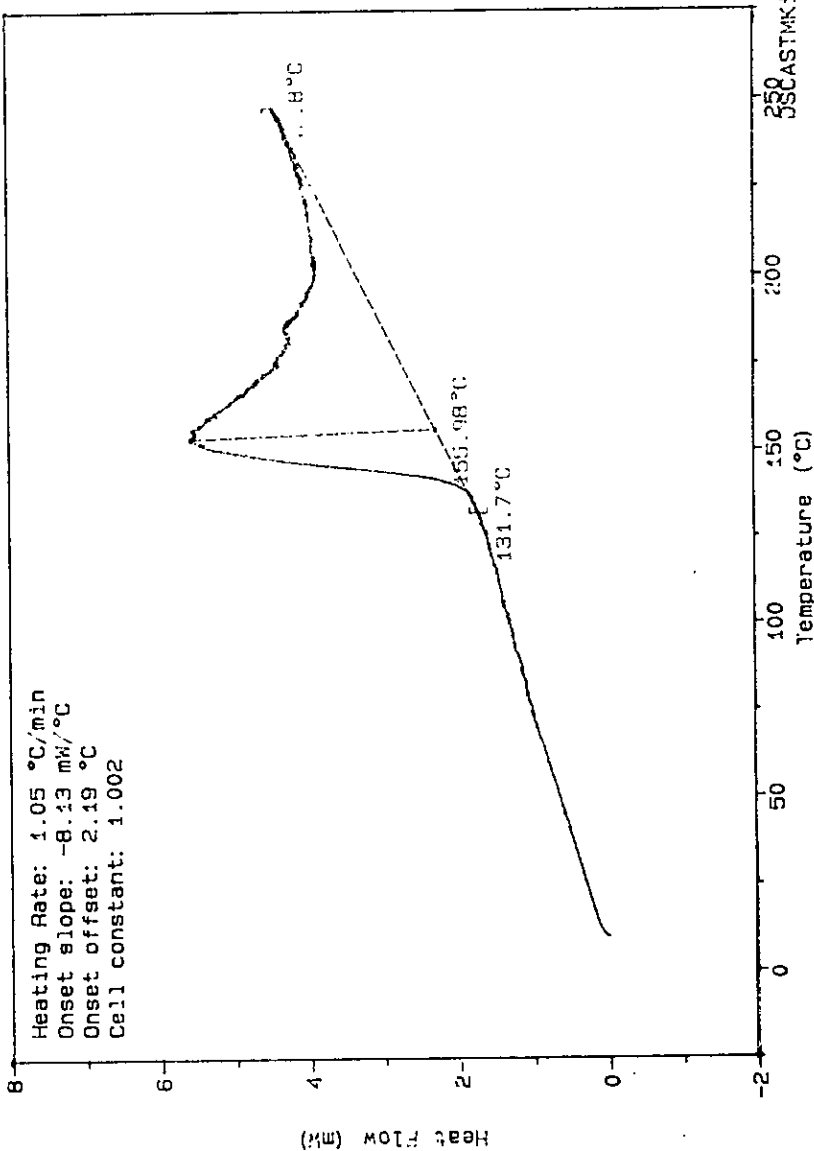
DSCASTMKN V4.

GRAFICA 1

Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1°C/MIN
Size : 2.60 mg
Method : ACEITE DE MAIZ
Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO

File : C:\AMA1
Operator: MP
Run Date: 30-Apr-87 09:05

DSC

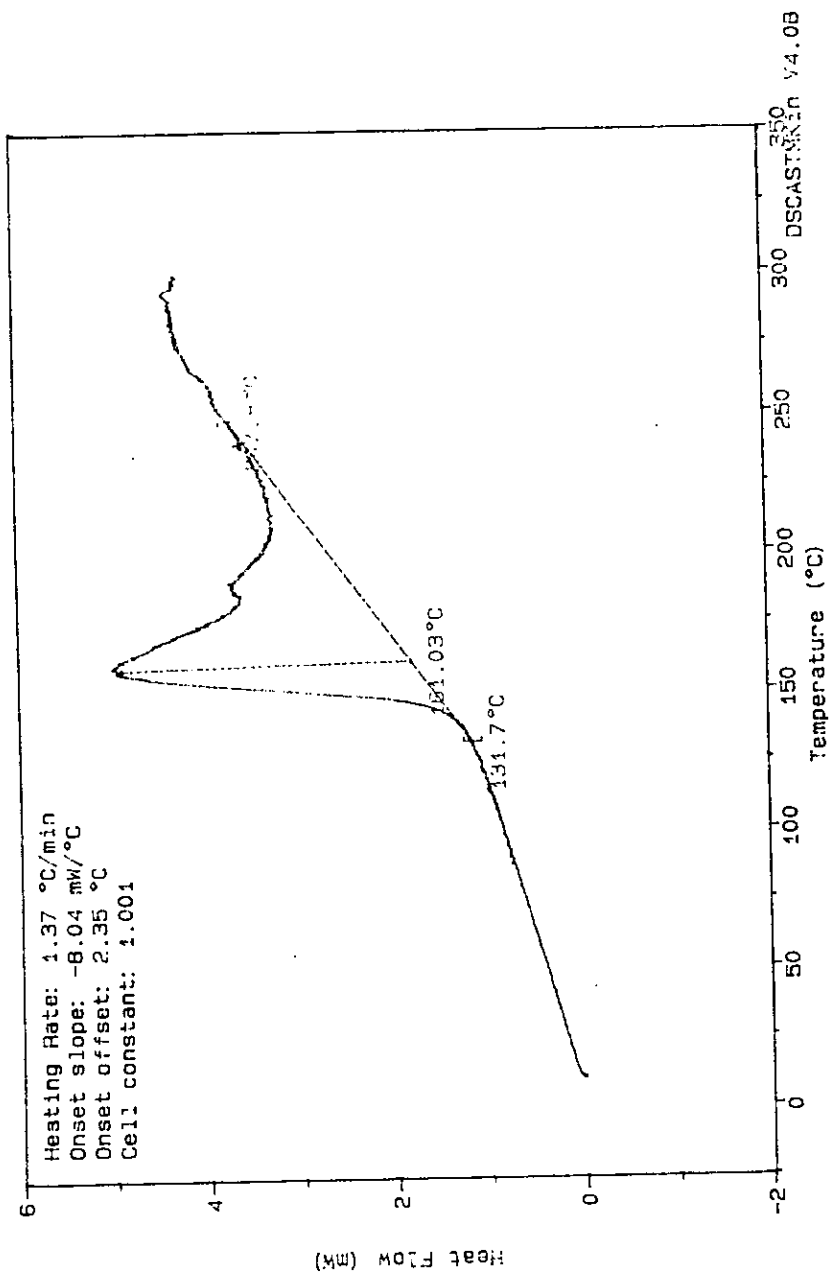


GRAFICA 2

Sample : AM A 1.3°C/MIN
Size : 1.58 mg
Method : ACEITE DE MAIZ
Comment: H=1.3°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO

DSC

File : C:\AMA13
Operator: MP
Run Date: 5-May-97 09:12



Heating Rate: 1.37 °C/min
Onset slope: -8.04 mW/°C
Onset offset: 2.35 °C
Cell constant: 1.001

Heat Flow (mW)

Temperature (°C)

350
300
250
200
150
100
50
0

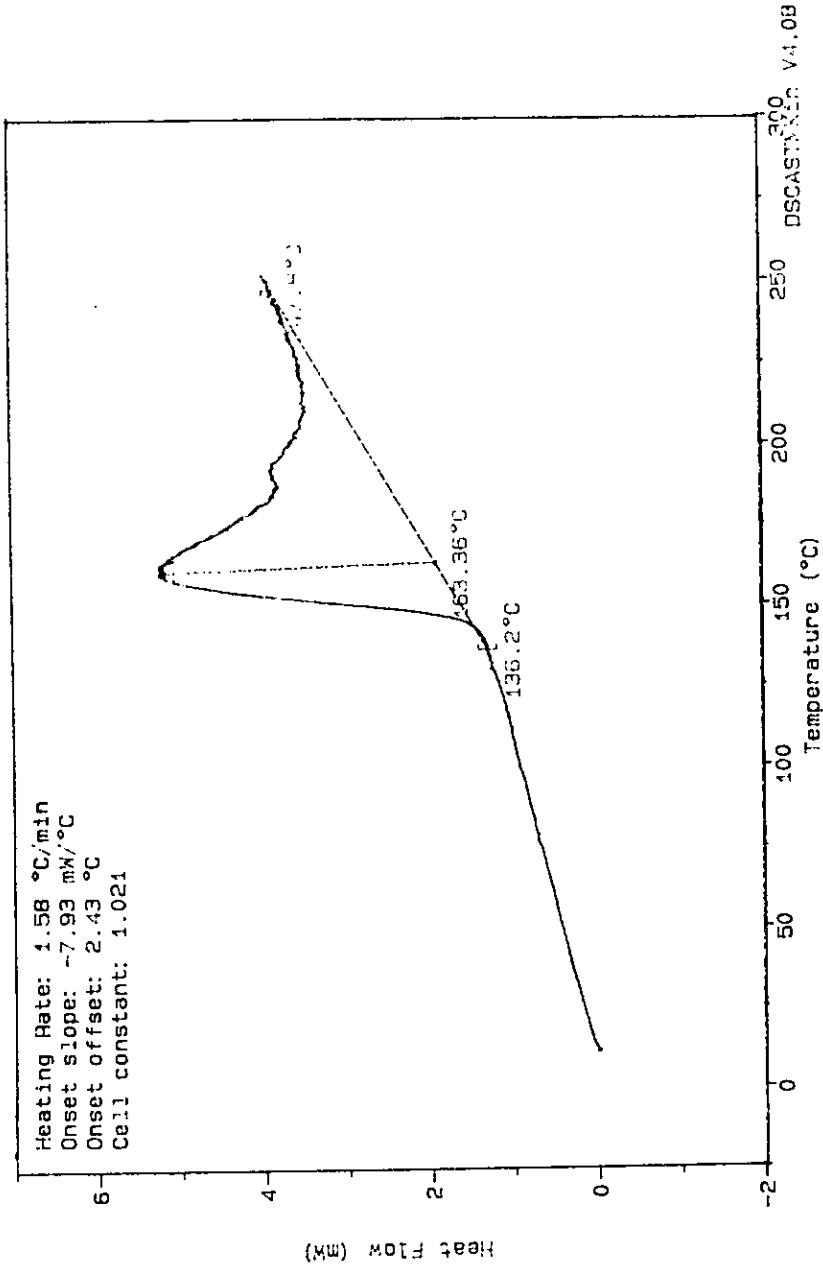
DSCASTWIN V4.0B

GRAFICA 3

Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1.5°C/MI
Size : 1.59 mg
Method : ACEITE DE MAIZ
Comment: H=1.5°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO

DSC

File : C:AMA15
Operator: MP
Run Date: 2-May-97 09:07



Heating Rate: 1.58 °C/min
Onset slope: -7.93 mW/°C
Onset offset: 2.43 °C
Cell constant: 1.021

Heat Flow (mW)

Temperature (°C)

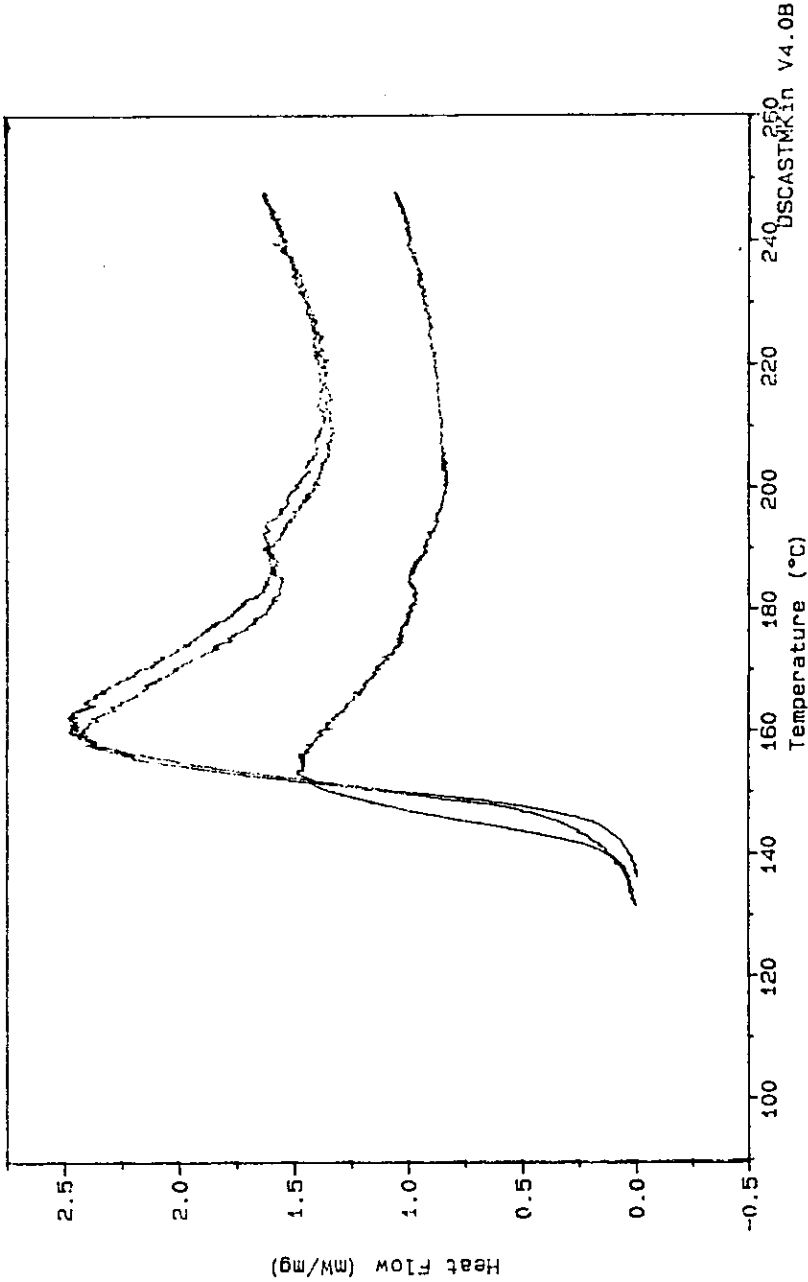
GRAFICA 4

Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1°C/MIN

Operator: MP
Run Date: 30-Apr-97

DSC

Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO



250
240
DSCASTMkin V4.0B

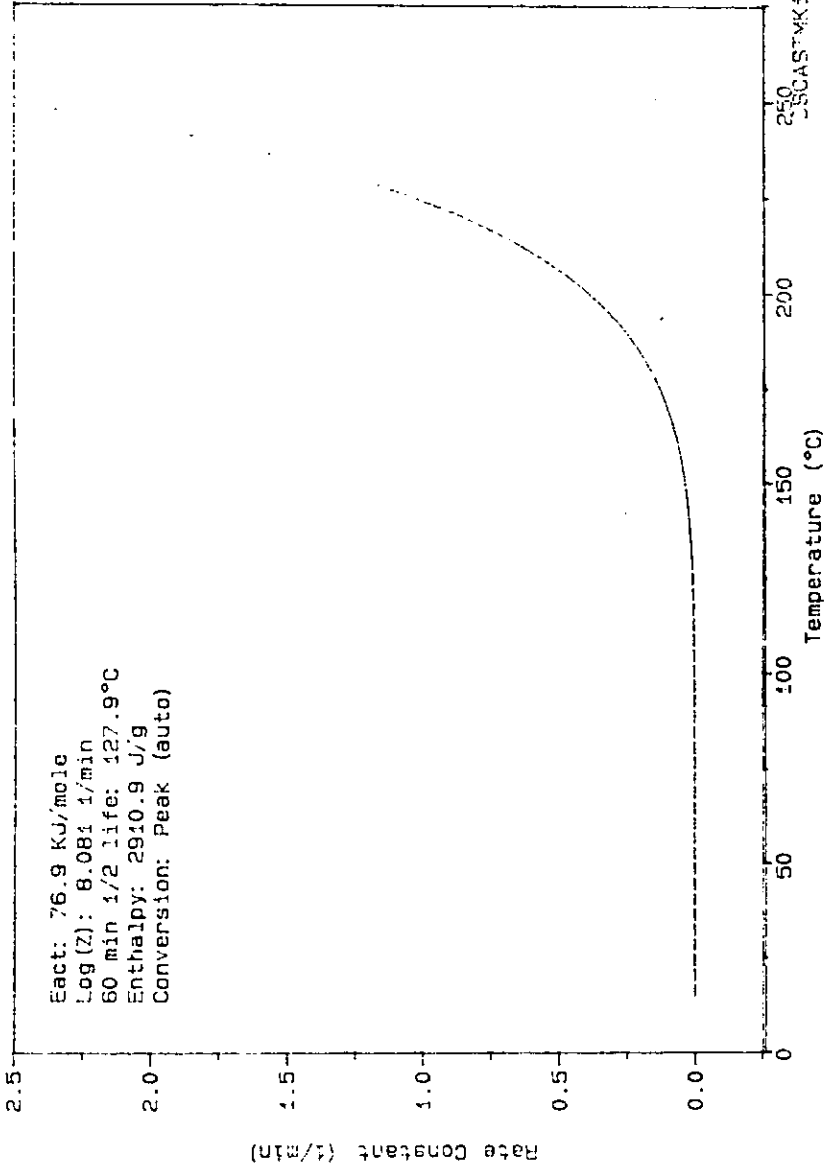
GRAFICA 5

Sample : ACEITE DE MAIZ DOREDA A 1°C/MIN

Operator: MP
Run Date: 30-Apr-97

DSC

Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM. = OXIGENO



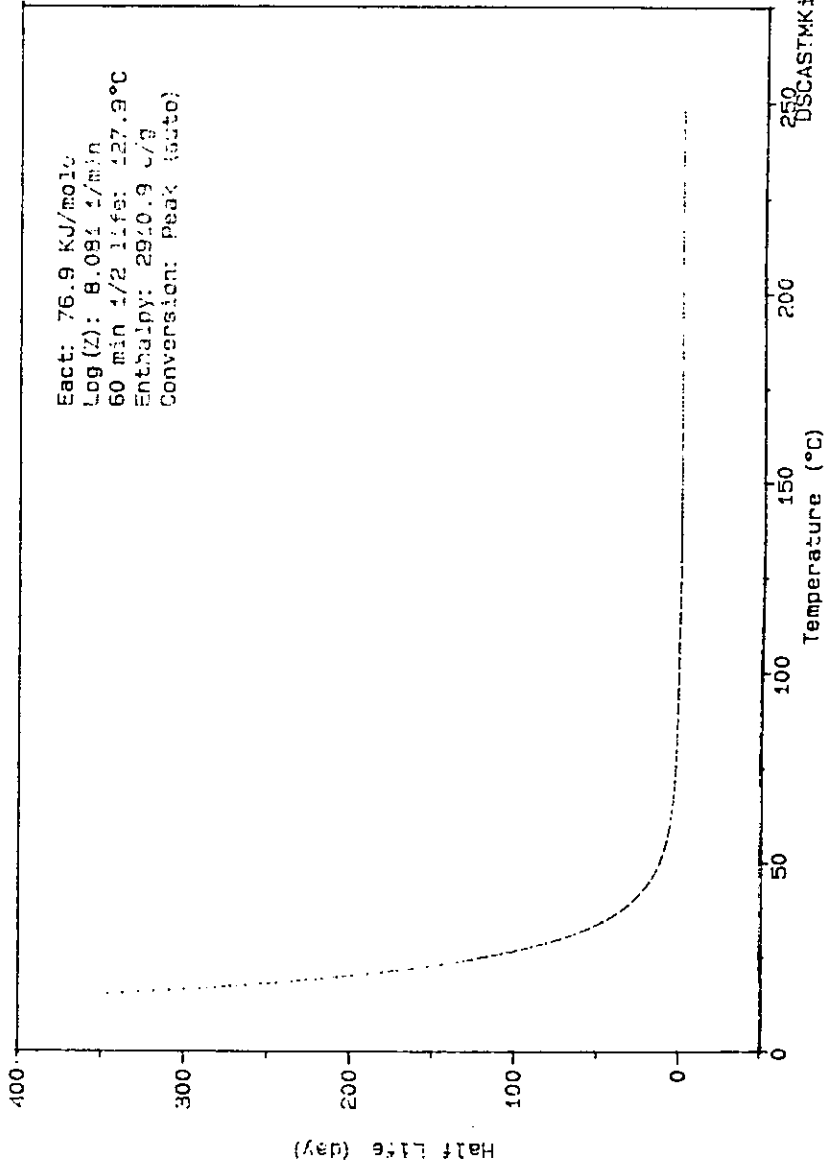
GRAFICA 6

Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1°C/MIN

Operator: MP
Run Date: 30-Apr-97

DSC

Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO



GRAFICA 7

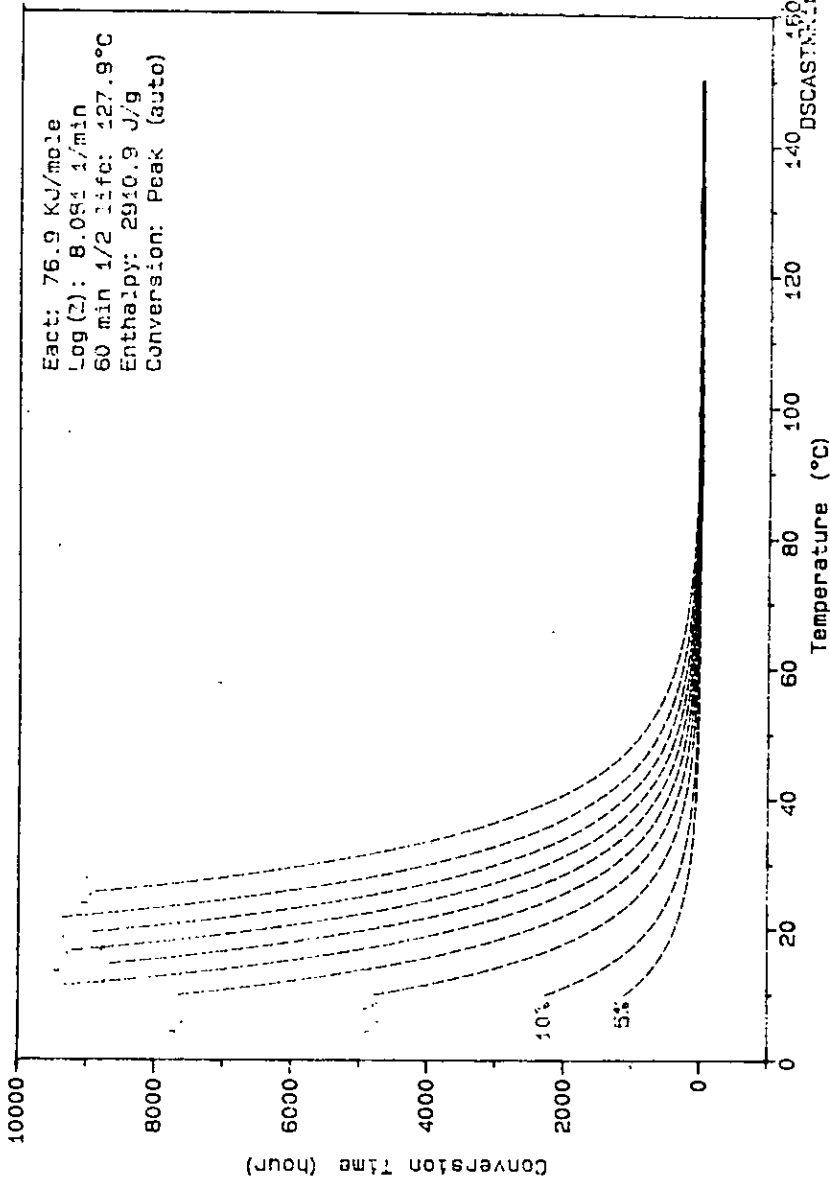
Sample : ACEITE DE MAIZ DORELA A 1°C/MIN

Operator: MP

Run Date: 30-Apr-97

DSC

Comment: H=1.0°C/MIN PANEL ABIERTO ATM.= OXIGENO



GRAFICA 8



NEXO

2

Muestra: Aceite de Maíz

Fecha 16-Mar-97

Comentarios: $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min.}$, atm = Aire, Panel Abierto

Parámetros Cinéticos a Diferentes Niveles de Conversión

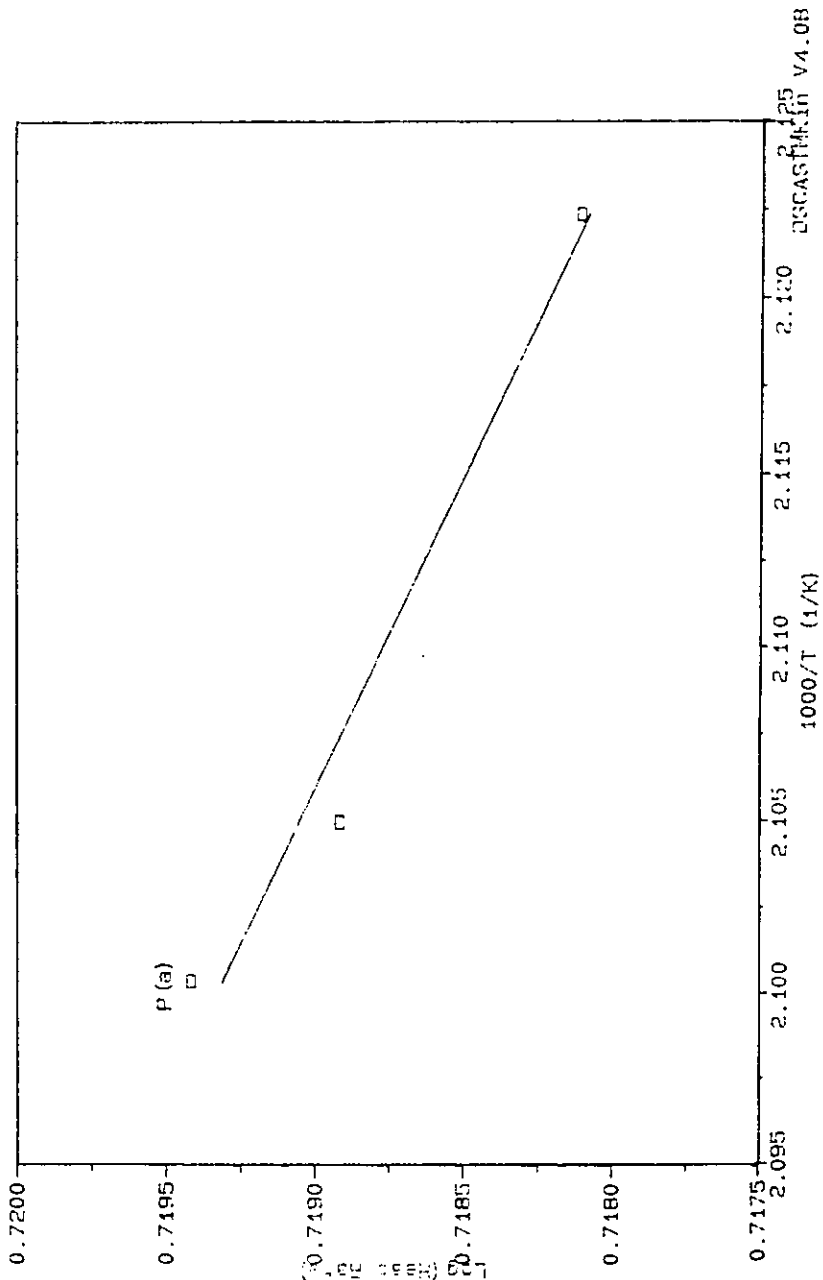
% Conversión	Energía de Activación kJ/mol	Log (Factor Preexponencial (1/min.))	Temperatura de la vida media a 60 min. °C
Pico (automático)	0.0	-19.953	-273.1

Echantillon : ACEITE DE MAIZ 17-03-87

Chimie des
Produits Naturels

DSC

Comment: H=5.0°C/MIN. ATM. =AIRE PANEL ABIERTO



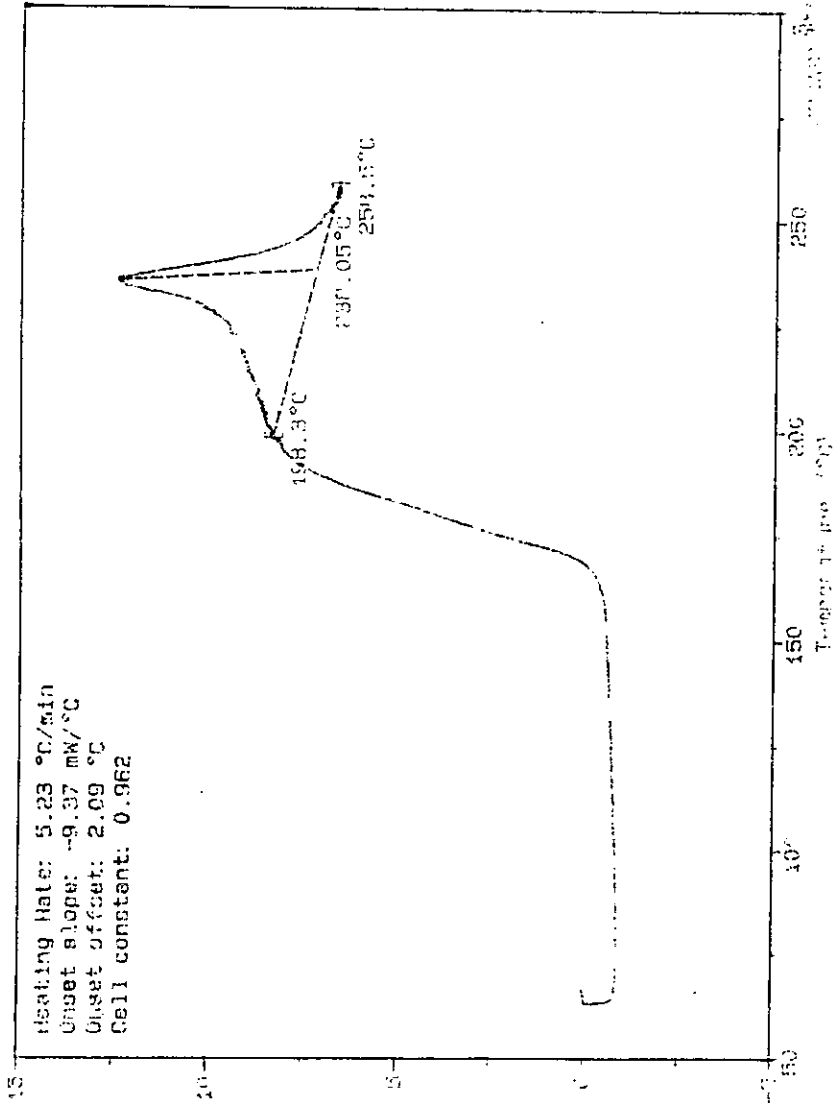
GRAFICA 1

LABORATORIO DE QUÍMICA DE MATERIA
UNIVERSIDAD DE VALPARAÍSO
CALLE 13000000
VALPARAÍSO, CHILE

OPERARIO: J. GARCÍA
FECHA: 01/01/2017
HORA: 10:00

050

COMPROBANTE: ATMOSFERA ABIERTA CON FLUJO DE OXIGENO



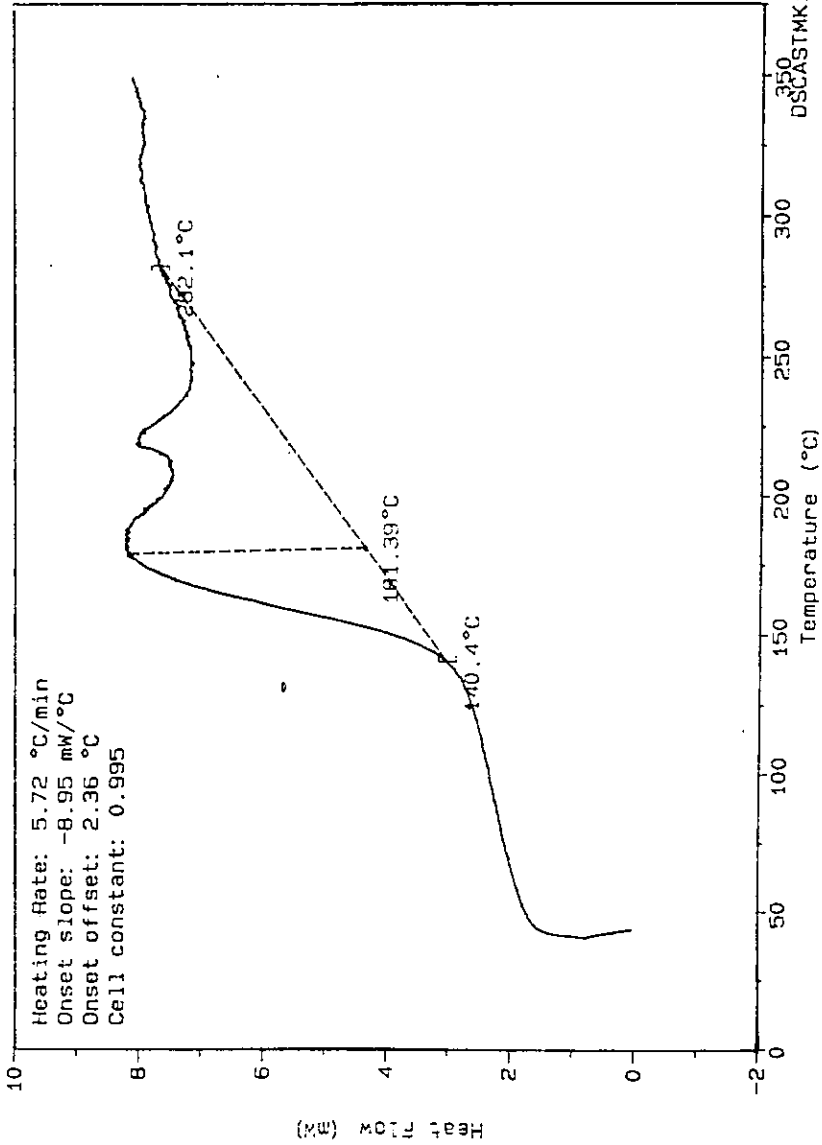
Heating Rate: 5.23 °C/min
Onset slope: -9.37 mW/°C
Onset offset: 2.09 °C
Cell constant: 0.962

GRAFICA 2

Sample : ACEITE DE MAIZ N°16
Size : 1.15 mg
Method : ACEITE DE MAIZ
Comment: ATM. = OXIGENO/PANEL ABIERTO CALIBRADO

File : CLAM16
Operator: MP
Run Date: 31-Mar-97 11:07

DSC



GRAFICA 3

Sample : ACEITE DE MAIZ N°17

Size : 2.83 mg

Method : ACEITE DE MAIZ

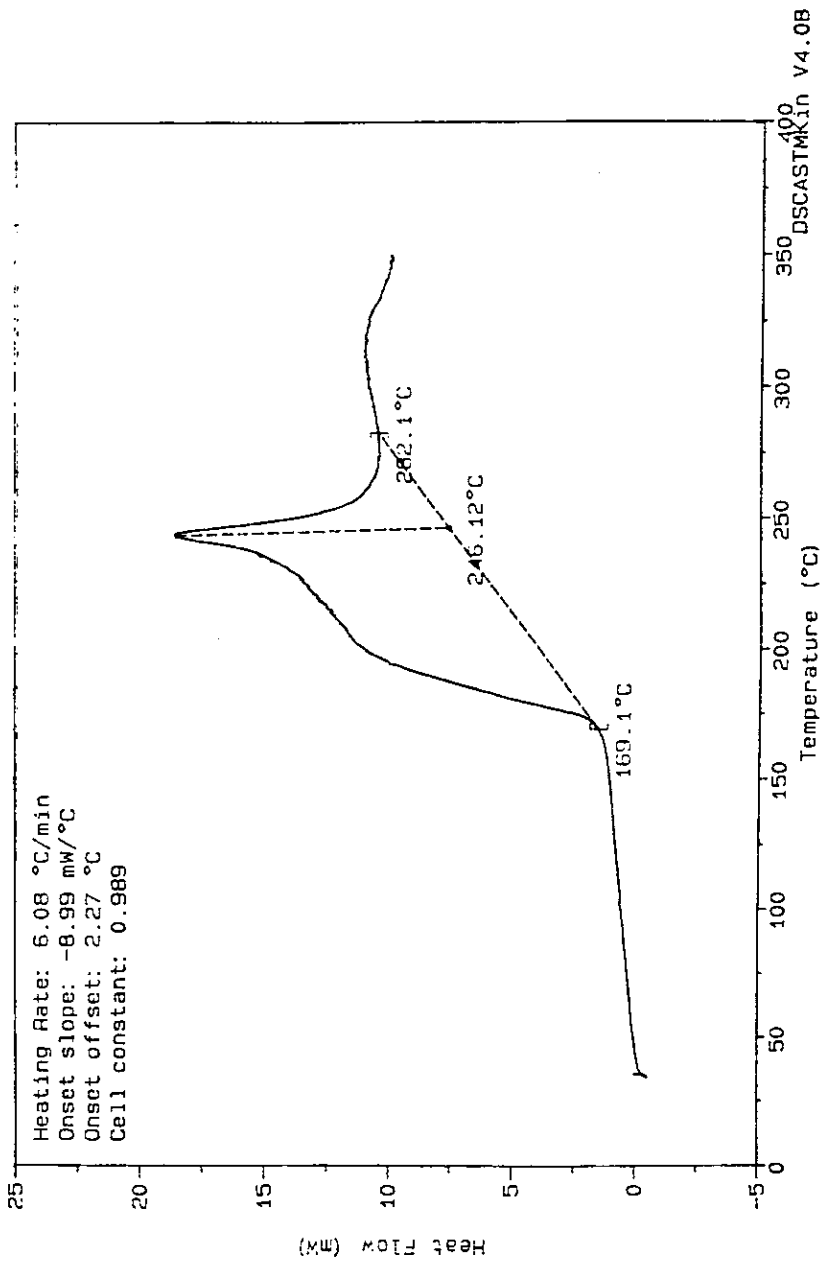
Comment: ATM. = OXIGENO/PANEL ABIERTO CALIBRADO

DSC

File : C:\AM17

Operator: M

Run Date: 31-Mar-97 12:17



GRAFICA 4