



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**DETERMINACIÓN DEL ANTIOXIDANTE SINTÉTICO MÁS ESTABLE
CONTRA LA OXIDACIÓN, EN EL ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE LA
DEGRADACIÓN DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES UTILIZADOS
COMO MEDIO DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y DE MASA.**

CÉSAR RAFAEL CHACÓN DE LEÓN
ASESORADO POR: ING. MARIO RODOLFO SOLÓRZANO MURALLES

Guatemala, mayo de 2004

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DETERMINACIÓN DEL ANTIOXIDANTE SINTÉTICO MÁS ESTABLE
CONTRA LA OXIDACIÓN, EN EL ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE LA
DEGRADACIÓN DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES UTILIZADOS
COMO MEDIO DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y DE MASA.**

TRABAJO DE GRADUACIÓN
PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

CÉSAR RAFAEL CHACÓN DE LEÓN
ASESORADO POR: ING. MARIO RODOLFO SOLÓRZANO MURALLES

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, MAYO DE 2004

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE LA JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
VOCAL I	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Julio Ismael González Podszueck
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl De León De Paz
EXAMINADOR	Ing. Víctor Quiroa Noriega
EXAMINADOR	Ing. Orlando Posadas Valdez
SECRETARIO	Ing. Francisco González López

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**DETERMINACIÓN DEL ANTIOXIDANTE SINTÉTICO MÁS ESTABLE
CONTRA LA OXIDACIÓN, EN EL ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE LA
DEGRADACIÓN DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES UTILIZADOS
COMO MEDIO DE TRANSFERENCIA DE CALOR Y DE MASA.**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química, con fecha 26 de enero de 2004.

César Rafael Chacón De León

ACTO QUE DEDICO A ...

... MI FAMILIA Y AMIGOS

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	III
GLOSARIO	V
RESUMEN	IX
OBJETIVOS	XI
HIPÓTESIS	XI
INTRODUCCIÓN	XIII
1. GRASAS Y ACEITES	1
1.1. Propiedades de las grasas y aceites contenidos en productos fritos	1
1.2. Factores que favorecen la degradación de las grasas y aceites	2
1.3. Reacciones de degradación de los aceites en el proceso de fritura	2
1.3.1. Oxidación	2
1.3.2. Descomposición térmica	4
1.3.3. Hidrólisis	5
1.3.4. Polimerización	5
1.4. Estructura y composición química de los aceites aptos para fritura	6
1.5. Componentes naturales de los aceites y grasas	9
2. ANTIOXIDANTES	11
2.1. Generalidades, tipos, y estructuras de los antioxidantes	11
2.2. Mecanismos de reacción de los antioxidantes primarios	15
2.3. Antioxidantes secundarios	17
2.4. Propiedades de los antioxidantes	17

2.4.1. Solubilidad	17
2.4.2. Volatilidad y estabilidad térmica	18
2.4.3. Efecto de acarreo	19
2.4.4. Potencial de hidrógeno	19
3. REGULACIONES	21
3.1. Regulaciones en cuanto al uso de antioxidantes	21
3.2. Regulaciones en cuanto al uso de mezclas de antioxidantes	22
4. RESULTADOS	23
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
CONCLUSIONES	37
RECOMENDACIONES	39
REFERENCIAS	41
BIBLIOGRAFÍA	43
APÉNDICES	45
ANEXO	61

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

Figura 1. Gráfica AOM para oleína de palma, a diferentes concentraciones	23
Figura 2. Gráfica AOM para aceite de soya, a diferentes concentraciones	24
Figura 3. Gráfica AOM para aceite de algodón, a diferentes concentraciones	24
Figura 4. Gráfica AOM para aceite de girasol, a diferentes concentraciones	25
Figura 5. Curva de tendencia del valor para-anisidina para la oleína de palma	25
Figura 6. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de soya	26
Figura 7. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de algodón	26
Figura 8. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de girasol	27
Figura 9. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para la oleína de palma	27
Figura 10. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de soya	28
Figura 11. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de algodón	28
Figura 12. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de girasol	29
Figura 13. Gráfica del valor para-anisidina para la oleína de palma	54
Figura 14. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de soya	55
Figura 15. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de algodón	55
Figura 16. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de girasol	56
Figura 17. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para la oleína de palma	56
Figura 18. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de soya	57
Figura 19. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de algodón	57
Figura 20. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de girasol	58
Figura 21. Gráfica AOM para el TBHQ, a dos diferentes concentraciones	59
Figura 22. Gráfica AOM para el BHT, a dos diferentes concentraciones	60
Figura 23. Gráfica AOM para el BHA, a dos diferentes concentraciones	60
Figura 24. Estabilidad térmica de los antioxidantes a 180 °C.	63
Figura 25. Volatilidad de los antioxidantes	63

Figura 26. Acarreo en papas fritas en aceite de soya con diferentes antioxidantes 64

TABLAS

Tabla I.	Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales adecuados para freír	8
Tabla II.	Valor p-anisidina para las combinaciones antioxidante-aceite vegetal	35
Tabla III.	AOM para oleína de palma, evaluada a diferentes concentraciones	45
Tabla IV.	AOM para aceite de soya, evaluado a diferentes concentraciones	45
Tabla V.	AOM para aceite de algodón, evaluado a diferentes concentraciones	45
Tabla VI.	AOM para aceite de girasol, evaluado a diferentes concentraciones	45
Tabla VII.	Aumento del valor para-anisidina para la oleína de palma	46
Tabla VIII.	Aumento del valor para-anisidina para el aceite de soya	47
Tabla IX.	Aumento del valor para-anisidina para el aceite de algodón	48
Tabla X.	Aumento del valor para-anisidina para el aceite de girasol	49
Tabla XI.	Aumento de los ácidos grasos libres para la oleína de palma	50
Tabla XII.	Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de soya	51
Tabla XIII.	Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de algodón	52
Tabla XIV.	Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de girasol	53
Tabla XV.	Reglamentación para antioxidantes	65
Tabla XVI.	Reglamentación para antioxidantes en carnes y aves	67

GLOSARIO

Ácido graso libre	Producto final del proceso de oxidación de una grasa o aceite. Ésta es una medida de la cantidad de cadenas de ácido graso que han sido hidrolizadas desde la estructura básica del triglicérido. Este valor se expresa normalmente como ruptura del ácido oleico, usando un procedimiento de titulación.
Antioxidante	Como su nombre lo indica, es un compuesto químico que protege a las grasas y aceites contra los efectos destructivos de las reacciones de oxidación.
BHA	Antioxidante sintético: es una mezcla de dos isómeros, el 3-terbutil-4-hidroxianisol y el 2-terbutil-4-hidroxianisol. Es efectivo en grasas animales, pero relativamente inactivo en aceites vegetales.
BHT	Antioxidante sintético: diterbutil hidroxitolueno, tiene buena efectividad en grasas animales, pero es inefectivo en algunos aceites vegetales.
EDTA	Ácido treta-acético de diamina etileno. Estos agentes quelantes son aminoácidos que tienen la capacidad de atrapar en su molécula a los iones de minerales y metales bivalentes

Efecto de acarreo	Es la propiedad que tiene un antioxidante de sobrevivir al proceso de horneado o fritura, y luego seguir protegiendo al producto terminado contra la oxidación.
Hidrófilo	Sustancia que absorbe agua con gran facilidad.
Insaturación	Número de enlaces dobles, susceptibles a la oxidación, que contienen los ácidos grasos. Escasez de átomos de hidrógeno en la cadena de carbono. A mayor número de dobles enlaces en el ácido graso, mayor es la velocidad de oxidación.
Lipófilo	Sustancia que absorbe grasas o aceites con gran facilidad.
Pro-oxidante	Compuesto (antioxidante) que promueve la reacción de oxidación cuando se emplea a altas concentraciones, dando un efecto indeseable.
Quelante	Grupo de sustancias, también denominados antioxidantes secundarios o sinérgicos, cuya acción antioxidante se basa en un mecanismo específico: el secuestro de las trazas de metales presentes en el alimento.
Radical libre	Los radicales libres son moléculas altamente reactivas, que contienen un electrón no apareado. En el proceso una molécula pierde uno de sus electrones que emigra a otra molécula, esto la vuelve altamente reactiva e inestable, preparada para combinarse con otras moléculas para recobrar el electrón perdido.

Rancidez	Sabor agrio y mal olor proveniente de los productos de descomposición de los radicales hidro-peróxido El sabor agrio en un aceite o alimento rancio se debe a la presencia de ácidos orgánicos de cadena corta como fórmico, acético y propiónico.
Sinergético	Sustancias que intensifican la actividad de los antioxidantes, sin ser ellos mismos antioxidantes. El uso de dos antioxidantes primarios puede también dar un efecto sinérgico.
Triglicérido	Compuesto formado por una molécula de glicerol y tres de ácidos grasos. Los diferentes tipos de ácidos grasos unidos al glicerol le dan sus propiedades características a una grasa o aceite.
TBHQ	Antioxidante sintético: terbutil hidroquinona. Exhibe un destacado efecto estabilizador en las grasas insaturadas, en especial en los aceites vegetales poli-insaturados y en las grasas animales comestibles.
Valor de para-anisidina o p-anisidina	Este método mide los niveles de aldehídos formados, productos secundarios que se forman de la degradación de los peróxidos. Contrario a los peróxidos, éstos no son compuestos transitorios; por lo que son utilizados para medir la calidad del aceite en sistemas estacionarios y activos.
Valor de peróxido	Este es el método clásico para medir la oxidación del aceite fresco o usado, en tanques de almacenamiento; tiene poco valor para el aceite de fritura ya que los peróxidos son productos intermedios inestables, altamente sensible a las temperaturas. Los peróxidos son radicales inestables formados a partir de los triglicéridos.

RESUMEN

La selección del antioxidante sintético, con destacado efecto estabilizador contra la oxidación, para los cuatro aceites vegetales siguientes: oleína de palma, aceite de soya, aceite de algodón y aceite de girasol; se dividió en dos partes. En la primera realizada en el laboratorio, se sometió el aceite a condiciones forzadas de temperatura y aeración, utilizando el clásico método de oxígeno activo; adicionando el antioxidante a diferentes concentraciones. Se determinó que el TBHQ, es el antioxidante que incrementa significativamente la estabilidad de los cuatro aceites evaluados. Seguido del BHT, el cual es efectivo únicamente en la oleína de palma y el aceite de girasol e inerte en los aceites de soya y de algodón. Por último se determinó que el BHA, es totalmente inerte en los cuatro aceites vegetales poli-insaturados estudiados.

En la segunda parte del estudio, se evaluaron los productos de la oxidación de los cuatro diferentes aceites vegetales, bajo condiciones normales del proceso de fritura, favorecidos con la adición de tres distintos antioxidantes sintéticos, a una concentración de 200 ppm durante un período de 54 horas. Verificando que el TBHQ, es el antioxidante que disminuye significativamente, la formación de los productos de la oxidación en los cuatro aceites vegetales evaluados, en el siguiente orden descendente: oleína de palma, aceite de soya, aceite de algodón y aceite de girasol. Seguido por el BHT, el cual disminuye medianamente los productos de la oxidación. Se destacó la inactividad del BHA en los aceites vegetales, en la fiel reproducción de similares resultados a la muestra de control.

La mejor selección entre los aceites vegetales, para procesos de fritura es la oleína de palma, éste es el aceite más estable; debido a su composición química. Con la participación de la oleína de palma en dichos procesos, las posibles combinaciones antioxidante-aceite vegetal resultan más estables, debido a la estabilidad innata que ésta posee.

OBJETIVOS

General

Determinar cual es el antioxidante sintético que destaca su efecto estabilizador contra la oxidación en los aceites vegetales poli-insaturados, utilizados como medios de transferencia de calor y de masa en los procesos de fritura en la industria alimenticia.

Específicos

1. Definir las variables que influyen en la degradación de las grasas y los aceites estabilizados con antioxidantes sintéticos en el proceso de fritura.
2. Determinar las variaciones en los productos finales de la oxidación de los cuatro aceites vegetales insaturados, estabilizados con tres diferentes antioxidantes.

HIPÓTESIS

¿Presenta el terbutil hidroquinona (TBHQ) menor degradación contra la oxidación, estabilizando cuatro aceites vegetales, que el diterbutil hidroxitolueno (BHT) o el 3-terbutil hidroxianisol (BHA)?

INTRODUCCIÓN

Para ser competitivos en el mercado actual, las industrias dedicadas a la elaboración de alimentos fritos, deben optimizar el uso de sus materias primas, algunas veces extendiendo su vida útil. Para evitar su deterioro, hoy en día, son varios los alimentos que demandan la adición de un antioxidante para inhibir su oxidación.

Los antioxidantes de calidad alimenticia proporcionan estabilidad a las grasas y aceites, contribuyendo a alargar su vida útil tanto en su propia elaboración y almacenamiento, como en la producción de alimentos fritos; resultados que se reflejan en una reducción de desperdicios y un aumento en las ventas. La calidad y cantidad de antioxidante, aplicado al alimento a preservar, dependerá de factores tales como: vida de anaquel requerida, disponibilidad en el mercado, condiciones en el proceso de fritura a la cuales éste estará expuesto, precio, naturaleza del mismo alimento y otros.

Los alimentos fritos adquieren gran parte de las propiedades de los aceites, como olor, sabor y color, a causa de la gran cantidad que éstos absorben, producto de la sustitución del agua por el aceite en el proceso de fritura (deshidratación). Si el aceite tiene color, sabor u olor extraño, el alimento los absorberá. Los antioxidantes para grasas y aceites, son clase aparte, debido a las extremas condiciones en los procesos de fritura, en donde el aceite juega un papel muy importante, como medio de transferencia de calor y masa.

Por todo lo anteriormente descrito, el presente estudio tiene como propósito, determinar cuál es el antioxidante sintético más adecuado para estabilizar contra la oxidación, diferentes tipos de aceites vegetales aplicados en los procesos de fritura. Para su determinación se seleccionó, el clásico Método de Oxígeno Activo, los resultados obtenidos con este método, son comparables con métodos aprobados recientemente, que requieren de equipo específico para su análisis.

1. GRASAS Y ACEITES

1.1. Propiedades de las grasas y aceites contenidos en productos fritos

Las grasas y los aceites también denominados lípidos, son triglicéridos formados por una molécula de glicerol y tres de ácidos grasos. Las peculiares propiedades de las grasas y los aceites se las conceden los diferentes tipos de ácidos grasos (carboxílicos) unidos al triglicérido. La velocidad de oxidación aumenta a medida que aumenta el número de dobles enlaces en el ácido graso. Un aceite con alto contenido de ácidos grasos: oleico, linoleico y linolénico será más susceptible a la oxidación, porque la reacción de oxidación comienza con la formación de radicales libres en las insaturaciones de los ácidos grasos (1-3).

De los productos de la descomposición de los radicales hidro-peróxidos, proviene la rancidez (sabor agrio y mal olor de los aceites y grasas). Estos compuestos suelen ser en su mayoría aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos orgánicos. La presencia de ácidos orgánicos de cadena corta como fórmico, acético y propiónico, proporcionan el sabor agrio en un aceite o alimento rancio. Al degradarse los triglicéridos de las grasas y aceites el producto frito pierde valor nutritivo, al deteriorarse algunas vitaminas y ácidos grasos poli-insaturados. Además, los productos formados de la degradación pueden ser nocivos para la salud.

La absorción de aceite en los alimentos fritos se encuentran entre un rango del 20 al 38 %, pero todo esto depende de la porosidad, contenido de humedad, y superficie expuesta de dicho alimento. En el proceso de fritura, en donde se realizan transferencias de masa y energía; gran parte de las propiedades del aceite también son absorbidas por el producto frito, como sabor, olor y color. Si por alguna razón el aceite usado en el proceso de fritura, no está en buenas condiciones, el producto frito tampoco lo estará.

1.2. Factores que favorecen la degradación de las grasas y aceites

Los aceites bajo condiciones normales, poseen una buena estabilidad. Sin embargo, bajo condiciones del proceso de fritura, se ve favorecida la degradación del aceite debido a la combinación de una serie de factores:

- a. Exposición al oxígeno del aire atmosférico.
- b. Exposición a la luz ultravioleta.
- c. Elevadas temperaturas en el proceso de fritura, alrededor de 180°C.
- d. Participación del agua, desprendida por la deshidratación del alimento.
- e. Separación de compuestos del alimento que contaminan el proceso.

1.3. Reacciones de degradación de los aceites en el proceso de fritura

La rancidez, cambio de color, desprendimiento de humo a temperaturas más bajas que la normal y generación de espuma son los primeros indicios de deterioro de un aceite de fritura. Un buen aceite, no debe deteriorarse fácilmente en el proceso de fritura, de manera que éste pueda usarse varias veces, por lo que su vida útil debe perdurar lo suficiente. Además buena parte del aceite se queda en el alimento frito y la calidad de éste, dependerá del estado en que se encuentre el aceite que contiene. Los cuatro tipos de reacciones que degradan el aceite de fritura, son:

1.3.1. Oxidación

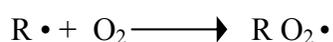
Es una reacción del oxígeno con cualquier material orgánico. Estos materiales son triglicéridos reactivos del aceite y del alimento frito; expuestos a la presión atmosférica, se dispone entonces de una buena fuente de oxígeno, el cual es atraído aleatoriamente del aire. Estos materiales poseen zonas insaturadas (dobles enlaces), que son susceptibles a la oxidación. La luz (ultravioleta), el calor, los iones metálicos (como hierro o cobre) y otros catalizadores, pueden iniciar el proceso de oxidación que tiene lugar en dos fases.

Durante la primera fase, o período de inducción, la acción de los catalizadores antes descritos (en particular la luz ultravioleta, más energética que la visible), convierten las moléculas insaturadas del aceite en radicales libres, los cuales se oxidan fácilmente y forman peróxidos. En este punto el olor y el sabor del substrato solo están ligeramente afectados.

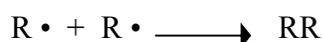
En la segunda fase, la reacción auto-catalizada de hidrocarburos insaturados con oxígeno, produce una elevación en la formación de peróxidos y aumenta la velocidad de descomposición. Los peróxidos formados en la primera fase, reaccionan con otra molécula del aceite para formar tanto un radical hidro-peróxido, como a otro radical libre. Este último radical libre vuelve a reaccionar con el oxígeno para formar más radicales libres, radicales peróxido e hidro-peróxido y así sucesivamente, produciendo una reacción compleja en cadena.

Por otro lado, los radicales hidro-peróxido se descomponen en varios compuestos que pueden ser aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos que imparten mal sabor y olor, es decir rancidez. Cuando esto ocurre dentro de la grasa o aceite contenidos en un producto alimenticio, la calidad de éste se ve severamente afectada.

Primera fase:

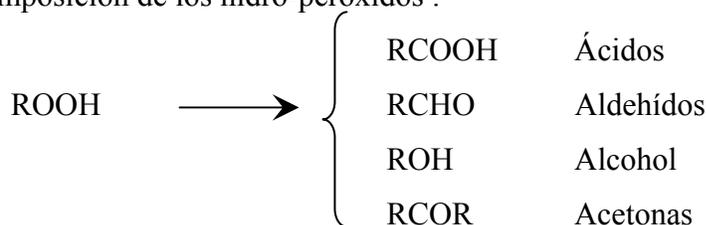


Segunda fase:



Reacciones en cadena

Descomposición de los hidro-peróxidos :



Dentro de los métodos oficiales establecidos por la *American Oil Chemist Society* (A.O.C.S.), para determinar los productos finales de la oxidación, se encuentra el valor para-anidrisina, Cd 18-90; el cual mide los niveles de aldehídos formados, productos secundarios que se forman de la degradación de los peróxidos. Este método evalúa la calidad del aceite tanto en sistemas estacionarios (tanques de almacenamiento) como activos (freidores).

Otro de los métodos establecidos por la A.O.C.S. para medir la estabilidad de la oxidación, es el método de oxígeno activo (AOM, por sus siglas en inglés), Cd 12-57; en esta prueba se impulsa aire a través de la muestra de prueba calentada, con el objeto de acelerar la oxidación y disminuir el tiempo de duración del ensayo. Se llevan a cabo análisis periódicos para determinar cuándo el valor de peróxido (A.O.C.S. Cd 8-53) desarrolla el punto de rancidez, el cual se alcanza a 20 meq/kg en grasas animales y a 70 meq/kg en aceites y grasas vegetales. El período AOM tiende a aumentar juntamente con el grado de saturación o endurecimiento de la muestra.

1.3.2. Descomposición térmica

La fritura, a alta temperatura, es una de las formas más eficientes de cocinar los alimentos, donde el medio de transferencia de calor es el aceite, el cual sustituye parcial o totalmente el espacio libre que deja el agua evaporada (transferencia de masa), impartándole un agradable sabor al alimento frito.

Los procesos de fritura se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas, esto promueve fácilmente la oxidación de los ácidos grasos insaturados, altamente reactivos. En cualquier reacción química, la temperatura es un agente catalítico, siempre un aumento en la temperatura implica un aumento en la velocidad de reacción. Esta descomposición del aceite por acción del calor se lleva a cabo simultáneamente con la oxidación.

1.3.3. Hidrólisis

Esta reacción consiste en la ruptura de los triglicéridos por la acción del agua, generando ácidos grasos libres, diglicéridos, monoglicéridos, y aún glicerol libre, cuando la hidrólisis es muy avanzada. Los ácidos y las bases son excelentes catalizadores de la hidrólisis, estos pueden ser residuos de jabón de la refinación cáustica o lavado de la freidora, o fosfolípidos provenientes de un mal desgomado. La presencia de trazas de metales, actuando incluso en cantidades entre 0.5 y 1 ppm, también pueden catalizar la hidrólisis de los triglicéridos (2-810).

El método para medir los ácidos grasos libres de los aceites vegetales establecidos por la A.O.C.S. es el Ca 5a-40. Este valor se expresa normalmente como ruptura del ácido oleico, usando un procedimiento de titulación.

1.3.4. Polimerización

Las moléculas de los ácidos grasos insaturados son más susceptibles a la polimerización, causada por reacciones de adición promovidas por radicales libres en los dobles enlaces. En este tipo de polimerización, los radicales libres se forman cuando se descomponen los hidro-peróxidos, que se combinan entre sí para formar cadenas de doble peso molecular.

A medida que la reacción progresa y los pesos moleculares aumentan, el polímero no es soluble en el aceite, y se deposita en las paredes del freidor, reaccionando con más moléculas de triglicéridos y con el aire, en una reacción en cadena. La polimerización es una reacción entre las mismas moléculas de los triglicéridos, catalizada por los radicales libres (3-395).

La viscosidad del aceite aumenta a medida que aumenta la formación de polímeros.

El aceite de linaza y otros aceites vegetales que contienen muchos dobles enlaces se emplean como aceites secantes en pinturas y barnices. Estos compuestos se dejan oxidar al aire a propósito, porque las moléculas se unen o polimerizan en una película dura sobre la superficie pintada (4-242).

1.4. Estructura y composición química de los aceites aptos para fritura

La selección del mejor aceite o mezcla de aceites para la preparación de alimentos, depende de diversos factores. Aunque los aceites vegetales pueden ser usados como portadores de sabor, olor y color, revestimientos o como ingredientes en sí mismo, la aplicación más común de los aceites en la industria, es como medio de transferencia calor para freír. Para escoger el aceite ideal para freír, deben considerarse muchas variables como: propiedades, sabor, estabilidad, valor nutritivo, precio y disponibilidad.

Las características del sabor de un alimento frito son el resultado de la reacción del aceite con los componentes de la proteína y los carbohidratos del producto alimenticio, más el propio sabor del aceite. Muchos aceites son desodorizados durante el procesamiento, y tienden a ser casi completamente blandos en sabor. Sin embargo con el tiempo los aceites tienen una tendencia natural a revertir el sabor característico que tenían antes de ser desodorizados. La exposición del aceite a altas temperaturas, a la luz ultravioleta, al oxígeno del aire, a los iones metálicos y otros catalizadores aceleran este proceso.

Bajo condiciones normales en el proceso de fritura, los aceites se comportan de forma diferente, debido a la estructura química que éstos poseen, compuestos de varios triglicéridos cuyas propiedades se ven afectadas en el proceso de fritura. Los ácidos grasos que contienen enlaces dobles son los más susceptibles a la oxidación, los aceites bien procesados que contienen niveles más bajos de éstos ácidos grasos son más estables. Los tres ácidos que contienen enlaces doble son el oleico (un enlace doble), linoleico (dos enlaces doble) y linolénico (tres enlaces doble).

El ácido linolénico es el más susceptible a la oxidación, así los aceites que contienen niveles bajos de este ácido son generalmente aceptados. Si el ácido graso no contiene un enlace doble es considerado “saturado”, porque cada átomo de carbono está adherido al mayor número de átomos de hidrógeno. Los ácidos grasos que contienen un enlace doble son considerados mono-insaturados y los ácidos grasos con dos o más enlaces dobles son poli-insaturados.

El aumento de ácido oleico incrementa la estabilidad del aceite y su vida útil. Los aceites altamente oleicos han sido creados para aumentar el contenido de mono-insaturados y reducir los componentes poli-insaturados. . El aceite de oliva es la muestra de prueba para los buenos aceites culinarios. Los aceites similares al aceite de oliva deben tener al menos un 90% de contenido oleico. Los ácidos grasos altamente oleicos se comportan bien en aplicaciones culinarias de calor medio a alto.

La velocidad a la cual se deterioran por la oxidación, los ácidos grasos con más de un doble enlace en su molécula, es de 20 a 40 veces mayor a la de los ácidos grasos con un doble enlace (5-73).

La estabilidad de los aceites puede ser incrementada a través de un proceso llamado hidrogenación, cuando los átomos de hidrógeno son añadidos a los ácidos grasos poli-insaturados, saturando los enlaces. El proceso se lleva a cabo en un sistema trifásico (gas hidrógeno, aceite líquido y catalizador sólido), a temperaturas que varían desde unos 120 °C hasta unos 220 °C como máximo en las etapas finales de reacción.

El aceite es entonces más resistente a la oxidación y descomposición térmica, disminuyendo cualquier reversión del sabor que pudiera impartir un olor desagradable al producto alimenticio. El punto de derretimiento del aceite también se incrementará en la medida que el grado de hidrogenación se incremente.

Se denomina reversión a la alteración oxidativa que da lugar a olores diferentes, no sólo para cada grasa, sino para los distintos grados de oxidación dentro del período de inducción del proceso oxidativo. Por el contrario la rancidez es un fenómeno oxidativo que produce un olor y sabor característicos y único para todas las grasas fuertemente oxidadas. La presencia en la materias grasas de origen vegetal y animal de ácidos grasos con grados de insaturación diferentes provoca el problema de la interacción oxidativa o cooxidación de los mismos, lo cual se refleja en la velocidad en que dichas sustancias alcanzan la rancidez (método de oxígeno activo).

Los aceites están constituidos en un porcentaje muy elevado por glicéridos, los cuales son el resultado de la combinación química de la glicerina con los ácidos grasos, eliminando uno, dos, o tres moléculas de agua según sea el caso de combinación. Los ácidos más frecuentes en las materias grasas son el palmítico, esteárico, linoleico y linolénico.

Tabla I. Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales adecuados para freír

	Ácidos grasos				
	Saturados		Insaturados		
Aceite	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Linolénico 18:3
Carbono : enlace doble					
Oleína de palma	39.5	4.6	43.1	13.3	0.2
Aceite de soya	11.0	4.0	23.4	53.2	7.8
Aceite de algodón	23.0	2.3	17.6	53.3	0.5
Aceite de girasol	6.8	4.7	18.6	68.2	0.7

Fuente: Pedro J. Martínez de la Cuesta y Eloisa Rus Martínez, Alimentación, 73

En la tabla anterior, puede observarse que el contenido de ácidos grasos insaturados es bastante elevado, debido a esto dichas sustancias sufren en mayor o menor proporción alteraciones oxidativas. También se observa que la oleína de palma es el aceite vegetal, con el mayor porcentaje de ácidos grasos saturados y menor porcentaje de ácido linolénico, además algunas veces contiene antioxidantes naturales como tocoferoles y tocotrienoles.

Si evaluamos el contenido de ácidos grasos saturados (la suma de los ácidos grasos palmítico y esteárico) el orden descendente de selección sería: oleína de palma, aceite de algodón, aceite de soya y aceite de girasol. Pero si evaluamos el contenido de ácido linolénico, el orden ascendente de selección sería: oleína de palma, aceite de algodón, aceite de girasol y aceite de soya. En ambas situaciones la oleína de palma, debido a su estructura química, resulta ser el aceite más estable, ideal para los procesos de fritura a altas temperaturas.

1.5. Componentes naturales de los aceites y grasas

Existen muchas sustancias que se encuentran naturalmente en los alimentos, que en algunas ocasiones pueden ser eliminadas durante su procesamiento, que tienen la capacidad de inhibir o reducir las reacciones de oxidación. El grupo de los tocoferoles (vitamina E), tiene esta propiedad, éstos junto con la lecitina, integran los antioxidantes naturales más importantes que se encuentran en los lípidos, pero que se pierden durante la refinación de los aceites comestibles.

El aceite de palma rojo es una rica fuente de Beta-caroteno, una pro-vitamina A. En muchos países en desarrollo, el aceite de palma bruto es una importante fuente de Beta-caroteno, que aporta parte de la vitamina A requerida por la población. Sin embargo, la elaboración de los aceites comestibles hace que con frecuencia se eliminen totalmente los carotenoides presentes en el aceite bruto.

Como ejemplo, el aceite de palma bruto, una fuente rica en carotenoides (500-700 ppm.) puede perderlos todos en el proceso de refinado. Sin embargo se pueden utilizar técnicas suaves para elaborar el aceite de palma bruto que permitan conservar la mayor parte de los carotenoides, a la vez que se eliminan los ácidos grasos libres y los peróxidos perjudiciales. El aceite de palma rojo resultante puede convertirse en un importante componente nutritivo en la lucha contra la carencia de vitamina A en muchos países.

Para evitar que las grasas o aceites contenidos en los frutos oleaginosos perecederos se descompongan y mantener la calidad de la materia prima, es necesario proceder cuidadosamente durante y después de la cosecha de éstos. Las magulladuras en los frutos frescos de la palmera aceleran la actividad de las lipasas, conduciendo a la degradación de las grasas. Éstos aceites deben elaborarse tan pronto como sea posible después de la cosecha. La primera operación después de la cosecha implica esterilización y tratamiento térmico con vapor o cocimiento, lo que inactiva las enzimas lipolíticas que pueden ocasionar una rápida degradación del aceite y facilita el flujo del mesocarpio para extraer el aceite.

La mayoría de las semillas oleaginosas y nueces se someten a un tratamiento térmico de tostado, para licuar el aceite presente en las células de la planta y facilitar su liberación durante la extracción, excepto para los frutos de la palmera, en donde la esterilización reemplaza dicho tratamiento.

2. ANTIOXIDANTES

2.1. Generalidades, tipos, y estructuras de los antioxidantes

Los antioxidantes, como su nombre lo indica, son compuestos químicos que protegen al aceite contra los efectos devastadores de las reacciones de oxidación. La gran variedad de antioxidantes para grasas y aceites se clasifican de acuerdo a su origen natural o sintético.

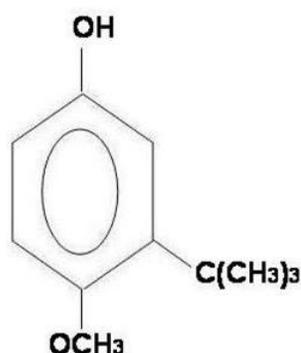
Los diversos principios de acción de los diferentes antioxidantes ,son:

- a. Secuestro de radicales libres.
- b. Quelatación de metales.
- c. Secuestro de oxígeno.
- d. Inactivación de peróxidos.

Además de brindar una buena protección, los antioxidantes no deben de ser tóxicos. Tampoco deben impartir olor, sabor o coloración alguna al producto (aceite o producto terminado) al que se aplica. Entre los antioxidantes más empleados para procesos de fritura se encuentran: 3-terbutil hidroxianisol (BHA), diterbutil hidroxitolueno (BHT), terbutil hidroquinona (TBHQ), y los tocoferoles que son de origen natural. Los primeros tres tienen la forma de polvos blancos cristalinos. Los tocoferoles son un aceite rojizo y viscoso.

El BHA es realmente una mezcla de dos isómeros, el 3-terbutil-4-hidroxianisol y el 2-terbutil-4-hidroxianisol; el isómero 3, es el mejor antioxidante. Comercialmente el BHA es producido con un contenido del 90% del isomero 3-terbutil. El BHA es una sólida cera blanca que también se vende en hojuelas o en forma de tableta. Es efectivo en grasas animales, pero relativamente inefectivo en aceites vegetales.

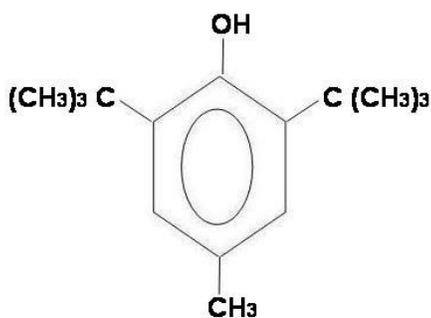
El BHA provee un buen acarreo (propiedad que tiene un antioxidante al ser agregado al alimento de sobrevivir al proceso de fritura o de horneado y luego seguir protegiendo al producto terminado contra la oxidación), especialmente en productos horneados que usan grasas animales. Este es altamente soluble en lípidos pero insoluble en agua. El BHA se volatiliza a temperatura ambiente, propiedad que adicionalmente es aprovechada en procesos de empaque.



BHA (3-Terbutil hidroxianisol)

El BHT es un sólido cristalino blanco, con propiedades similares a la del BHA, al igual que el BHA tiene buena efectividad en grasas animales, pero no es efectivo en aceites vegetales. El BHT provee un buen sinergismo en combinación con BHA. El BHT, es el más barato de los antioxidantes comunes, por lo que es muy usado industrialmente (6-150).

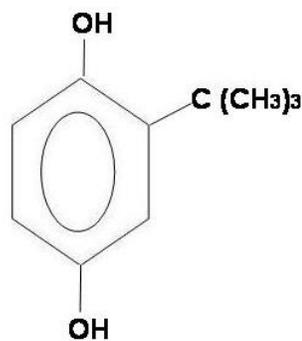
Entre todos los antioxidantes, el BHA y el BHT, ambos liposolubles, son los que más se emplean. El BHA tiene la ventaja de que el cuerpo humano lo elimina rápidamente (80% en 24 horas aproximadamente); es más efectivo para estabilizar emulsiones que aceites puros, por ser lipófilo. Por otra parte, el BHT lo absorbe el organismo humano en pequeñas cantidades; en los últimos años, se ha dejado de usar en algunos países, por su efecto tóxico.



BHT (Diterbutil hidroxitolueno)

El TBHQ es un polvo de blanco a pardo claro, que exhibe un destacado efecto estabilizador en las grasas insaturadas, en especial de los aceites vegetales poli-insaturados y de las grasas animales comestibles. El TBHQ es también aplicable a los aceites esenciales, frutos secos, grasas animales no comestibles, grasa láctea y materiales para envasar alimentos, como el papel cristal y la parafina. También ofrece otras características de especial interés; se ha comprobado con ensayos de laboratorio y pruebas comerciales que no forma complejos coloreados con metales disueltos (presencia de hierro), pero si se ha observado un ligero obscurecimiento en presencia de pH alcalino, en ciertas proteínas y sales sódicas. El TBHQ provee un buen acarreo cuando el alimento se hornea y un excelente acarreo cuando se fríe.

Este posee una adecuada solubilidad en grasa y aceites; y se puede mezclar con otros antioxidantes como el BHA, para producir fórmulas antioxidantes más eficaces. El TBHQ es un antioxidante sintético de desarrollo relativamente reciente. Su uso no está permitido en países como Canadá o Europa.



TBHQ (Terbutil Hidroquinona)

El propil galato es un sólido cristalino blanco que imparte buena estabilidad a los aceites vegetales y grasas animales. Este tiene una pobre solubilidad en grasas y alguna solubilidad en agua; cuando es combinado con BHA o BHT provee un buen sinergismo. Posee poca resistencia al calentamiento, es sensible al calor y se **descompone a 148 °C**, resultando en un pobre acarreo después de los procesos de fritura u horneado. Una preocupación más con el propil galato es que **puede formar complejos coloreados** de color azul oscuro, poco atractivos, con iones metálicos como el hierro o el cobre. Este puede ocasionar efectos adversos en la apariencia de grasas o aceites o productos alimenticios que contengan lípidos.

Se ha encontrado que algunas mezclas de dos o más antioxidantes funcionan mucho mejor que cada uno de sus componentes por separado a la misma dosis de la mezcla. Este efecto se conoce como sinergismo entre antioxidantes. Por lo regular las formulaciones de los antioxidantes son mezclas de ellos o mezclas de un antioxidante y un agente quelante de metales tales como el ácido cítrico o el EDTA.

Recientemente se ha desarrollado un antioxidante natural, compuesto de romero y salvia, que aprovecha las propiedades antioxidantes innatas en éstos; los cuales trabajando conjuntamente reducen la oxidación de la grasa contenida en el producto incrementando la duración de éste. Este no imparte ningún sabor al producto al cual es agregado, pero provee un efecto negativo mínimo en el color del producto terminado.

2.2. Mecanismos de reacción de los antioxidantes primarios

Los antioxidantes son compuestos que inhiben o interfieren con la formación de los radicales libres asociados con la oxidación de las grasas y aceite. Se le llaman compuestos fenólicos, por poseer un anillo aromático y un grupo hidroxilo unido a éste. Su principio de acción se basa en el secuestro y estabilización de radicales libres. Lo cual logra cuando el grupo -OH dona su hidrógeno al radical libre y lo estabiliza. Por medio de la formación de estructuras de resonancia, se estabiliza el exceso de carga negativa.

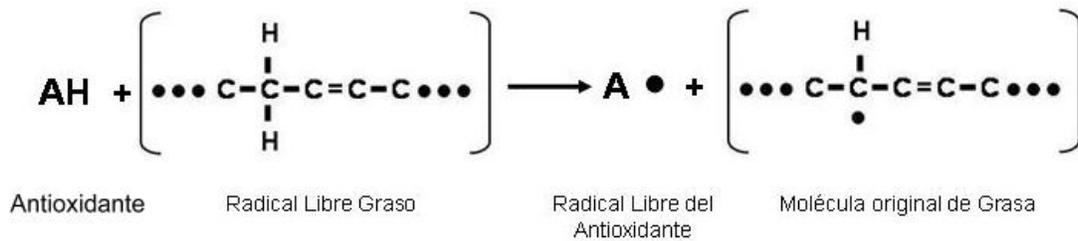
Los antioxidantes se emplean para proporcionar fuentes de hidrógeno que rompen la cadena y terminan la auto-oxidación. Sin embargo, el antioxidante no puede invertir la acción de la oxidación ni regenerar un producto rancio. Por esto el antioxidante debe añadirse al aceite o grasa recién preparados, antes de que la reacción oxidativa tenga oportunidad de empezar.

Existen dos categorías fundamentales de compuestos que se utilizan para evitar la oxidación de los lípidos. Los donadores de protones y los secuestradores. Entre los primeros están el BHA, BHT, TBHQ y el galato de propilo, éstos no detienen la formación de los radicales que se generan en la oxidación, sino que al reaccionar con ellos los estabiliza y se producen radicales del antioxidante que son menos activos. Es decir, se consumen en la reacción y por lo tanto la estabilidad del lípido dependerá de la cantidad residual del aditivo que contenga.

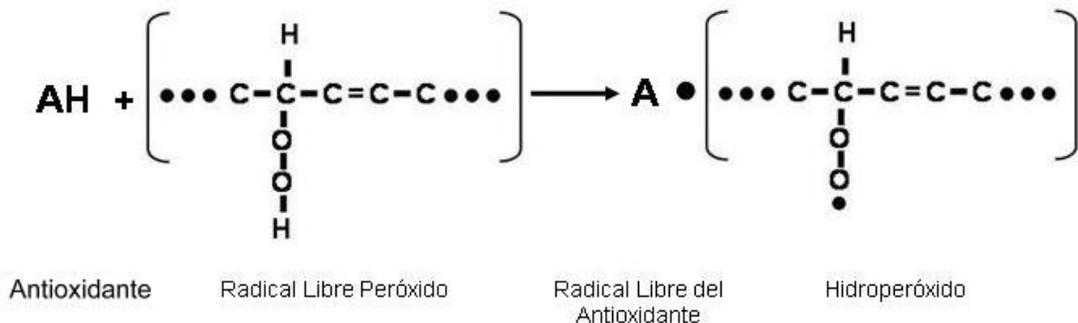
Es muy importante considerar que muchos de estos compuestos actúan como pro-oxidantes cuando se emplean en concentraciones elevadas y entonces su efecto se vuelve indeseable, principalmente cuando se adiciona alfa-tocoferol o lecitina. También se ha comprobado que el ácido ascórbico, en presencia de metales de transición ejerce igualmente una acción pro-oxidante.

Los antioxidantes pueden funcionar en dos formas:

- a. Por donación de un átomo de hidrógeno al radical libre de la grasa o aceite, para formar una molécula de grasa y un radical libre del antioxidante, terminando con la reacción de oxidación en el paso inicial.



- b. Por donación de un átomo de hidrógeno al radical libre del peróxido, para formar un hidro-peróxido y un radical libre estable del antioxidante, rompiendo con la reacción en cadena. Estas reacciones demoran las reacciones de oxidación hasta que los antioxidantes son consumidos. Los radicales libres del antioxidante son estructuras de resonancia estables y no catalizan la oxidación.



2.3. Antioxidantes secundarios

Los antioxidantes anteriormente descritos, son a menudo conocidos como antioxidantes primarios, porque afectan directamente la reacción en cadena asociada con la oxidación. Otro tipo de antioxidantes son los antioxidantes secundarios. Entre éstos se incluyen agentes secuestradores, agentes quelantes, agentes reductores y recogedores de oxígeno. Los agentes quelantes se usan para reunir los metales, los cuales ayudan a la oxidación, cuando están presentes en substratos grasos. Los antioxidantes secundarios son usados a menudo como sinérgicos en combinación con un antioxidante primario. Los sinérgicos son definidos como “sustancias que intensifican la actividad de los antioxidantes, sin ser ellos mismos antioxidantes” (7-120).

El uso de dos antioxidantes primarios puede también dar un efecto sinérgico. Los antioxidantes secundarios más comúnmente usados en alimentos son: el ácido ascórbico, ácido cítrico, ésteres del ácido cítrico, o el EDTA (ácido tretra-acético de diamina etileno).

2.4. Propiedades de los antioxidantes

Las principales propiedades de los antioxidantes en aceites y grasas son:

2.4.1. Solubilidad

Los antioxidantes tienen en principio que ser solubles en el aceite, para que se pueda homogenizar correctamente dentro del aceite y no se precipite. Los demás grupos unidos al grupo fenólico le imparten propiedades de solubilidad al antioxidante en aceite, además de baja volatilidad y baja toxicidad. El BHA, BHT, TBHQ, tienen una solubilidad similar y moderada en aceite. Los tocoferoles son altamente solubles en aceite por su larga cadena lateral.

Para que cumplan con su función, los antioxidantes deben ser solubles en la fase lípida, ya que de otra manera no podrían actuar sobre los radicales libres. Cada uno de éstos compuestos tiene una relación hidrófila – lipófila que determina su solubilidad. Aquellos que son hidrófilos como el galato de propilo y en menor grado el TBHQ son adecuados para sistemas con muy poco agua, como lo son los aceites y las grasas puras. Por otra parte, los aderezos y los productos cárnicos embutidos, que mantienen un porcentaje elevado de agua, requieren de antioxidantes lipófilo, tal como el BHA, BHT, galato de dodecilo y los tocoferoles. Es muy importante lograr una buena distribución de los antioxidantes en los alimentos a proteger, ya que la dosificación empleada muchas veces es menor a 200 ppm.

2.4.2. Volatilidad y estabilidad térmica

Debido a la elevada temperatura utilizada en el proceso de fritura, los antioxidantes deben poseer buena estabilidad térmica, para que no se deterioren ante la acción del calor y baja volatilidad para que no escapen del aceite y así evitar perder la protección brindada por éste, tanto al aceite como al alimento. El BHA, BHT, TBHQ son los mejores antioxidantes para fritura, los tres tienen un comportamiento muy similar de resistencia a la temperatura, por lo que pueden ser utilizados para proteger el aceite de fritura (ver anexo, figura 24).

El BHA Y BHT son más volátiles que el TBHQ y los tocoferoles. A la temperatura de 180° C, a la cual se realiza el proceso de fritura, la presión de vapor absoluta de los antioxidantes se encuentra en un rango entre 1 y 10 mm de mercurio. Si la fritura se realiza a presión atmosférica, es decir entre 600 y 760 mm de mercurio, los antioxidantes se volatilizan en cantidades mínimas, debido a la contrapresión atmosférica ejercida. Los tocoferoles tienen una volatilidad extremadamente baja, esto se debe al alto peso molecular que poseen, debido a la larga cadena lateral en su estructura (ver anexo, figura 25).

2.4.3. Efecto de acarreo

El efecto de acarreo es la propiedad que tiene un antioxidante de sobrevivir al proceso de fritura y luego seguir protegiendo al alimento frito contra la oxidación. Este efecto es crucial para un buen antioxidante. El acarreo consiste en que el antioxidante no se deteriore en el proceso de fritura y continúe protegiendo al aceite absorbido por el alimento durante el tiempo necesario. Los antioxidantes que mejor acarreo presentan son el TBHQ y los tocoferoles, esto es debido a la gran estabilidad térmica y baja volatilidad que poseen (ver anexo, figura 26).

Algunos alimentos fritos se consumen inmediatamente después de la fritura, o bien puede que sean almacenados durante algún tiempo. Esta situación nos indica el antioxidante adecuado que debe seleccionarse. Para los productos de consumo inmediato como restaurantes, el hogar o puestos de comida rápida no resulta tan necesario que el antioxidante presente un acarreo intenso; lo más importante es que proteja y prolongue la vida útil del aceite. En el caso de papas fritas y botanas que se empaacan y se consumen luego de un tiempo de almacenamiento, embarque y distribución, si es necesario que el antioxidante presente un buen acarreo(1-5).

2.4.4. Potencial de hidrógeno

En general los antioxidantes fenólicos tienen más carácter ácido que básico, por lo que son más compatibles en productos con pH menor de 7; algunos, como el galato de propilo, se inactivan en condiciones alcalinas como ocurre en las mantecas usadas en panificación, que son de naturaleza alcalina. Sin embargo, en estos casos funcionan mejor las mezclas de BHA y BHT.

3. REGULACIONES

3.1. Regulaciones en cuanto al uso de antioxidantes

La reglamentación de la *Food and Drug Administration* (FDA) de Estados Unidos permite la utilización de TBHQ, o combinaciones de TBHQ con BHA, o BHT, o ambos, para consumo humano en concentraciones de hasta 0.02% por peso del contenido de grasa o aceite de los alimentos. No se permite añadir a los alimentos TBHQ combinado con propil galato (Reglamento Federal de Aditivos Alimentarios 21 CFR 172.185) (ver anexo, tabla XV).

El Servicio de Inspección y Seguridad Alimentaria (FSIS por sus siglas en inglés) del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés), permite el TBHQ en grasas animales hasta un máximo de 0.01% del peso, si se añade solo, o un máximo de 0.02% total de contenido de antioxidante si se añade mezclado únicamente con BHA y/o BHT (Servicio de Inspección y Seguridad Alimentaria, Inspección de Carnes y Aves, Departamento de Agricultura de EE.UU., Reglamento 9 CFR 318.7 y 9 CFR 381.147) (ver anexo, tabla XVI).

Con arreglo a la normativa de la USDA y la FDA, los ingredientes de un producto alimenticio deben mencionarse en la etiqueta en orden descendente de la proporción. Los antioxidantes deben identificarse por su nombre común y el fin o propósito con el que se añaden.

3.2. Regulaciones en cuanto al uso de mezclas de antioxidantes

Las formulaciones compuestas basándose en TBHQ, BHA, BHT imparten menor estabilidad que una formulación a base sólo de TBHQ. Esto no significa que sea deficiente, se podría emplear para productos que no requieren de mucho tiempo de almacenamiento y además es más económica que utilizar únicamente TBHQ.

La dosis máxima permisible de un antioxidante o mezcla de ellos adicionada a una grasa o aceite es del 0.02% o 200 ppm.

Otro problema para los aceites, lo produce la fritura prolongada, cuando se frien continuamente grandes cantidades de alimentos con fines comerciales, que consumen tanto el aceite como el antioxidante. Si se debe recargar el aceite al freidor con antioxidante al nivel permitido para que sea efectivo, el aceite que resulte debe contener una concentración de antioxidante igual a la que contenía el aceite inicialmente. Al reponer el aceite de una freidora se debe mantener una concentración de 200 ppm., esta cantidad no debe de excederse, tanto para un antioxidante solo, como para una mezcla de antioxidantes. Si se aumenta a 400 o 600 no se obtendría una estabilidad significativamente mayor a la lograda con una aplicación de 200 ppm. Se perdería dinero en el excedente de antioxidante aplicado, además el uso del aceite y el consumo del alimento ya no sería aprobado.

4. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los análisis realizados a tres distintos antioxidantes sintéticos, utilizados para estabilizar contra la oxidación a cuatro diferentes aceites vegetales. Las gráficas están elaboradas con los datos tabulados en el Apéndice I, utilizando para su determinación el clásico Método de Oxígeno Activo (AOM por sus siglas en inglés), donde se alcanzó un valor de peróxido de 70 meq/kg aproximadamente. En las figuras 1 a 4 se muestran los resultados del AOM para dos concentraciones en cuatro diferentes aceites vegetales. Por otro lado las figuras 5 a 8 muestran las curvas de tendencia del aumento del valor para-anisidina para tres distintos antioxidantes bajo condiciones normales del proceso de fritura. Las figuras 9 a 12 muestran las curvas de tendencia del aumento de los ácidos grasos libres bajo las mismas condiciones.

Figura 1. Gráfica AOM para oleína de palma, a diferentes concentraciones

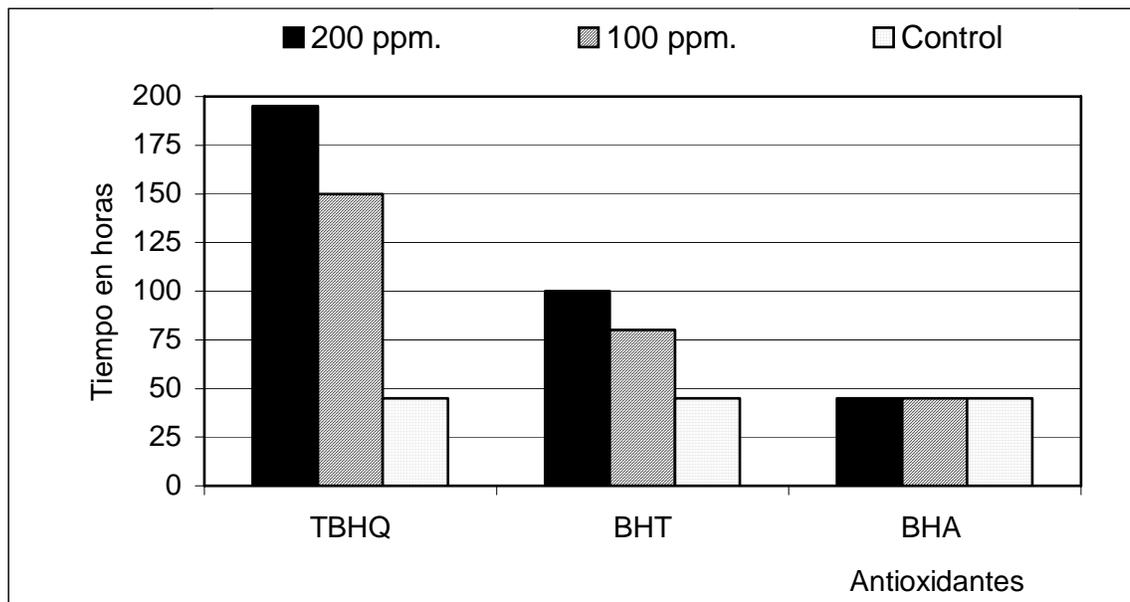


Figura 2. Gráfica AOM para aceite de soya, a diferentes concentraciones

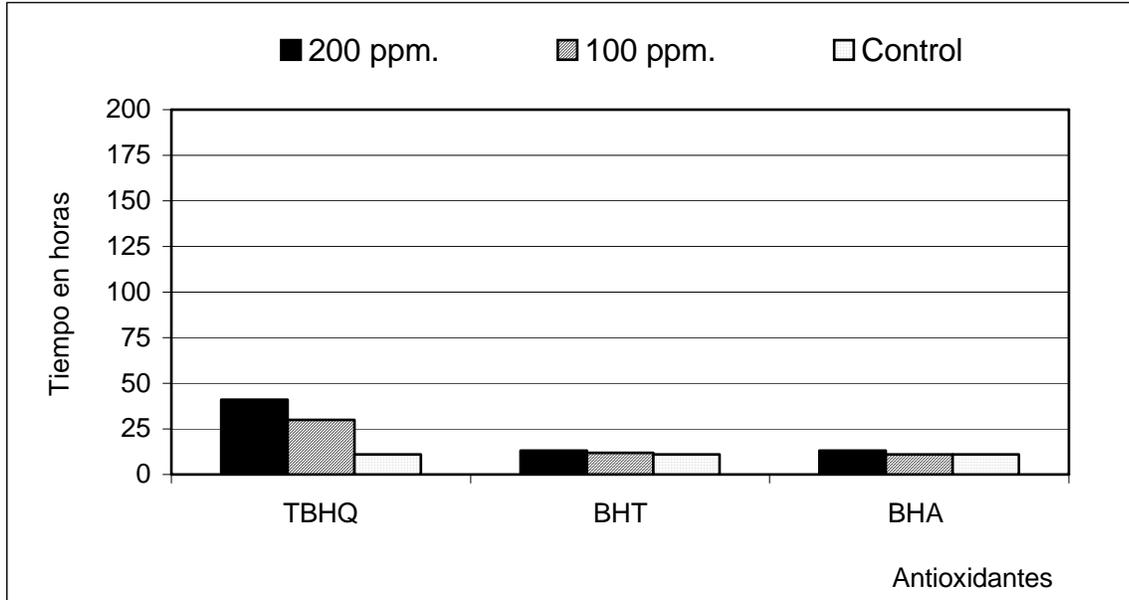


Figura 3. Gráfica AOM para aceite de algodón, a diferentes concentraciones

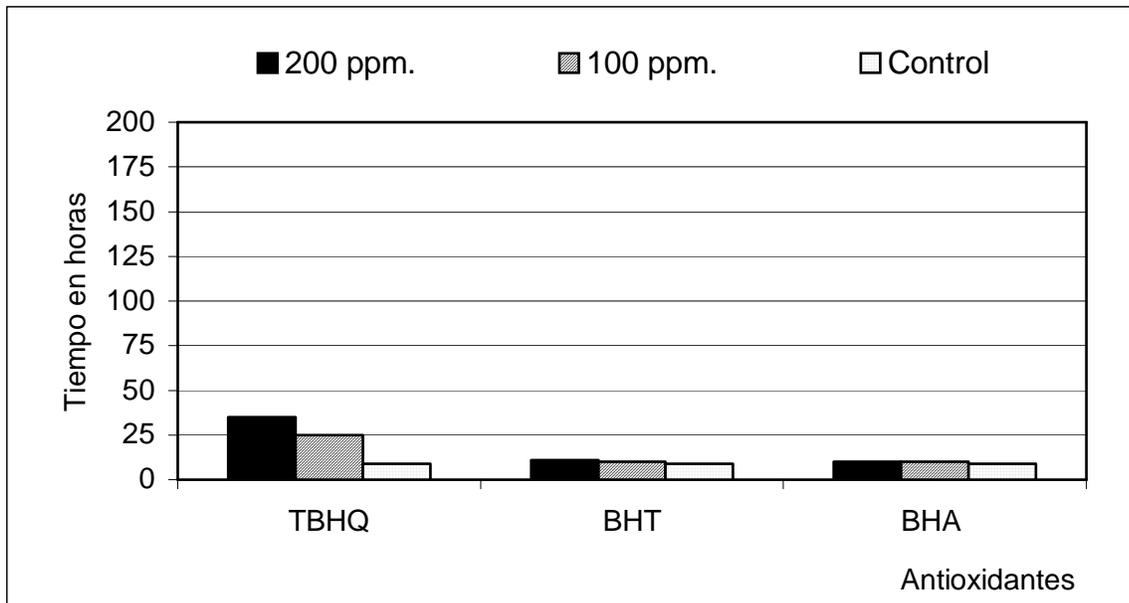


Figura 4. Gráfica AOM para aceite de girasol, a diferentes concentraciones

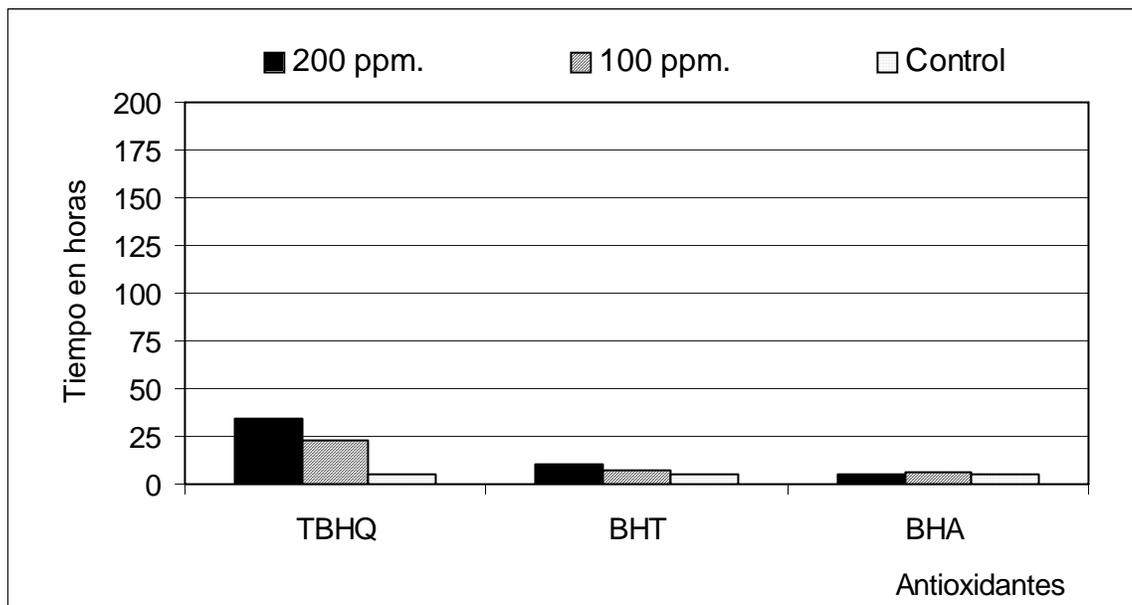


Figura 5. Curva de tendencia del valor para-anisidina para la oleína de palma

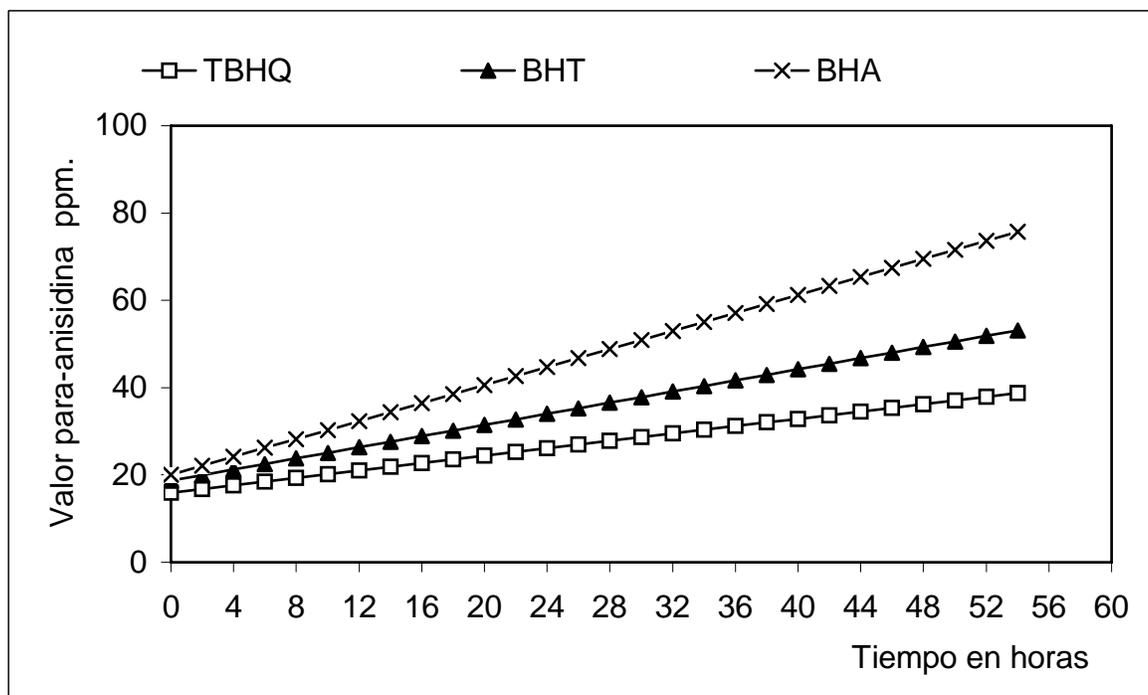


Figura 6. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de soya

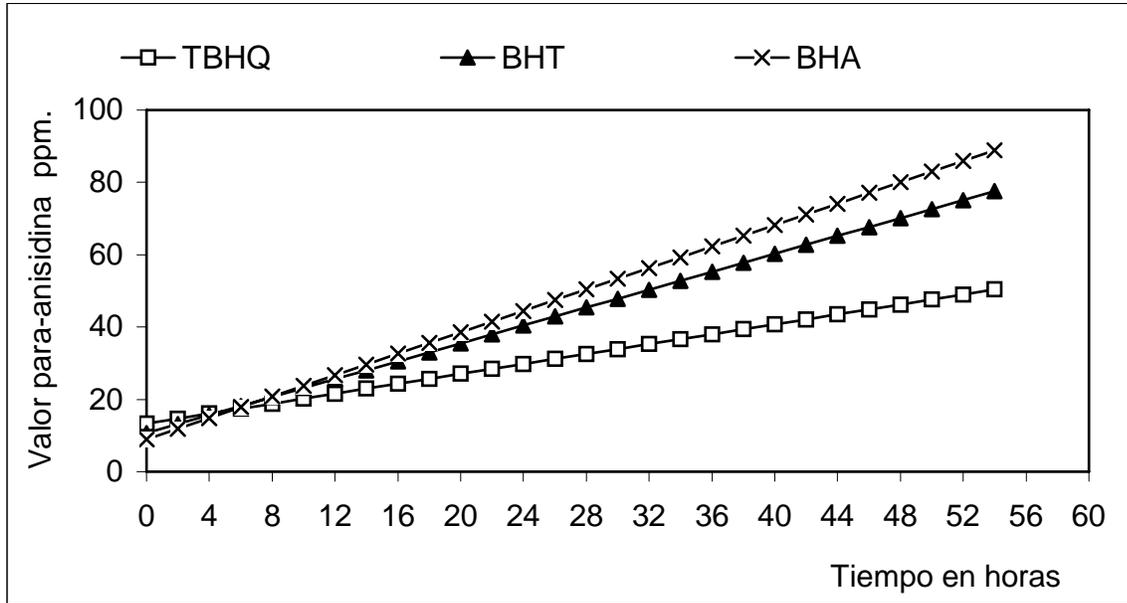


Figura 7. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de algodón

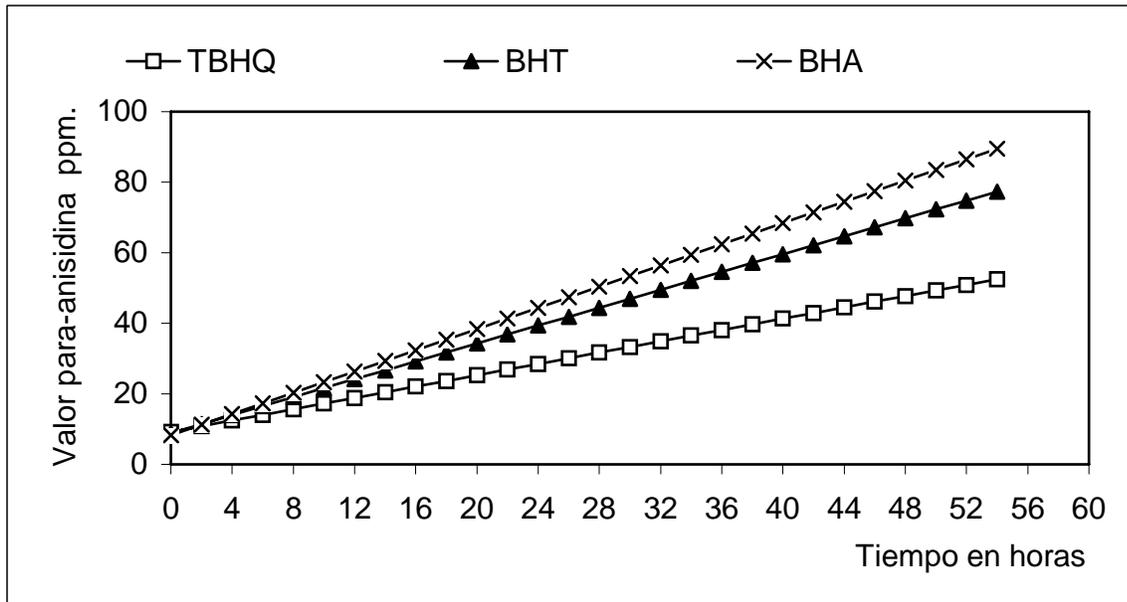


Figura 8. Curva de tendencia del valor para-anisidina para el aceite de girasol

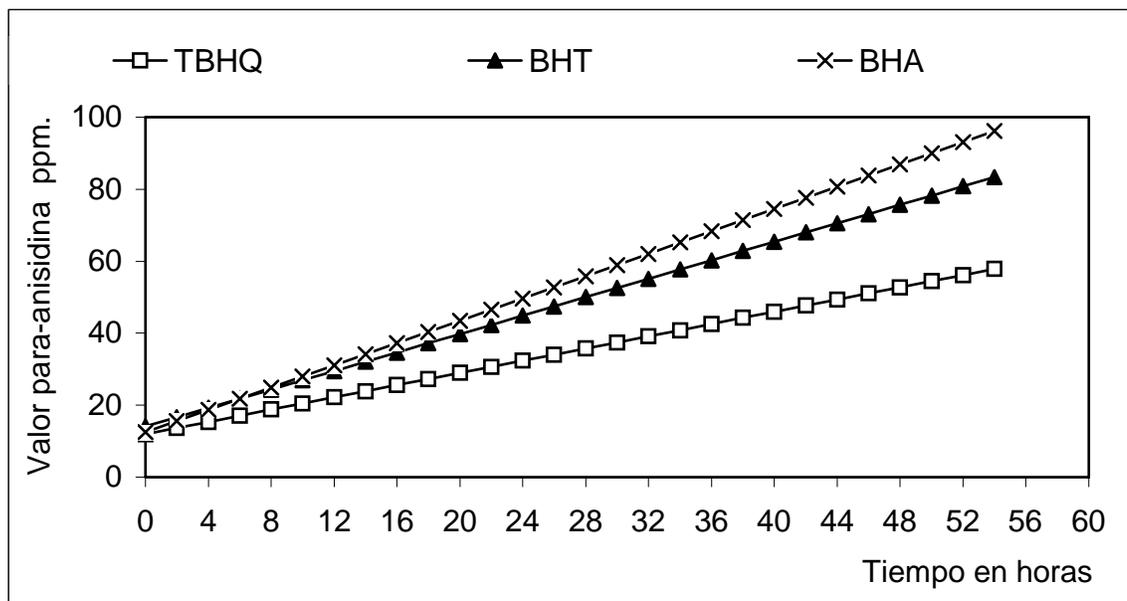


Figura 9. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para la oleína de palma

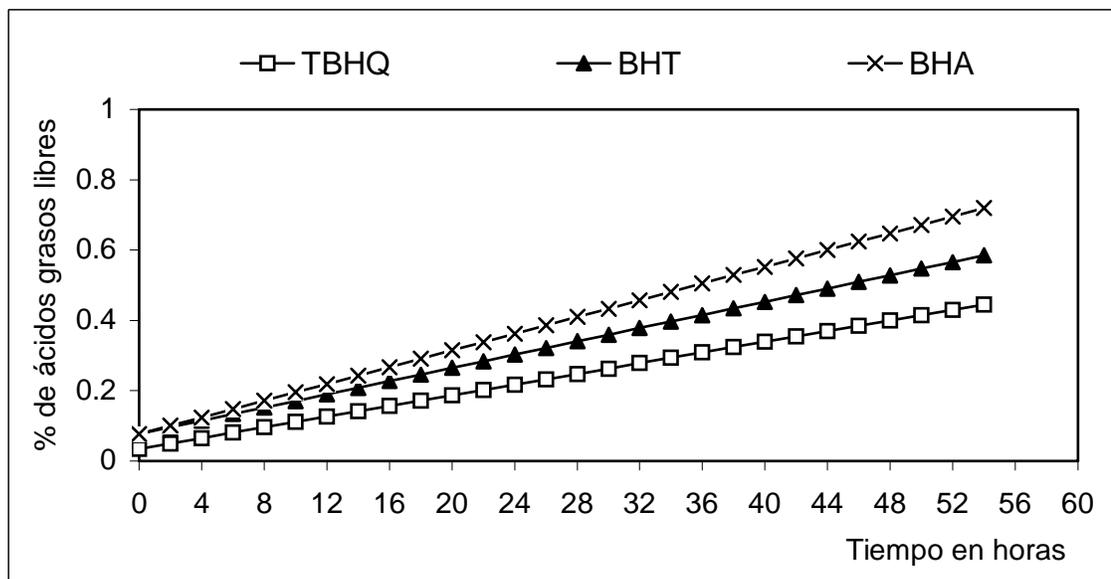


Figura 10. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de soya

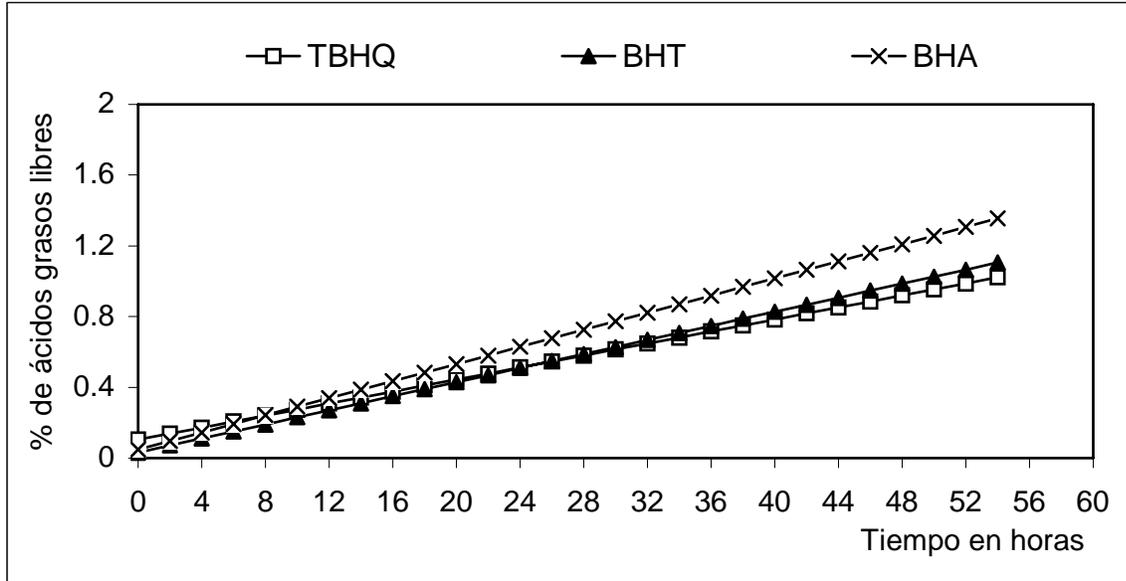


Figura 11. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de algodón

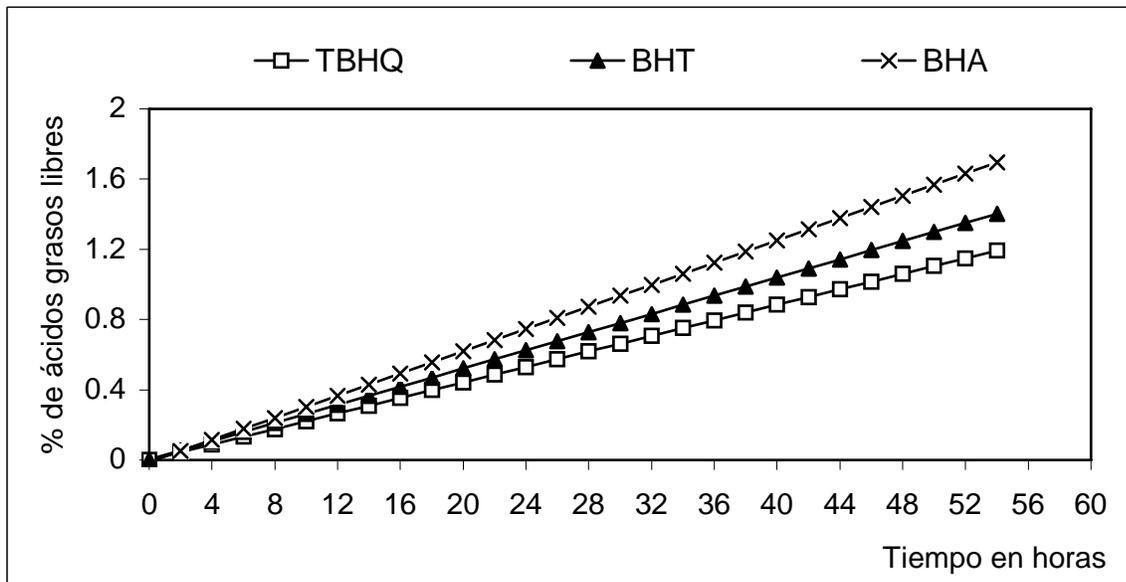
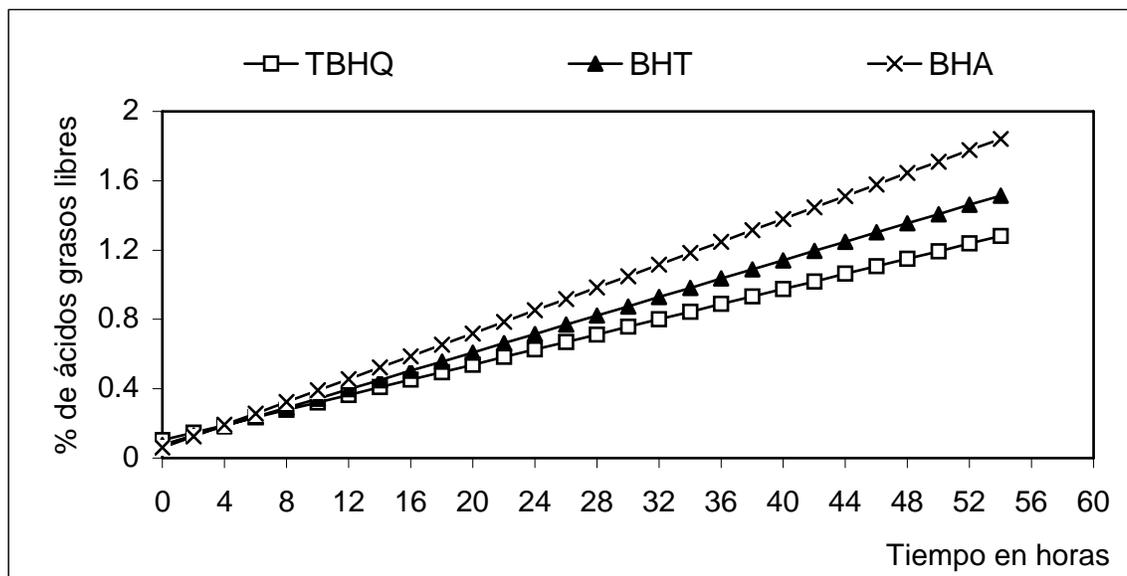


Figura 12. Curva de tendencia de los ácidos grasos libres para el aceite de girasol



5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De las pruebas de laboratorio realizadas, utilizando el método de oxígeno activo, en donde se sometió el aceite a condiciones forzadas de temperatura y aeración se puede observar en la figura 1, que el TBHQ aplicado a una concentración de 200 ppm. incrementa la estabilidad de la oleína de palma a 195 horas comparada con la muestra de control, la cual se oxida a 45 horas (aumentó en una relación de $4\frac{1}{3}$ veces). Pero si la aplicación es de 100 ppm. dicha estabilidad aumenta a tan solo una relación de $3\frac{1}{3}$. Por otro lado, si se utiliza BHT a una concentración de 200 ppm., la oleína de palma incrementa su estabilidad a 100 horas comparada con la muestra de control que se oxida a 45 horas (una relación de aumento de 2.2 veces). Pero si aplicamos BHT a una concentración de 100 ppm. la relación de aumento es tan solo de 1.77. Sin embargo, cuando se adiciona BHA, independientemente de la concentración, el comportamiento es totalmente inerte.

En la figura 2, se advierte que el TBHQ a una concentración de 200 ppm. incrementa la estabilidad del aceite de soya a 41 horas comparada con la muestra de control, la cual se oxida a 11 horas (una relación de aumento de 3.73 veces). Pero si la aplicación es de 100 ppm. dicha estabilidad aumenta a tan solo una relación de 2.73. Por otro lado, si se adiciona BHT o BHA no se experimenta ningún cambio significativo en la estabilidad del aceite, demostrando la inactividad de éstos.

Se observa en la figura 3, que aplicado a una concentración de 200 ppm., el TBHQ incrementa la estabilidad del aceite de algodón a 35 horas comparada con la muestra de control, la cual se oxida a 9 horas (aumentó en una relación de 3.88 veces).

Pero si la aplicación es de 100 ppm. dicha estabilidad aumenta a tan solo una relación de 2.77. Por otro lado, si se adiciona BHT o BHA no se experimenta ningún cambio significativo en la estabilidad del aceite de algodón.

Es interesante advertir en la figura 4, que el TBHQ a una concentración de 200 ppm, incrementa la estabilidad del aceite de girasol a 34 horas comparada con la muestra de control, la cual se oxida a 5 horas (este es el mayor aumento que se logra; a una relación de 6.8 veces). Pero si la aplicación es de 100 ppm. dicha estabilidad aumenta a tan solo una relación de 4.6. Por otro lado, si se utiliza BHT a una concentración de 200 ppm., la oleína de palma incrementa su estabilidad a 10 horas comparada con la muestra de control que se oxida a 5 horas (una relación de aumento de 2 veces). Pero si la aplicación es de 100 ppm. la relación de aumento es tan solo de 1.4 veces. Sin embargo, cuando se adiciona BHA, a cualquier concentración, no se experimenta ningún cambio significativo en la estabilidad del aceite.

En las figuras 5 a la 8 se pueden observar las curvas del aumento del valor para-anisidina, para los cuatro aceites vegetales bajo condiciones normales en el proceso de fritura, utilizando tres antioxidantes diferentes a una concentración de 200 ppm. Las curvas que se muestran en estas gráficas son las líneas de tendencia calculadas a partir de los datos del apéndice I.

En la figura 5 se advierte la línea de tendencia, para la curva del valor para-anisidina de la oleína de palma, en donde la pendiente (0.4225) para la curva del TBHQ es menor que para las curvas del BHT(0.6378) o del BHA (1.0313). Lo cual nos indica, que los productos finales de la oxidación de la oleína de palma se reducen al adicionar TBHQ o BHT respectivamente. La tendencia de la curva para el BHA es bastante similar a la que sigue la curva de control (aceite sin antioxidante), lo que nos sugiere que el BHA es inerte en la oleína de palma.

Se observa en la figura 6 la línea de tendencia, para la curva del valor para-anisidina del aceite de soya, en donde la pendiente (0.6855) para la curva del TBHQ es menor que para las curvas del BHT(1.2375) o del BHA (1.481). Lo cual indica, que los productos finales de la oxidación del aceite de soya se reducen al adicionar TBHQ. La tendencia de la curva para el BHA es bastante similar a la que sigue la curva de control, lo que nos sugiere que el BHA es inactivo en el aceite de soya.

En la figura 7 se puede advertir la línea de tendencia, para la curva del valor para-anisidina del aceite de algodón, en donde la pendiente (0.8013) para la curva del TBHQ es menor que para las curvas del BHT (1.2665) o del BHA (1.5041). Lo cual sugiere, que los productos finales de la oxidación del aceite de algodón se reducen al adicionar TBHQ. La tendencia de la curva para el BHA es bastante similar a la tendencia que sigue la curva de control, lo que nos sugiere que el BHA es ineficaz en el aceite de algodón.

En la figura 8 se puede observar la línea de tendencia para la curva del valor para-anisidina del aceite de girasol, en donde la pendiente (0.8492) para la curva del TBHQ es menor que para las curvas del BHT(1.2825) o del BHA (1.5484). Lo cual advierte, que los productos finales de la oxidación del aceite de girasol se reducen al adicionar TBHQ o BHT, respectivamente. La tendencia de la curva para el BHA es bastante similar a la tendencia que sigue la curva de control (aceite sin antioxidante), lo que nos sugiere que al igual que en los otros aceites, el BHA es inerte en el aceite de girasol.

En las figuras 9 a la 12 se pueden observar las curvas del aumento de los ácidos grasos libres, para los cuatro aceites vegetales, bajo condiciones normales del proceso de fritura, utilizando tres antioxidantes diferentes a una concentración de 200 ppm. Las curvas que se muestran en esta gráfica son las líneas de tendencia calculadas a partir de los datos del apéndice I.

El valor máximo permitido en ácidos grasos libres para aceites vegetales, sometidos a las condiciones normales en el proceso de fritura es de 0.5%, valor en el cual su degradación se hace sea evidente (donde el olor y el sabor son ligeramente afectados).

En la figura 9 puede advertirse que la oleína de palma alcanza el valor de 0.5% de ácidos grasos libres en un tiempo de 61.5 horas (extrapolando) cuando se adiciona TBHQ, de 46 horas cuando se aplica BHT y de 36 cuando se agrega BHA (tiempo muy similar a las 34 horas que le toma a la muestra de control llegar a dicho valor).

Es observable en la figura 10 que el aceite de soya alcanza el valor de 0.5% de ácidos grasos libres en un tiempo de 23.5 horas cuando se agrega TBHQ, de 23.75 horas cuando se aplica BHT y de 19 cuando se adiciona BHA.

En la figura 11 puede observarse que el aceite de algodón alcanza el valor de 0.5% de ácidos grasos libres en un tiempo de 22.75 horas cuando se adiciona TBHQ, de 19.5 horas cuando se aplica BHT y de 16.50 cuando se agrega BHA.

En la figura 12 puede observarse que el aceite de girasol alcanza el valor de 0.5% de ácidos grasos libres en un tiempo de 18.50 horas cuando se agrega TBHQ, de 16. horas cuando se aplica BHT y de 13.50 cuando se adiciona BHA.

La oleína de palma es altamente favorecida con la adición del antioxidante TBHQ. Éste incrementa la estabilidad de la oleína de palma en $4\frac{1}{3}$ veces a una concentración de 200 ppm. Al combinarse con BHT su estabilidad se incrementa en tan solo 2.22 veces. Por el contrario, al adicionar BHA no pasa nada, es inactivo en la oleína de palma. Bajo condiciones normales en el proceso de fritura, los productos finales de la oxidación (como aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos formados) son menores para el TBHQ que para el BHT, y éstos a su vez menores que para el BHA.

Si lo que buscamos es la mejor relación en el incremento de la estabilidad del aceite, la mejor combinación es: TBHQ-aceite de girasol, la cual incrementa su estabilidad en 6.8 veces utilizando una concentración de 200 ppm, y a 4.6 veces utilizando una concentración de 100 ppm. Pero bajo condiciones normales en el proceso de fritura, los productos finales de la oxidación son mayores comparados con la oleína de palma, el aceite de soya y el aceite de algodón, respectivamente.

Dentro de la industria de productos fritos, es necesario determinar cual es la mejor combinación: antioxidante-aceite, para inhibir la oxidación en el proceso de fritura, de una de las principales materias primas (aceite vegetal), y así poder extender su vida útil. Para ello, consideramos cuales son las posibles combinaciones, cuyos productos finales de oxidación formados sean los valores más bajos, descartando de antemano cualquier combinación con BHA, así como las combinaciones de BHT con aceite de soya y de algodón.

La tabla a continuación enumera las posibles combinaciones antioxidante-aceite vegetal en orden descendente, siendo analizados en relación a sus productos finales de oxidación, después de 54 horas de proceso bajo condiciones normales.

Tabla II. Valor p-anisidina para las combinaciones antioxidante-aceite vegetal

Orden	Antioxidante	Aceite Vegetal	Valor p-anisidina , ppm.
1	TBHQ	Oleína de palma	38.78
2	TBHQ	Aceite de soya	50.37
3	TBHQ	Aceite de algodón	52.50
4	BHT	Oleína de palma	53.14
5	TBHQ	Aceite de girasol	57.85
6	BHT	Aceite de girasol	83.36

CONCLUSIONES

1. De los resultados obtenidos en el laboratorio, utilizando el método de oxígeno activo, el terbutil hidroquinona (TBHQ), es el que proporciona el mayor incremento en la estabilidad contra la oxidación, en todos los aceites vegetales evaluados. Seguido por el diterbutil hidroxitolueno (BHT), el cual solo es efectivo en la oleína de palma y en el aceite de girasol, e inerte en los aceites de soya y algodón. El 3-terbutil hidrosianisol (BHA) es completamente inactivo en todos los aceites vegetales evaluados.
2. Bajo condiciones normales en el proceso de fritura, los productos de la oxidación de los aceites vegetales evaluados, son significativamente menores para la oleína de palma, la cual alcanza el valor máximo permisible en ácidos grasos libres en 61.5 horas cuando es enriquecido con TBHQ y en 46 horas cuando lo es con BHT, en contraste con la muestra de control que lo alcanza en 34 horas. Aún sin la adición de antioxidante (muestra de control), este tiempo sobrepasa los resultados de los aceites vegetales restantes, incluso favorecidos con la adición de antioxidantes.
3. Con participación de la oleína de palma, las posibles combinaciones antioxidante-aceite vegetal resultan más estables, debido a la estabilidad innata que ésta posee, gracias a su composición química. La cual es fuertemente incrementada en 4.33 veces con TBHQ y medianamente en 2.2 veces con BHT. Lo suceden el aceite de soya, y el aceite de algodón, los cuales experimentan un ligero incremento con TBHQ, pero ningún cambio con BHT, por ser inerte en ambos aceites.

El mayor incremento, lo experimenta el aceite de girasol, en 6.8 veces con TBHQ, y en 2 veces con BHT, pero debido a su composición química no es tan estable como la oleína de palma, en el proceso de fritura.

4. El TBHQ presenta los resultados más bajos en cuanto a la formación de productos secundarios, causados por la oxidación de los aceites vegetales. En 54 horas de proceso, en combinación con oleína de palma alcanza un valor para-anisidina de 38.78 ppm., de 50.37 ppm. con aceite de soya, de 52.50 ppm. con aceite de algodón y de 57.85 ppm. con aceite de girasol. Lo sucede en orden descendente el BHT, el cual alcanza un valor para-anisidina de 53.14 ppm. combinado con oleína de palma y de 83.36 ppm. combinado con aceite de girasol.

RECOMENDACIONES

1. Es importante tomar en cuenta el tipo y la cantidad de antioxidante sintético que se adicionará a un aceite vegetal, así como el efecto de acarreo que deseamos lograr. La dosis máxima permitida es de 200 ppm., un excedente no lograría un aumento significativo en la estabilidad del aceite, solo provocaría un gasto innecesario. Si los alimentos van a ser consumidos inmediatamente después de la fritura se puede prescindir del antioxidante. Pero si por otro lado, los alimentos van a ser almacenados por algún tiempo se puede adicionar TBHQ, el cual además de inhibir la degradación del aceite en el proceso de fritura, protege contra la oxidación al producto terminado en el anaquel. Para lograr un tiempo de almacenamiento medio, se puede usar BHT en combinación únicamente con aceite de girasol y oleína de palma. Es importante adicionar el antioxidante a la grasa o aceite cuando estén recién preparados, antes de que la reacción oxidativa tenga la oportunidad de empezar, la cual es imposible invertir.
2. El mejor medio de transferencia de calor dentro de la industria alimenticia es la oleína de palma, además fortalece la vida anaquel del alimento frito, al formar parte de éste. Debido a que el contenido de ácidos grasos saturados es relativamente más alto que el de otros aceites vegetales, en su estado natural, su efecto nutricional es cuestionado. Se sostiene que debe de evitarse su consumo, al igual que el de las grasas de origen animal (asociados con el incremento del colesterol), como parte de una alimentación prudente, que podría controlar las enfermedades cardíacas.

Por otro lado su contenido en vitamina E (tocoferoles) es alto, el cual tiene propiedades antioxidantes que protegen a las células del envejecimiento, así como propiedades anticoagulantes que disminuyen el riesgo de infartos y derrames cerebrales. La clave para mantener un equilibrio saludable es consumirlos en cantidades moderadas, acompañados de una dieta balanceada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1

Ricardo Soto, "Uso de los antioxidantes en productos fritos" **Soya noticias** (México)(8):4.1999.

2

E. R. Sherwin. **Oxidation and antioxidants in fats and Oils processing**. Illinois, USA: Journal of the American Oil Chemists' Society, 1978. 193pp. WINGROVE, Alan y Robert Caret. **Química orgánica**. México: Editorial Harla, 1984. 1569pp.

3

Alan Wingrove y Robert Caret. **Química orgánica**. México: Editorial Harla, 1984. 1569pp.

4

Ralph Fessenden y Joan Fessenden. **Química orgánica**. Segunda edición. México: Grupo Editorial Iberoamericana, 1982. 1078 pp.

5

Pedro J. Martínez Y Eloisa Rus Martínez, "Enranciamiento de materias grasas de origen vegetal y animal" **Alimentación, equipos y tecnología** (España)(10):73.1990.

6

E. R. Sherwin. "Antioxidant" en **Food additives**. s.e. New York, USA.: Marcel Dekker, Inc., 1992.

7

P. Schuler. "Natural antioxidants exploited commercially" en **Food antioxidants**. s.l. Editorial B.J.F. Hudson, 1990. 170pp.

BIBLIOGRAFÍA

1. Eastman Chemical Company, “Antioxidante tenox tbhq comparado con bht en grasas y aceites” **Eastman Kodak Company** (Kingsport, Tennessee, U.S.A.) (Publicación Z-S15):4. 1995.
2. Castro Morales, Anibal Efraín. Estudio comparativo sobre la degradación de tres diferentes aceites vegetales, para determinar el más estable a utilizar en el proceso de fritura en la fabricación de botanas. Tesis Ing. Quím. Guatemala, universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería, 2001. 55pp.
3. FESSENDEN, Ralph y Joan Fessenden. **Química orgánica**. Segunda edición. México: Grupo Editorial Iberoamericana, 1982. 1078 pp.
4. MARTINEZ, Pedro J. Y Eloisa Rus Martinez, “Enranciamiento de materias grasas de origen vegetal y animal” **Alimentación, equipos y tecnología** (España)(10):73.1990.
5. MORSE, R.E. “Antioxidant” en **Encyclopedia of food technology**. Connecticut, USA: Avi Publishing Company, 1974. 6pp.
6. PERRY, Robert H. **Manual del ingeniero químico**. Quinta edición. México: Editorial McGraw-Hill, 1986
7. SCHULER, P. “Natural antioxidants exploited commercially” en **Food antioxidants**. s.l. Editorial B.J.F. Hudson, 1990. 170pp.
8. SHERWIN, E. R. **Oxidation and antioxidants in fats and Oils processing**. Illinois, USA: Journal of the American Oil Chemists’ Society, 1978. 193pp.

9. SHERWIN, E. R. "Antioxidant" en **Food additives**. s.e. New York, USA.: Marcel Dekker, Inc., 1992.

10. WINGROVE, Alan y Robert Caret. **Química orgánica**. México: Editorial Harla, 1984. 1569pp.

11. SOTO, Ricardo. "Uso de los antioxidantes en productos fritos" **Soya noticias** (México)(8):4.1999.

APÉNDICE I

Tabla III. AOM para oleína de palma, evaluada a diferentes concentraciones

Antioxidante	200 ppm.	100 ppm.	Control
TBHQ	195 horas	150 horas	45 horas
BHT	100 horas	80 horas	45 horas
BHA	45 horas	45 horas	45 horas

Tabla IV. AOM para aceite de soya, evaluado a diferentes concentraciones

Antioxidante	200 ppm.	100 ppm.	Control
TBHQ	41 horas	30 horas	11 horas
BHT	13 horas	12 horas	11 horas
BHA	13 horas	11 horas	11 horas

Tabla V. AOM para aceite de algodón, evaluado a diferentes concentraciones

Antioxidante	200 ppm.	100 ppm.	Control
TBHQ	35 horas	25 horas	9 horas
BHT	11 horas	10 horas	9 horas
BHA	10 horas	10 horas	9 horas

Tabla VI. AOM para aceite de girasol, evaluado a diferentes concentraciones

Antioxidante	200 ppm.	100 ppm.	Control
TBHQ	34 horas	23 horas	5 horas
BHT	10 horas	7 horas	5 horas
BHA	5 horas	6 horas	5 horas

Tabla VII. Aumento del valor para-anisidina para la oleína de palma

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	13.01	12.92	13.20
2	14.82	15.23	17.68
4	16.28	19.66	17.66
6	16.02	22.04	23.56
8	19.33	24.84	30.23
10	20.82	24.91	30.21
12	24.56	27.64	34.72
14	23.72	28.06	39.20
16	23.52	30.67	42.96
18	24.75	31.60	43.56
20	26.93	31.46	41.33
22	25.81	35.48	43.29
24	30.25	37.74	46.47
26	27.16	37.07	52.02
28	27.93	39.83	50.09
30	28.00	39.87	51.78
32	26.84	42.35	51.62
34	30.87	41.41	56.27
36	31.25	42.35	57.98
38	32.15	43.05	58.93
40	30.56	43.92	57.98
42	32.54	44.35	63.35
44	34.58	46.52	65.15
46	32.84	46.47	68.75
48	37.85	47.71	68.70
50	39.78	48.79	69.65
52	36.28	49.75	71.08
54	37.95	50.24	72.20

Tabla VIII. Aumento del valor para-anisidina para el aceite de soya

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	9.50	12.93	9.23
2	12.58	15.74	12.60
4	15.36	15.87	15.69
6	15.25	19.11	16.26
8	18.06	23.12	22.56
10	20.76	26.62	23.25
12	23.65	26.59	28.42
14	24.28	29.16	28.42
16	25.55	30.76	35.60
18	26.05	31.05	35.60
20	29.05	30.51	36.85
22	30.47	35.39	39.65
24	30.74	38.21	40.23
26	33.27	36.01	47.76
28	32.67	42.25	48.56
30	34.58	45.78	55.34
32	36.04	56.10	56.08
34	39.56	50.12	59.27
36	37.66	55.12	62.21
38	38.91	54.16	62.53
40	41.80	56.68	70.36
42	40.26	60.36	69.98
44	42.93	70.21	77.20
46	44.69	71.68	77.56
48	46.71	73.54	82.89
50	45.36	75.41	84.48
52	47.90	76.34	83.65
54	48.50	77.55	87.53

Tabla IX. Aumento del valor para-anisidina para el aceite de algodón

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	9.23	9.50	9.67
2	10.64	12.92	13.80
4	12.34	14.98	15.96
6	15.08	12.65	12.15
8	16.45	19.07	22.97
10	14.15	23.54	25.01
12	19.14	27.98	28.64
14	21.45	26.87	26.72
16	19.25	32.56	33.58
18	25.86	30.26	35.89
20	27.92	33.42	33.85
22	25.89	30.94	39.12
24	30.68	38.12	41.25
26	31.74	43.25	44.63
28	29.54	40.56	53.81
30	35.68	43.29	52.68
32	33.81	45.11	50.92
34	37.65	53.73	60.23
36	35.68	55.98	70.36
38	34.12	56.89	64.52
40	37.85	66.58	66.38
42	43.21	63.54	74.96
44	47.89	65.45	76.36
46	43.59	69.89	75.89
48	49.68	68.45	84.75
50	53.14	75.36	80.25
52	50.46	74.56	86.91
54	52.16	72.51	88.72

Tabla X. Aumento del valor para-anisidina para el aceite de girasol

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	9.18	12.44	9.18
2	11.50	16.27	13.73
4	15.13	19.50	15.98
6	17.08	19.52	25.68
8	15.42	25.47	24.09
10	20.18	27.61	26.49
12	23.15	34.56	34.56
14	22.45	31.41	32.74
16	26.19	34.60	34.72
18	28.81	37.09	40.90
20	33.65	41.38	47.94
22	31.41	39.81	45.28
24	33.70	41.52	48.56
26	31.56	43.01	46.63
28	37.57	49.36	56.75
30	39.21	52.64	61.05
32	43.56	60.12	66.89
34	42.18	62.58	64.32
36	45.23	63.59	73.61
38	44.63	61.45	78.92
40	46.59	65.89	79.82
42	48.21	66.34	76.89
44	46.82	70.12	82.63
46	52.36	74.26	84.31
48	48.43	69.84	82.56
50	54.36	80.15	88.45
52	53.64	81.64	87.54
54	55.63	82.37	91.13

Tabla XI. Aumento de los ácidos grasos libres para la oleína de palma

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	0.03	0.03	0.03
2	0.04	0.06	0.08
4	0.04	0.11	0.11
6	0.06	0.13	0.10
8	0.08	0.13	0.17
10	0.08	0.18	0.23
12	0.13	0.18	0.23
14	0.15	0.25	0.27
16	0.15	0.25	0.30
18	0.19	0.25	0.30
20	0.21	0.27	0.33
22	0.24	0.30	0.34
24	0.24	0.31	0.37
26	0.29	0.33	0.37
28	0.26	0.31	0.42
30	0.26	0.37	0.45
32	0.28	0.38	0.44
34	0.29	0.43	0.48
36	0.30	0.43	0.54
38	0.28	0.46	0.54
40	0.30	0.48	0.58
42	0.40	0.50	0.59
44	0.36	0.50	0.59
46	0.41	0.50	0.62
48	0.43	0.52	0.64
50	0.40	0.53	0.69
52	0.40	0.52	0.67
54	0.42	0.53	0.67

Tabla XII. Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de soya

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	0.04	0.05	0.04
2	0.09	0.08	0.06
4	0.16	0.13	0.12
6	0.18	0.19	0.08
8	0.25	0.15	0.26
10	0.28	0.27	0.30
12	0.29	0.25	0.25
14	0.37	0.34	0.43
16	0.41	0.35	0.45
18	0.39	0.38	0.43
20	0.45	0.35	0.62
22	0.52	0.46	0.64
24	0.57	0.41	0.67
26	0.60	0.55	0.75
28	0.56	0.57	0.79
30	0.66	0.63	0.82
32	0.67	0.72	0.79
34	0.69	0.72	0.87
36	0.71	0.77	0.99
38	0.83	0.77	1.00
40	0.80	0.87	1.05
42	0.82	0.92	1.00
44	0.81	0.93	1.17
46	0.87	0.95	1.20
48	0.94	1.01	1.10
50	0.92	1.03	1.26
52	0.93	1.05	1.25
54	0.99	1.06	1.29

Tabla XIII. Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de algodón

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	0.04	0.04	0.05
2	0.06	0.07	0.09
4	0.08	0.09	0.15
6	0.13	0.16	0.17
8	0.14	0.18	0.18
10	0.28	0.33	0.26
12	0.30	0.25	0.40
14	0.28	0.47	0.37
16	0.37	0.43	0.45
18	0.41	0.45	0.47
20	0.51	0.53	0.76
22	0.49	0.60	0.65
24	0.49	0.55	0.75
26	0.55	0.58	0.82
28	0.60	0.75	0.80
30	0.55	0.65	1.01
32	0.66	0.83	0.99
34	0.60	0.89	1.00
36	0.82	0.99	1.06
38	0.85	0.90	1.26
40	0.95	1.10	1.17
42	0.95	1.17	1.42
44	1.04	1.15	1.33
46	0.99	1.22	1.52
48	1.07	1.15	1.59
50	1.16	1.33	1.54
52	1.09	1.34	1.62
54	1.27	1.45	1.65

Tabla XIV. Aumento de los ácidos grasos libres para el aceite de girasol

TIEMPO	TBHQ	BHT	BHA
0	0.06	0.05	0.06
2	0.14	0.11	0.17
4	0.10	0.17	0.22
6	0.22	0.16	0.26
8	0.32	0.30	0.21
10	0.35	0.36	0.43
12	0.36	0.39	0.46
14	0.47	0.47	0.51
16	0.50	0.47	0.47
18	0.48	0.56	0.66
20	0.58	0.60	0.76
22	0.63	0.76	0.67
24	0.57	0.73	0.87
26	0.62	0.77	0.98
28	0.65	0.87	1.04
30	0.77	0.90	1.10
32	0.78	0.86	1.04
34	0.90	1.00	1.22
36	0.93	1.07	1.22
38	1.05	1.07	1.43
40	0.92	1.19	1.41
42	1.05	1.26	1.51
44	1.10	1.29	1.55
46	1.13	1.26	1.66
48	1.07	1.36	1.64
50	1.16	1.36	1.67
52	1.21	1.41	1.71
54	1.27	1.45	1.72

Las gráficas presentadas a continuación (figuras de la 13 a la 20), están elaboradas con los datos de las tablas VII a la XIV, las cuales describen el comportamiento real de los productos finales de oxidación para cada uno de los diferentes aceites vegetales evaluados, bajo condiciones normales en el proceso de fritura.

En las figuras 13 a 16, se observa el comportamiento para el valor de para-anisidina de los aceites vegetales: Oleína de palma, aceite de soya, aceite de algodón y aceite de girasol respectivamente, en un seguimiento de 54 horas.

En las figuras 17 a 20 se observa el comportamiento que rige al porcentaje de ácidos grasos para los diferentes aceites vegetales evaluados, siguiendo el mismo orden del párrafo anterior, respectivamente.

Figura 13. Gráfica del valor para-anisidina para la oleína de palma

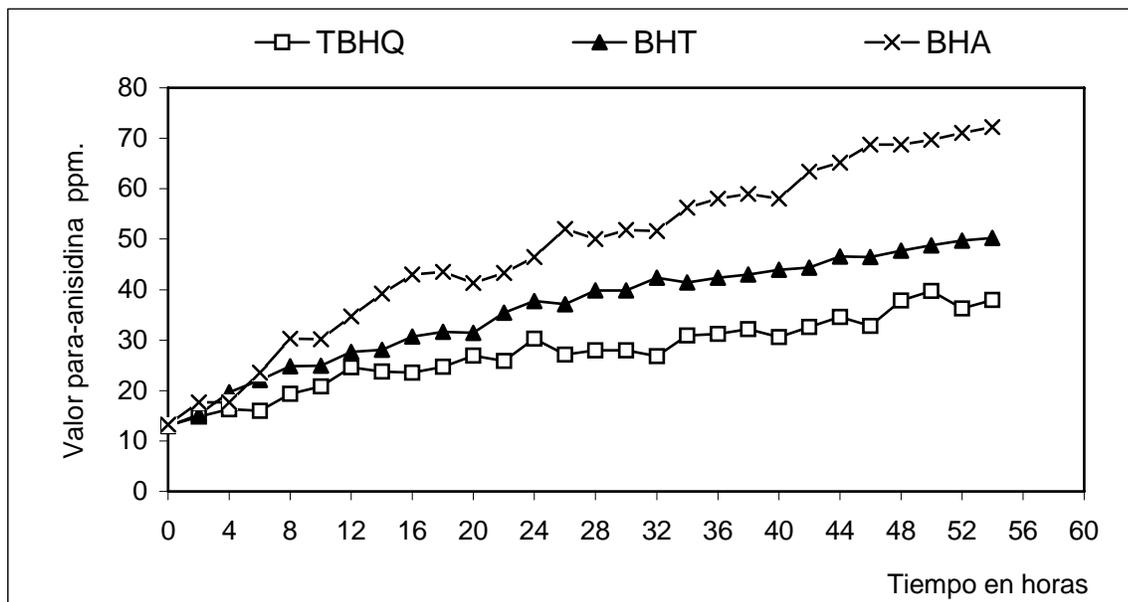


Figura 14. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de soya

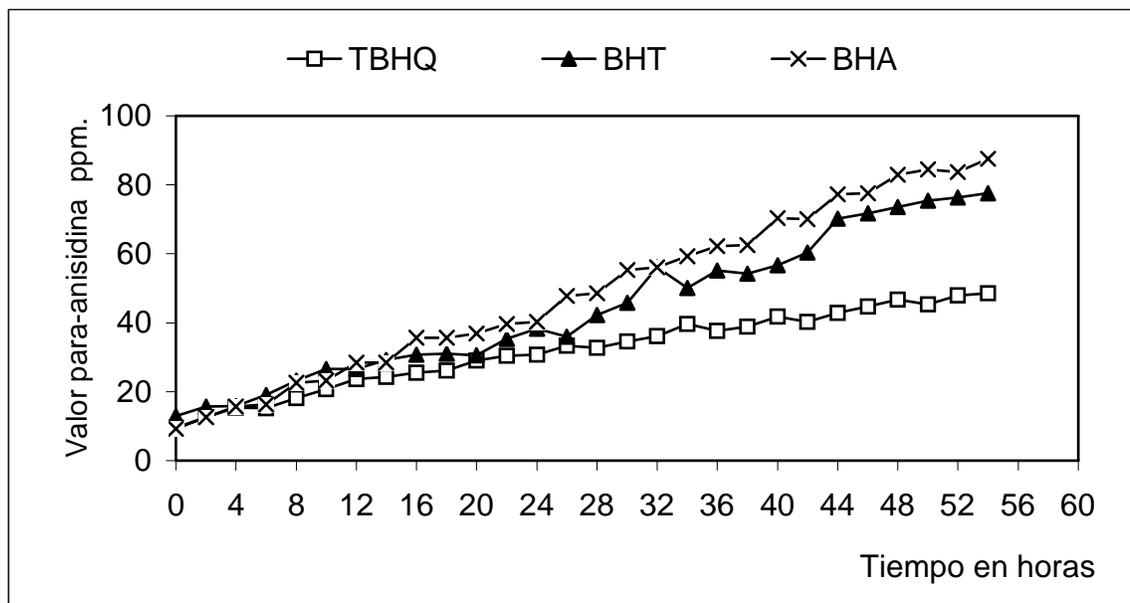


Figura 15. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de algodón

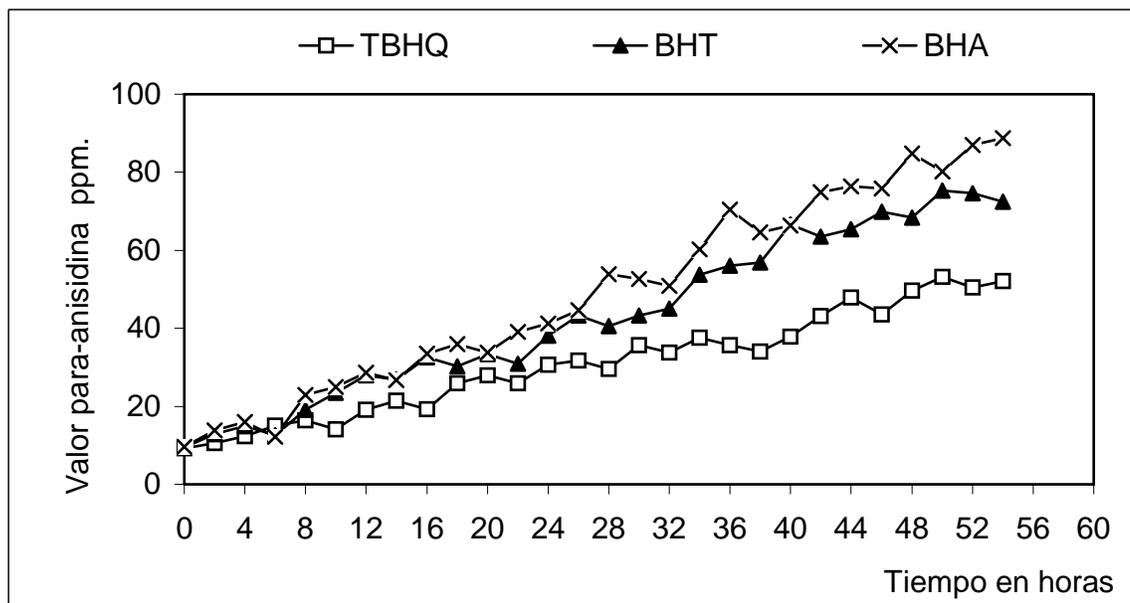


Figura 16. Gráfica del valor para-anisidina para el aceite de girasol

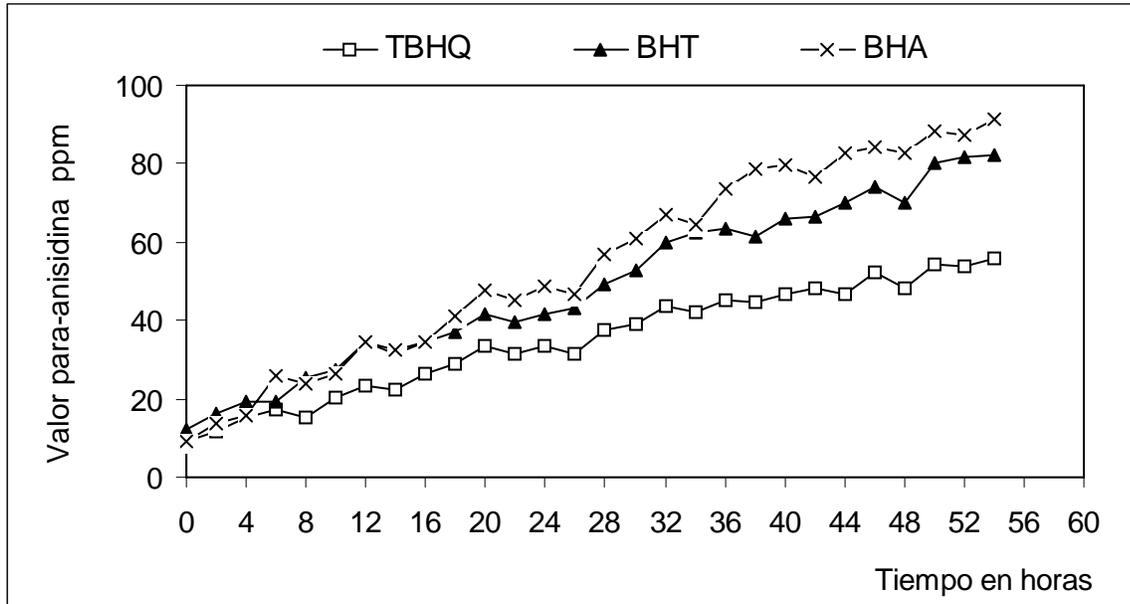


Figura 17. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para la oleína de palma

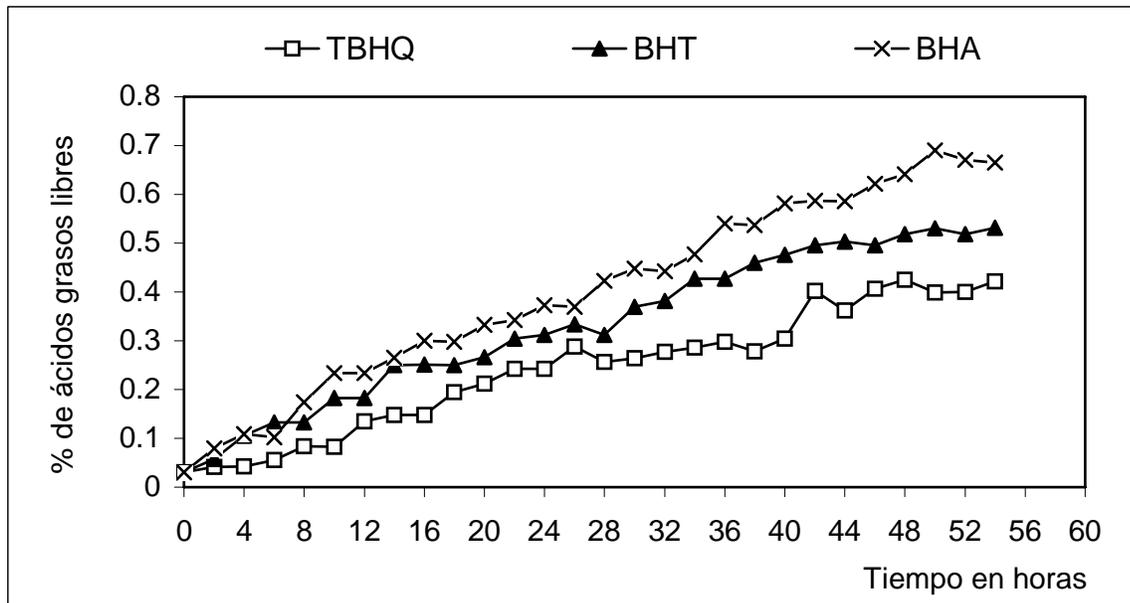


Figura 18. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de soya

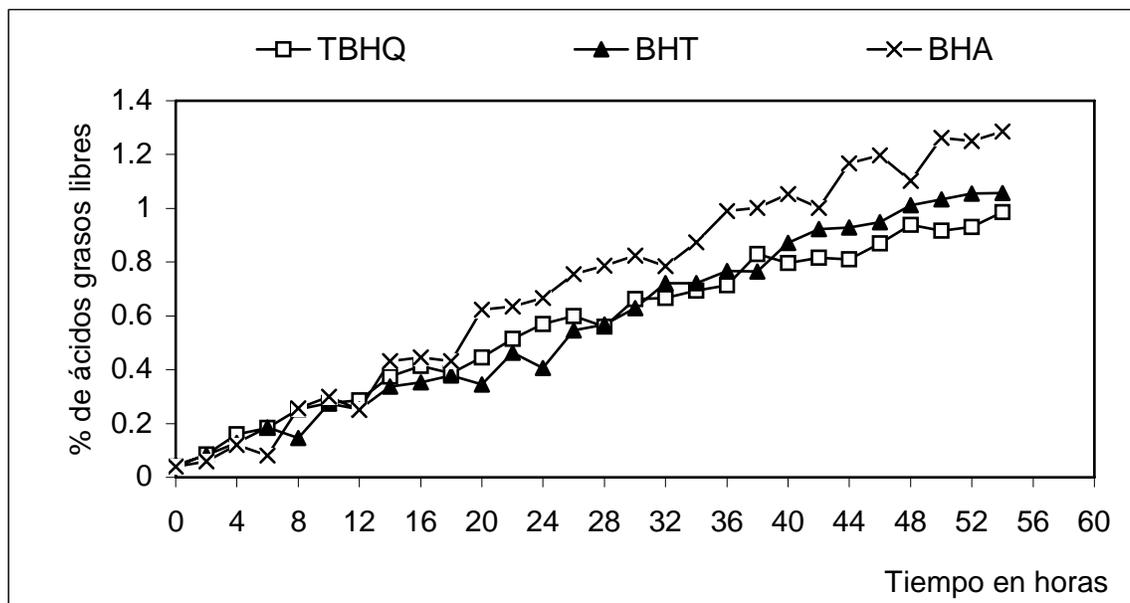


Figura 19. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de algodón

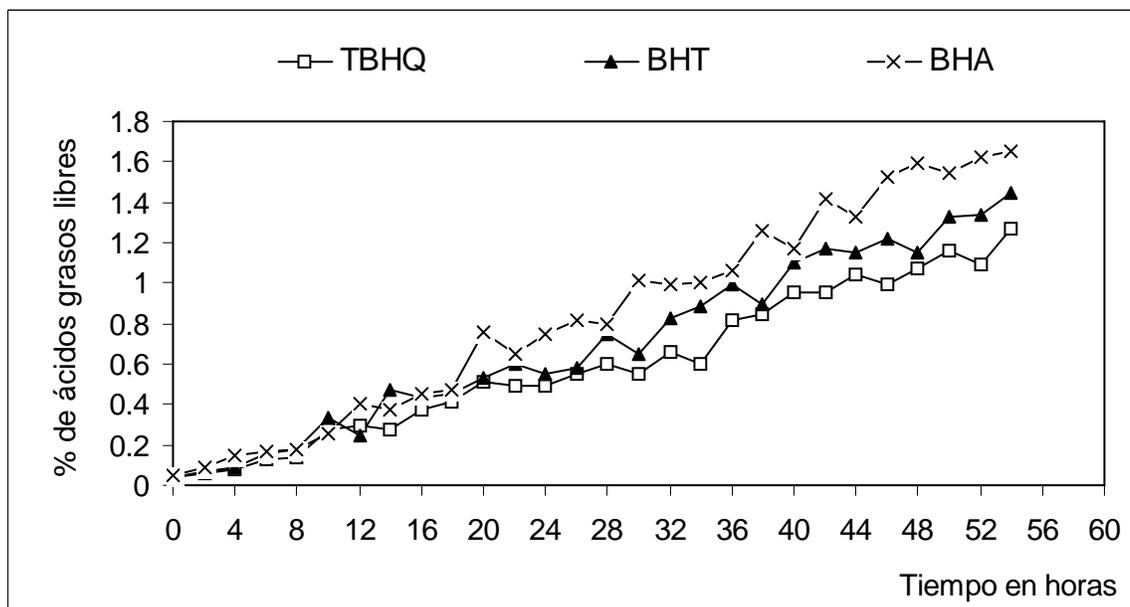
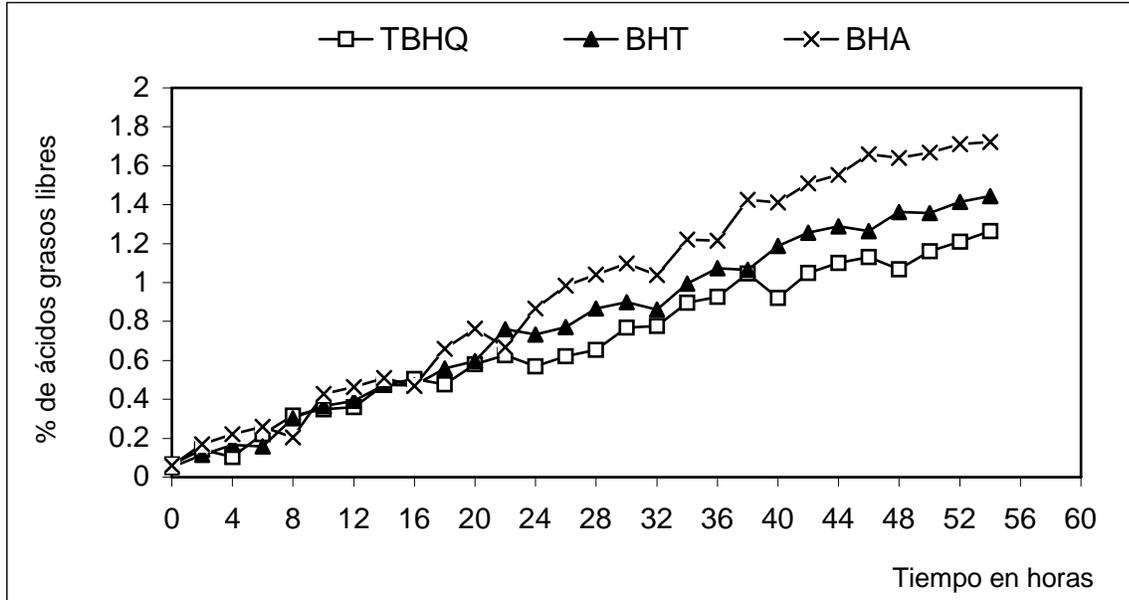


Figura 20. Gráfica del porcentaje de ácidos grasos libres para el aceite de girasol



APÉNDICE II

A continuación se presentan los resultados obtenidos con el método de oxígeno activo, agrupados de forma diferente para analizar la relación entre los diferentes aceites vegetales. Las gráficas están elaboradas con los mismos datos tabulados en el apéndice I. Podemos observar que la oleína de palma, es el aceite que mejores resultados proporciona, ya sea utilizando TBHQ o BHT. Sin embargo, utilizando BHA los resultados son totalmente nulos. Lo siguen el aceite de soya y el aceite de algodón, los cuales solo incrementan su estabilidad con la adición de TBHQ, siendo inactiva la adición de BHT o BHA. El mejor incremento lo logra el aceite de girasol con la adición de TBHQ el cual aumenta 6.8 veces la estabilidad de éste, a una concentración de 200 ppm. y de 4.6 veces a una concentración de 100 ppm.

Figura 21. Gráfica AOM para el TBHQ, a dos diferentes concentraciones

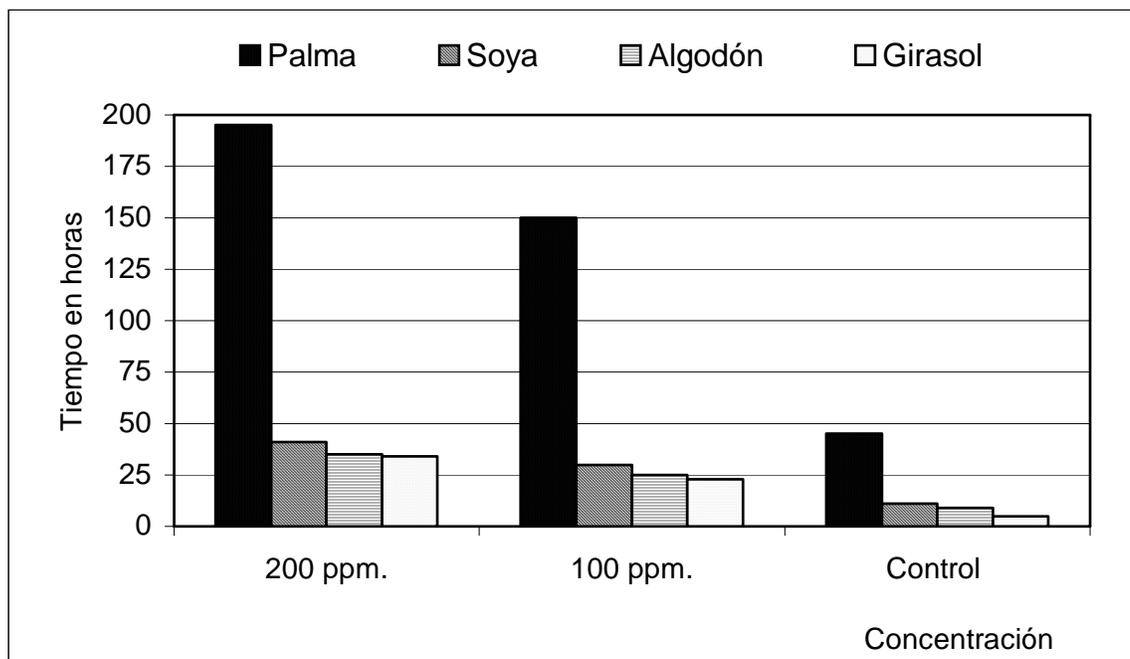


Figura 22. Gráfica AOM para el BHT, a dos diferentes concentraciones

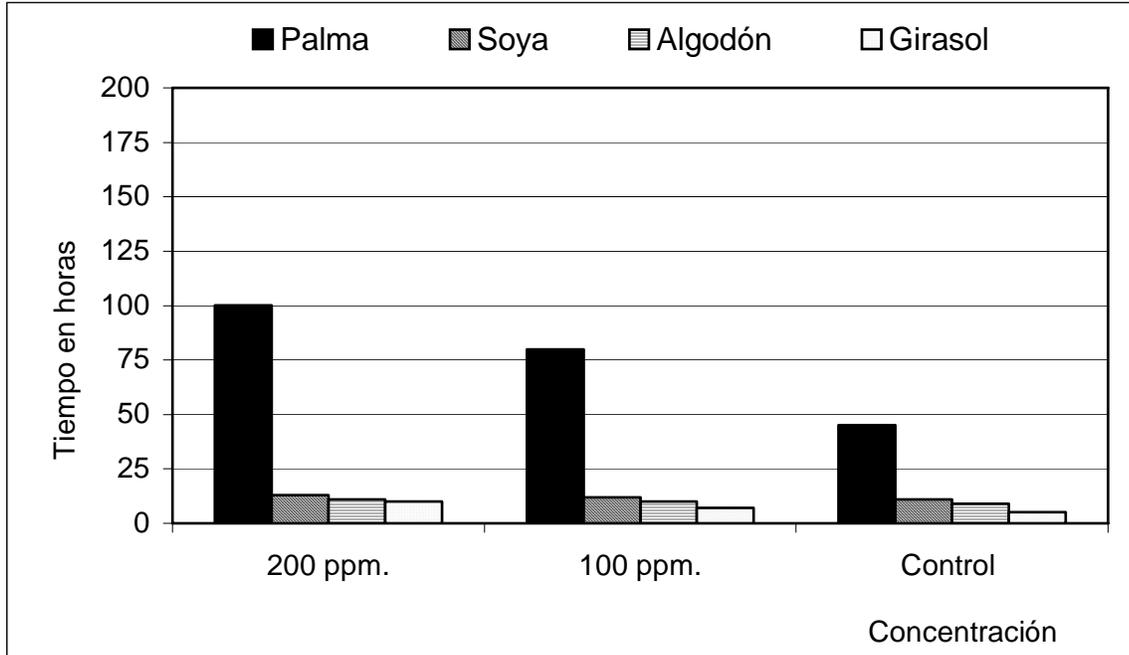
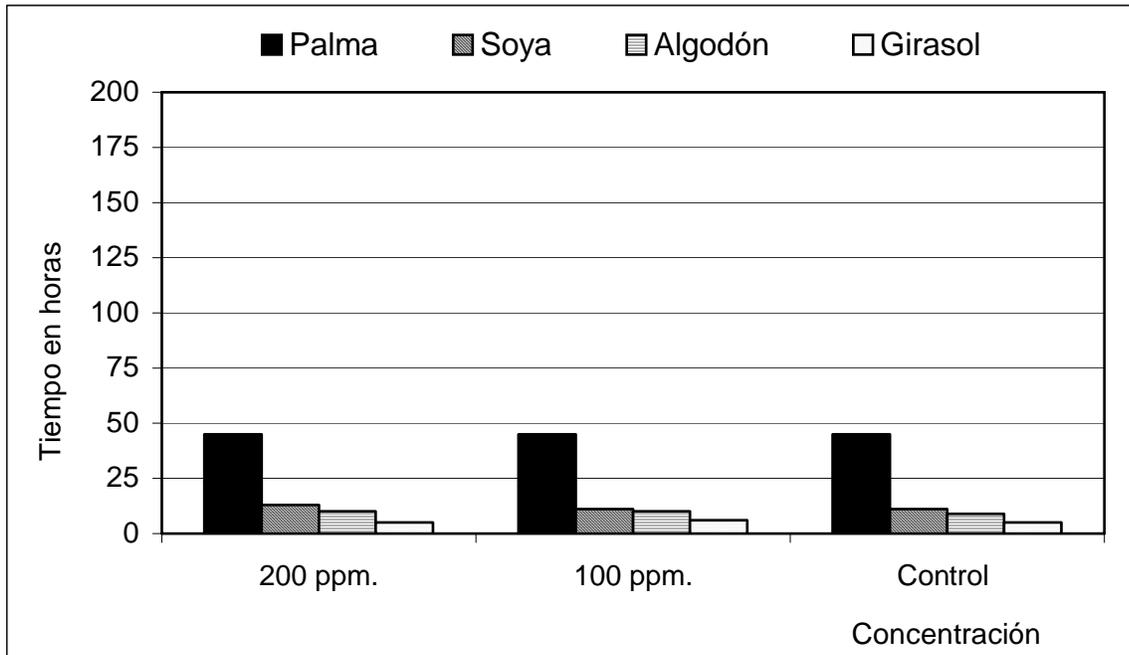
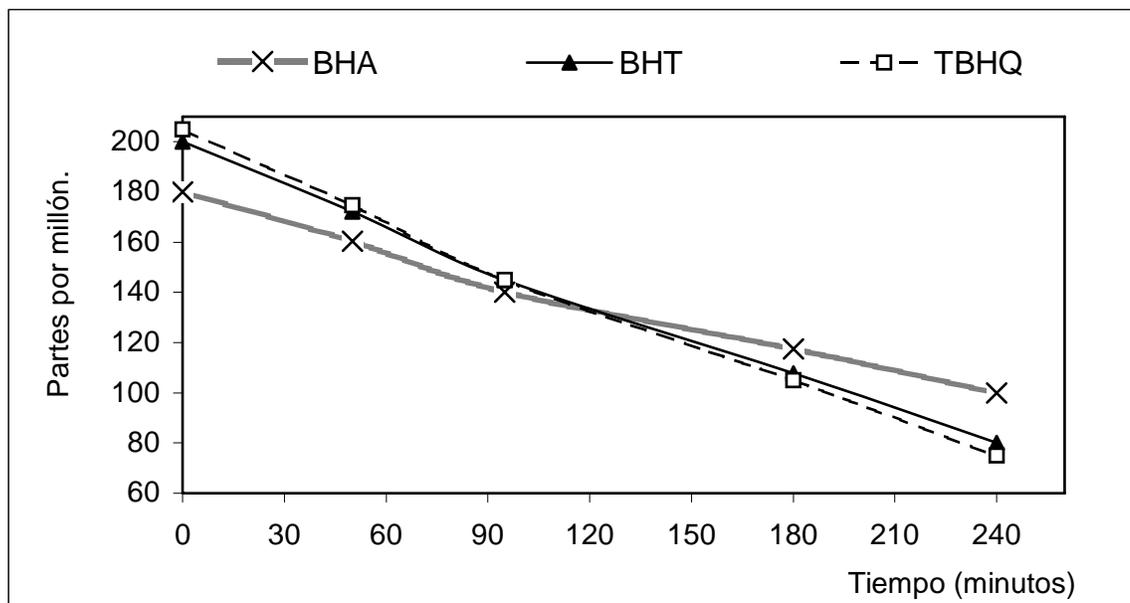


Figura 23. Gráfica AOM para el BHA, a dos diferentes concentraciones



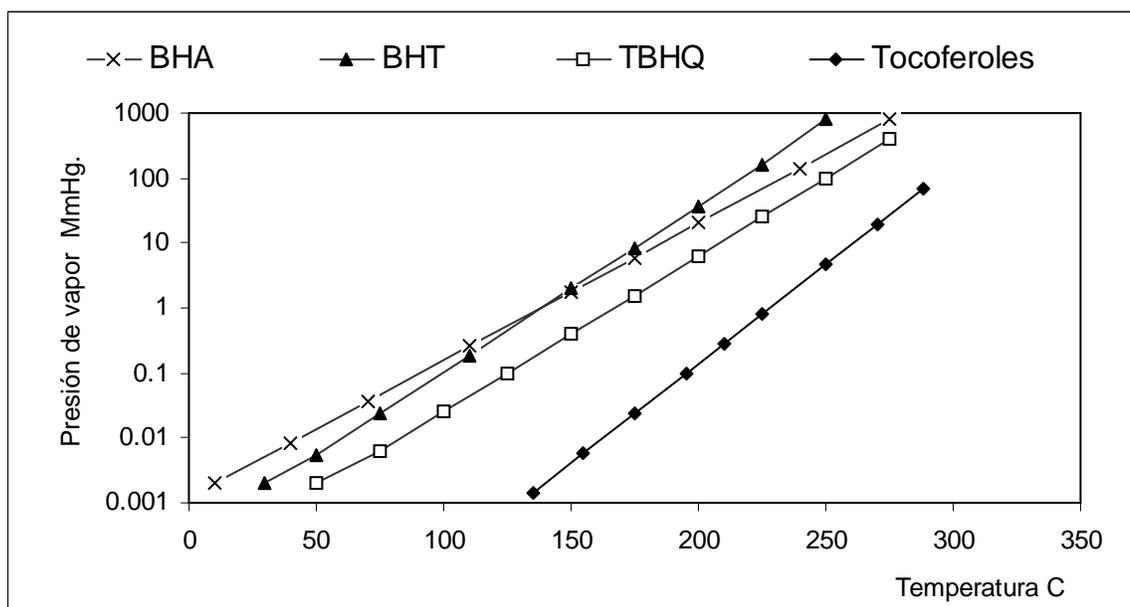
ANEXO

Figura 24. Estabilidad térmica de los antioxidantes a 180 °C.



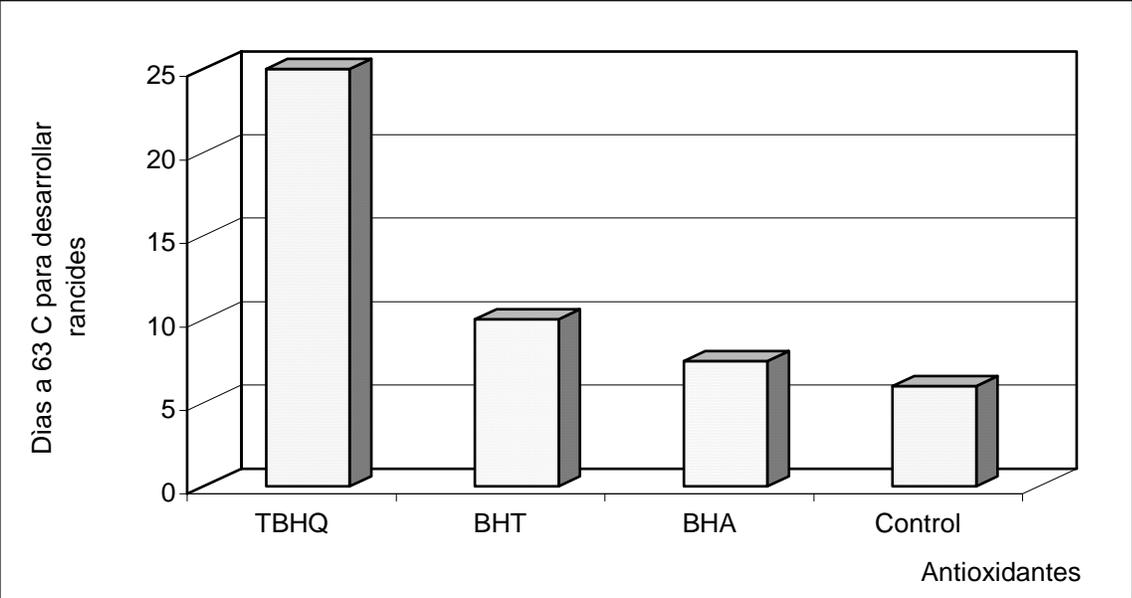
Fuente: Ricardo Soto, Soya Noticias enero-marzo 1999, página 4

Figura 25. Volatilidad de los antioxidantes



Fuente: : Ricardo Soto, Soya Noticias enero-marzo 1999, página 4

Figura 26. Acarreo en papas fritas en aceite de soya con diferentes antioxidantes



Fuente : Ricardo Soto, Soya Noticias enero-marzo 1999, pagina 5

Tabla XV. Reglamentación para antioxidantes

<p>Las siguientes tablas enumeran los actuales reglamentos publicados por la Administración de Alimentos y Drogas y el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, que permiten la adición directa de BHA, BHT, TBHQ, galato de propilo, y tocoferoles a los alimentos.</p> <p>Administración de Alimentos y Drogas (FDA por sus siglas en inglés)</p>				
Uso	Reglamento para aditivos de alimentos	Antioxidante permitido	Limitación o tolerancia (por ciento en peso del alimento a menos que se especifique de otra manera)	
Usos generales	21 CFR 182.3169 21 CFR 182.3173 21 CFR 184.1660 21 CFR 172.185 21 CFR 182.3890	BHA BHT Galato de propilo TBHQ* Tocoferoles	0.02% (200 ppm) solo, o en combinación, por peso, en la porción de grasa o aceite del alimento incluyendo el aceite esencial (volátil) excepto donde esté prohibido por Patrón de identidad. Buenas prácticas de fabricación	
Alimentos específicos				
Base de goma de mascar	21 CFR 172.615	BHA, BHT, galato de propilo	0.1% (1000 ppm) solo o en combinación	
Sustancias saborizantes sintéticas y auxiliares	21 CFR 172.515	BHA	0.5% (5000 ppm) de aceite como condimento	
Levadura seca activa	21 CFR 172.110	BHA	0.1% (1000 ppm)	Estos límites son sobre el peso del producto total
Bebidas y postres en mezclas secas			0.0002% (2 ppm)	
Mezclas secas para bebidas y postres			0.009% (90 ppm)	
Fruta seca partida y glaseada			0.0032% (32 ppm)	
Cereales para desayuno seco	21 CFR 172.110 y/o 21 CFR 172.115	BHA y/o BHT	0.005% (50 ppm)	Estos límites son sobre el peso del producto total
Emulsiones estabilizadoras para pastelería			0.02% (200 ppm)	
Flóculo de papa			0.001% (10 ppm)	
Hojuelas de papa, hojuelas de camote y tiras deshidratadas de papa			0.005% (50 ppm)	
* TBHQ no es legal para uso en combinación con galato de propilo				

Continuación

Alimentos patrón			
Arroz enriquecido	21 CFR 137.350	BHT	0.0033% (33 ppm)
Gaseosas (bebidas sin alcohol)	21 CFR 165.175	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.02 % (200 ppm) solo o en combinación basado en contenido de grasa o aceite
		Tocoferoles	Cantidad requerida para el efecto técnico buscado
Camaron crudo, empanado y congelado	21CFR 161.175	BHA, BHT	0.02% (200 ppm) sobre contenido de grasa o aceite
		Tocoferoles	Cantidad requerida para el efecto técnico buscado
Margarina	21CFR 166.110	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.02 % (200 ppm) solo o en combinación, basado en producto terminado (TBHQ basado sobre de grasa o aceite)
		Tocoferoles	Cantidad requerida para el efecto técnico buscado
Nueces surtidas	21 CFR 164.110	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.02 % (200 ppm) solo o en combinación basado en contenido de grasa o aceite
		Tocoferoles	Cantidad requerida para el efecto técnico buscado

Fuente: Eastman, Tenox food-grade antioxidants, marzo 1995, pagina 5

Tabla XVI. Reglamentación para antioxidantes en carnes y aves

Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés)			
Carnes y productos alimenticios de carnes			
Uso	Reglamento para aditivos de alimentos	Antioxidante permitido	Limitación o tolerancia (por ciento en peso del alimento a menos que se especifique de otra manera)
Salchichón seco	9 CFR 318.7	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.003% (30 ppm) solo, 0.006% (60 ppm) en combinación, con ningún antioxidante excediendo del 0.003% (30 ppm), basado en el peso total del producto terminado
Salchichón de puerco, para dorar y servir, empanadas de res pre-asadas, salchichón de puerco y res fresco, coranamientos de pizza y albóndigas			0.01% (100 ppm) solo, 0.02% (200 ppm) en combinación, con ningún antioxidante excediendo del 0.01% (100 ppm), basado en el contenido de grasa o aceite del producto final.
Carnes secas			0.01% (100 ppm) solo o en combinación, basado en el peso total del producto terminado
Grasa animal extraída o su combinación con grasa vegetal	9 CFR 318.7	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.03% (300 ppm). Solución del 30% de tocoferoles debe usarse para aceites vegetales cuando sean agregados a productos designados como “manteca” o “grasa extraída de cerdo”.
		Tocoferoles	
Productos de carnes	9 CFR 318.7 (c)		0.03% (300 ppm) basado en contenido de grasa
Aves de corral y productos de aves de corral			
Grasa de aves de corral extraída de varios productos de aves de corral	9 CFR 381.147	BHA, BHT, TBHQ*, galato de propilo	0.01% (100 ppm) solo, 0.02% (200 ppm) en combinación, con ningún antioxidante excediendo del 0.01% (100 ppm), basado en el contenido de grasa o aceite del producto final.
		Tocoferoles	0.03% (300 ppm) basado en contenido de grasa

Fuente: Eastman, Tenox food-grade antioxidants, marzo 1995, pagina 6