

Oxidación de Lípidos



Dra. Luz María Paucar Menacho

Degradación de aceites y grasas =

RANCIDEZ

Rancidez

- **Definición:**
Deterioración organolepticamente detectable en aceites y grasas.
- Es el fenómeno deteriorativo más importante en aceites y grasas.

Rancidez

- **Ocorre en:** aceites y grasas o alimentos que los contienen.
 - ◆ Grasa de composición (p. ej., carne de res)
 - ◆ Grasa de formulación (p. ej., Papas fritas, mayonesa, etc.)

Rancidez

- **Consecuencias:**
 - ◆ Deterioración del sabor y olor
 - ◆ Depreciación del producto (\$\$\$)
 - ◆ Reducción del valor nutricional

Tipos de rancidez

- ◆ **Hidrolítica**
- ◆ **Oxidativa**

Rancidez

■ Hidrolítica:

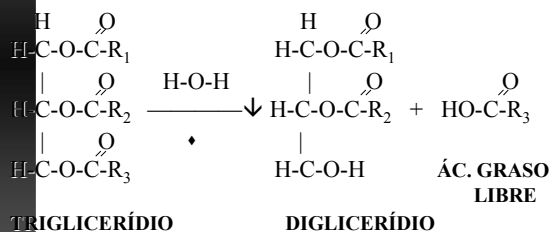
◆ Enzimática - Lipasas:

- ☞ De las fuentes oleaginosas
- ☞ De los alimentos
- ☞ microbianos

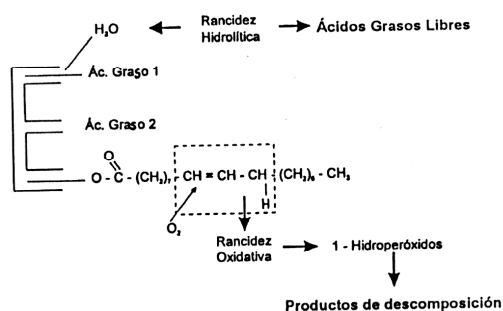
◆ No-Enzimática - Reacciones Químicas

Fritura

Hidrólisis de triglicéridos



Tipos de rancidez



Rancidez

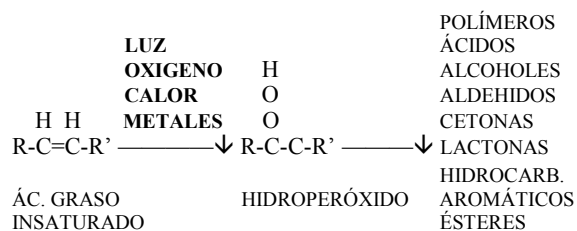
■ Oxidativa = Autooxidación:

◆ Directamente relacionada con los ácidos grasos insaturados.

◆ Diferentes reactividades.

Ej.:	Oléico (18:1)	1
	Linoléico (18:2)	64
	Linolénico (18:3)	100

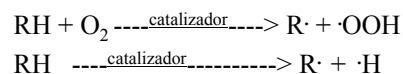
Oxidación de triglicéridos



Rancidez oxidativa (Oxidación)

Ruta clásica

■ 1º Paso: Iniciación

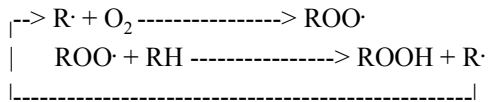


◆ Catalizadores:

- ☞ Fuentes externas de energía
- ☞ Iones metálicos
- ☞ Metaloproteínas (Fe-heme, p. ej.)

Rancidez oxidativa (Oxidación) Ruta clásica

■ 2º Paso: Propagación

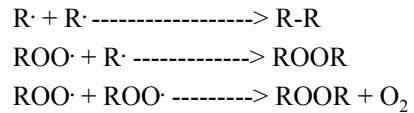


Reacción en cadena:

- ◆ alto consumo de oxígeno
- ◆ rápido aumento do Índice de Peróxido

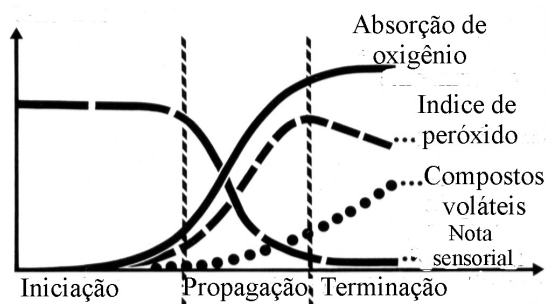
Rancidez oxidativa (Oxidación) Ruta clásica

■ 3º Paso: Terminación

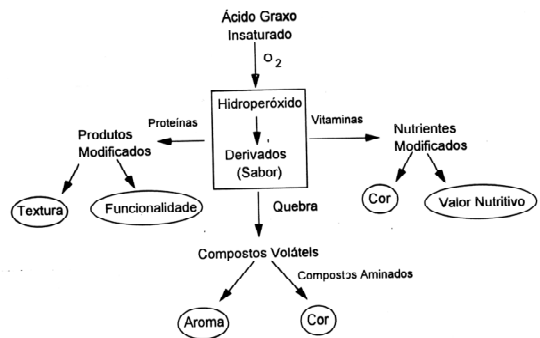


Inhibidor de la propagación.

Etapas de deterioración de aceites y grasas através de la oxidación



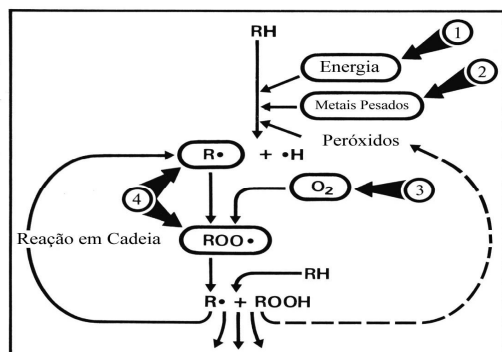
Rancidez oxidativa - Esquema



Rancidez oxidativa

- Autoxidación: Imposible evitar
- Possible retardarlo

Factores importantes



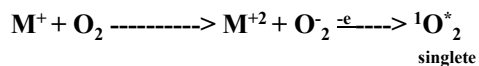
☆Energía

Evitar acción:

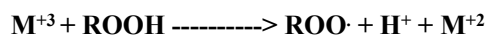
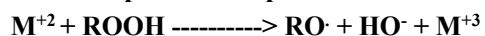
- ◆ Luz (embalajes, almacenamiento oscuro, desactivadores de UV)
- ◆ Calor (temperaturas bajas en el procesamiento y en el almacenamiento)

⌚Metales

◆ Son iniciadores:



◆ Descomponen hidroperóxidos:



⌚Metales

◆ En aceites:

Cu > 0,005 ppm

Fe > 0,03 ppm

Ni, Mg, Ca, Na

◆ Eliminar en el proceso.

- ◆ **Inactivar** - Quelantes: ácidos cítrico, tartárico, fosfórico (sus sales y ésteres), EDTA.

Actividad de metales en relación a la oxidación de aceite de soya (T = 100°C)

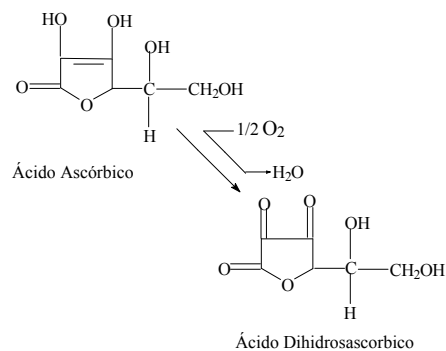
Cobre	389
Acero (comum)	140
Acero inoxidable (T.304)	100
Acero inoxidable (T.316)	85
Níquel	75
Aluminio	45

Ref.: Gavin, A.M., Teoh, K.T. and Carlin, G. JAOCS, 54:312A (1977).

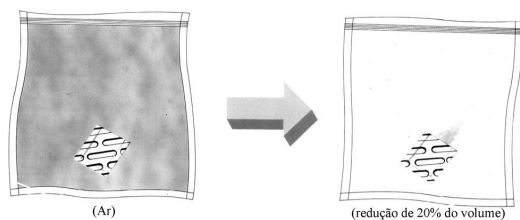
⌚Oxígeno

- Excluir el aire con embalajes de baja permeabilidad, a vacío o con atmósfera de nitrógeno.
- Uso de sequestrantes: ácido ascórbico
- Absorvedores de oxígeno

Sequestrantes de oxígeno



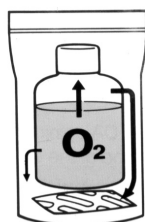
Absorvedores de O₂



Uso de absorvedores de O₂

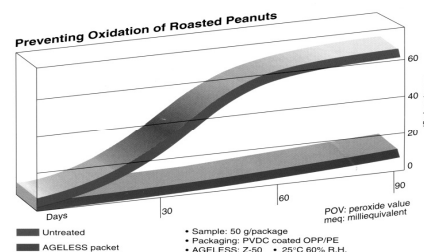


Uso de absorvedores de O₂



Oxidación de maní torrado

- Sin Tratamiento
- Con Absorvedor

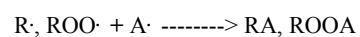
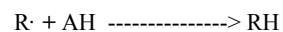


⌚ Antioxidantes



⌚ Antioxidantes

- ◆ **Primarios:** AH - Inhibidores de la reacción en cadena



Naturales: Tocoferóis

Sintéticos: Compuestos fenólicos - para alimentos

Aminas aromáticas - tóxicas

⌚ Antioxidantes

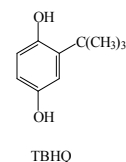
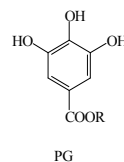
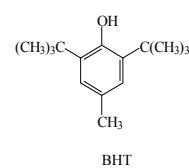
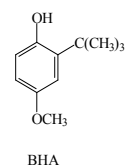
◆ Secundarios: Auxiliares, sinergistas

Aumentan la actividad de los primarios

Ej.: Ácido cítrico, ácido ascórbico, EDTA, lecitina.

Antioxidantes primarios

◆ Sintéticos



butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) and propyl gallate (PG)

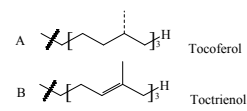
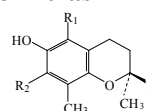
Antioxidantes primarios

◆ Naturales

- Tocoferoles y tocotrienoles
- Ascorbil palmitato
- Extractos vegetales (alecrim, sálvia)

Tocoferoles y tocotrienoles

◆ Fórmulas



	Tocoferol R=A	Tocotrienol R=B
R ₁ = R ₂ = CH ₃	α	α
R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	β	β
R ₁ = H, R ₂ = CH ₃	γ	γ
R ₁ = R ₂ = H	δ	δ

Contenido de tocoferoles en aceites, grasas y productos grasos

Producto	Tocoferol total (ppm)
Aceite de algodón	800 - 1100
Aceite de maní	200 - 550
Manteca de cacao	30 - 130
Aceite de coco	30 - 85
Aceite de germen de maíz	870 - 2500
Aceite de maíz	400 - 600
Aceite de dendê (aceite)	20 - 500

Continua...

Contenido de tocoferoles en aceites, grasas y productos grasos

Producto	Tocoferol total (mg/100g)
Aceite de oliva (aceite)	30 - 300
Aceite de soya	900 - 2800
Aceite de girasol	700
Mantequilla	42
Queso (45% grasa)	10
Margarina	300 - 1000

Un antioxidante...

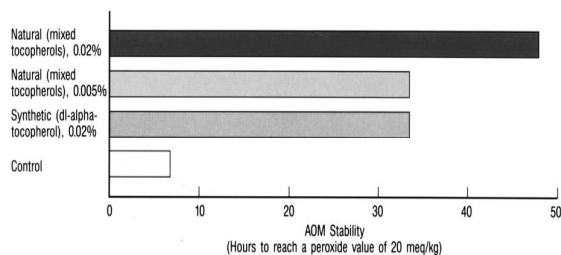
- No mejora el sabor de los aceites o grasas.
- No mejora un aceite rancificado
- No evita el crecimiento microbiano
- No evita la rancidez hidrolítica
- No evita la reversión

Antioxidante ideal

- **Seguro en su uso.**
- **No debe conferir olor, sabor o color**
- **Eficiente en bajas concentraciones**
- **Fácil de incorporar**
- **Resistente a procesos térmicos**
- **Bajo costo**

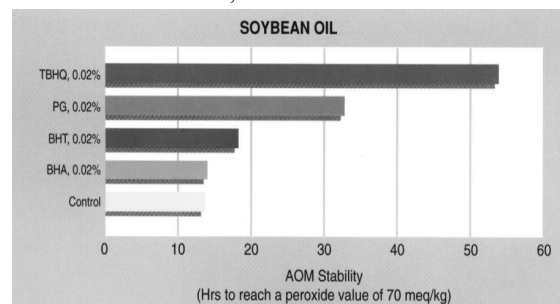
Tocoferóis naturales vs vitamina E sintética

- Naturales, 0,02% ■ Naturales, 0,005%
- Sintéticos, 0,02% ■ Control



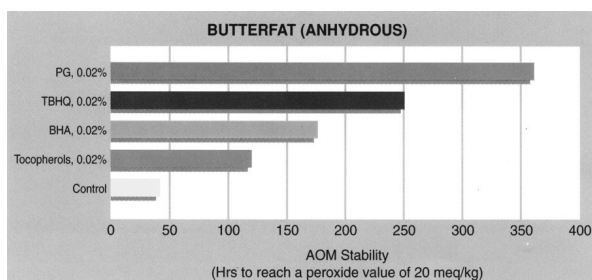
Antioxidantes sintéticos en aceite de soja

- TBHQ, 0,02% ■ PG, 0,02% ■ BHT, 0,02% ■ BHA, 0,02% ■ Control



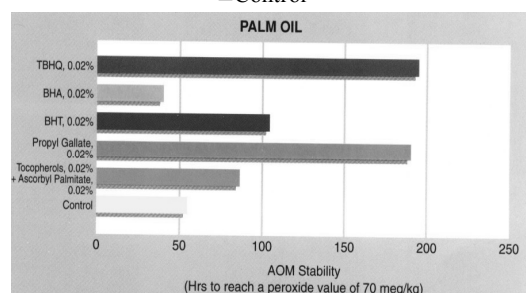
Antioxidantes sintéticos en crema de leche

- TBHQ, 0,02% ■ PG, 0,02% ■ Tocoferóis, 0,02%
- BHA, 0,02% ■ Control



Antioxidantes sintéticos en aceite de palma

- TBHQ, 0,02% ■ BHA, 0,02% ■ BHT, 0,02% ■ PG, 0,02%
- Tocoferóis, 0,02% + Ascorbil palmitato, 0,02% ■ Control



Estabilidad de aceites y grasas

■ Estado oxidativo

Estado actual de aceite o grasa.

- ◆ Depende de las condiciones de manipuleo, procesamiento, almacenamiento (historia del material).

Estabilidad

- Resistencia a la oxidación de aceite o grasa.
- Depende de la historia del aceite de la composición
 - ◆ Ácidos grasos
 - ◆ Antioxidantes
 - ◆ Pro-oxidantes

Métodos de evaluación del estado oxidativo

Determinación	Compuestos analizados
Índice de Anisidina	Aldehídos (productos secundarios)
Índice de Peróxido	Productos primarios
CGL - Cromatografía gasosa	Compuestos volátiles (productos secundarios)
HPLC - Cromatografía líquida de alta eficiencia	Productos secundarios
Compuestos polares	Dímeros, trímeros y polímeros (productos secundarios)

Continúa...

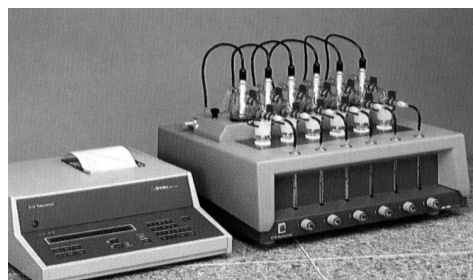
Métodos de evaluación del estado oxidativo

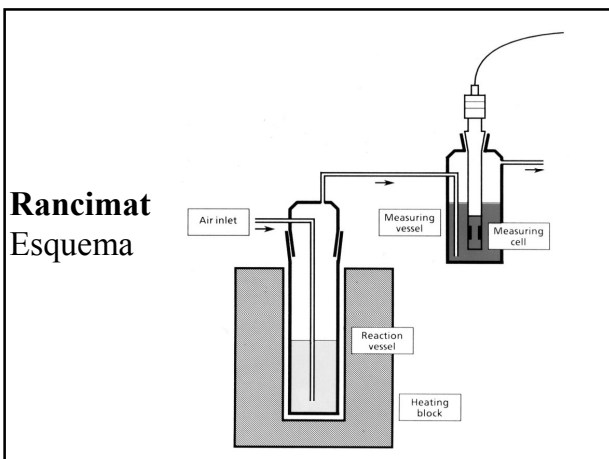
Determinación	Compuestos analizados
Análisis sensorial	Productos primarios y secundarios
Nº de TBA	Malonaldehído (productos secundarios)
Valor Totox	Peróxidos y aldehídos (productos primarios y secundarios)
Espectrofotometría UV/ Visível	Productos primarios y secundarios

Métodos de evaluación de la estabilidad

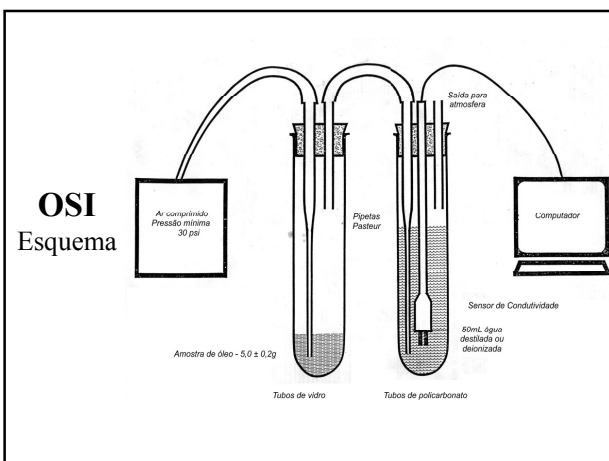
Determinación	Compuestos analizados
AOM (Active Oxygen Method)	Peróxidos
OSI (Oil Stability Index)	Compuestos volátiles
Rancimat	Compuestos volátiles
Swift Test	Compuestos volátiles
Bomba de Oxigênio	Oxígeno
Schaal Oven Test	Peróxidos

Rancimat

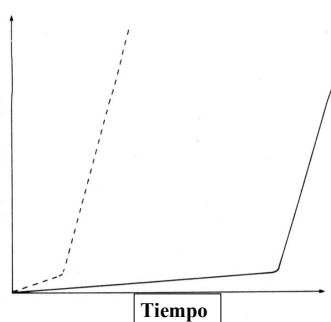




OSI - Oxidative Stability Instrument



Período de inducción



Períodos de inducción (h) Rancimat (100°C) para vários aceites de fritura

Aceite	No-hidrog.	Hidrog.
Soya	8 - 12	50 - 80
Canola	10 - 12	60 - 85
Palma	30 - 40	120 - 150
Oleína de Palma	35 - 50	> 200

OSI para aceite de soya

Temperatura (°C)	OSI
85,0	47,0
97,8	19,5
105,0	11,5
110,0	8,2
115,0	5,8
120,0	4,2
125,0	2,5
130,0	1,8
140,0	1,3

Fonte: Lebe et alii (1993).

**Período de inducción (h) de
aceites y grasas determinado por
Rancimat y OSI (110°C)**

Aceite/ Grasa	Rancimat	OSI
Girasol/ soya	10,0	10,8
Soya	7,6	7,8
Soya hidrogenada	17,4	17,9
Soya/ algodón parcialmente hidrogenada	23,1	24,5
Maiz parcialm. hidrogenada	13,3	14,3
Maiz/ algodón parcialmente hidrogenada	44,2	47,8
Aceite de alta estabilidad	68,9	75,4
Maiz bruto	19,5	21,6

Conclusiones

La producción de aceites y grasas de alta estabilidad debe ser una meta constante, pues es posible aumentar la estabilidad mediante la aplicación de prácticas simples y de bajo costo, como:

- **Utilización de bajas temperaturas en el procesamiento y almacenamiento.**
- **Reducción del acceso de aire (oxígeno).**
- **Retención máxima de antioxidantes naturales.**
- **Implementar buenas prácticas de fabricación.**

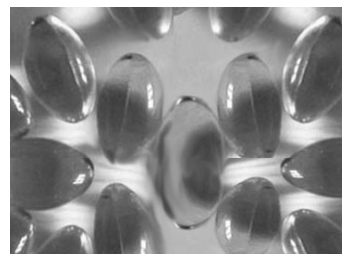
Se todos los puntos anteriores no fueran suficientes, adicionar agentes quelantes de metales y/o antioxidantes en las concentraciones mínimas necesarias o máximas permitidas.

Bibliografía Específica

BARRERA-ARELLANO, D. 1998. Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. **Grasas y Aceites** **49**(1):55-63.

BERGER, K.G. & Hamilton, R.J. 1995. Lipids and Oxygen: is rancidity avoidable in practice?. In.: **Developments in oils and fats**, p.193-202. Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK.

BARRERA-ARELLANO, D. 1993. Estabilidade de óleos e gorduras. **Óleos e Grãos**. **13** (Jul-Ago):10-13.



GRACIAS

Dra. LUZ MARIA PAUCAR MENACHO



luzpaucar@uns.edu.pe