

R

Aplicación de la espectrofotometría UV-visible al estudio de la estabilidad térmica de aceites vegetales comestibles

Por I. Paz Antolín* y M. Molero Meneses

* Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente.
E.T.S.I. Industriales. U.P.M. C/. José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 - Madrid, España.
Departamento de Química Aplicada a la Ingeniería.
UNED. Ciudad Universitaria. 28040 - Madrid, España.

RESUMEN

Aplicación de la espectrofotometría UV-visible al estudio de la estabilidad térmica de aceites vegetales comestibles.

Se estudia la estabilidad térmica de tres aceites de oliva de distintas características, en atmósfera de aire, oxígeno y nitrógeno, mediante la combinación de las técnicas de análisis térmico (TG-TGD) y espectrofotometría UV-visible. Para ello se miden los coeficientes de extinción específico a 232 y 270 nm de los aceites a distintas temperaturas, comprendidas entre la temperatura ambiente y la correspondiente al 10% de la curva termogravimétrica.

Los resultados muestran la influencia negativa de la temperatura y de la atmósfera oxidante sobre la estabilidad de los aceites, que se manifiesta por el fuerte incremento de los coeficientes K_{232} y K_{270} , y por el descenso de la temperatura de comienzo de la degradación en dichas atmósferas, comparado con los resultados obtenidos en atmósfera inerte. Por otra parte, en el trabajo se pone de manifiesto una alta correlación entre los datos obtenidos por análisis térmico y los obtenidos por espectrofotometría UV-visible.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva - Análisis térmico - Espectrofotometría UV-visible - Estabilidad térmica.

SUMMARY

Application of UV-visible spectrophotometry to study of the thermal stability of edible vegetable oils.

The thermal stability of three olive oils of different characteristics, under atmosphere of air, nitrogen and oxygen has been studied, by means of simultaneous thermal analysis (TG-TGD)UV-visible spectrophotometry. The specific extinction coefficient values of the oils at 232 and 270 nm were calculated at different temperatures from room temperature to those corresponding to the 10% of the thermogravimetric curve.

The results show the negative influence of the temperature and the oxidant atmosphere on the thermal stability of the oils; this is verified by the increase of the coefficients K_{232} and K_{270} and by the decreasing of the degradation beginning temperature under such atmospheres, compared with the results obtained under inert atmosphere. On the other hand, in this work is made evident a high correlation between the obtained data from thermal analysis and those obtained from UV-visible spectrophotometry.

KEY-WORDS: Olive oil - Thermal analysis - Thermal stability - UV-visible spectrophotometry.

1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que, con el paso del tiempo, los aceites vegetales experimentan un continuo deterioro, el cual se ve acentuado cuando posteriormente el aceite es sometido a los diversos procesos de calentamiento (fritura, cocción, etc). El estudio de la estabilidad termooxidativa de los aceites y, por tanto de su calidad, puede llevarse a cabo midiendo parámetros tales como el índice de acidez, número de peróxido, índice de yodo o coeficiente de extinción a 270 nm, entre otros (Pérez y Permanyer, 1986; Yépez Pérez *et al.*, 1989 y Barbanti *et al.*, 1994). Concretamente, la medida de la absorbancia a longitudes de onda comprendida entre 232 nm y 274 nm permite conocer el grado de alteración sufrido por el aceite durante el proceso a que ha sido sometido (calentamiento o refinado). Esto se debe a que los compuestos de oxidación primarios (peróxidos e hidroperóxidos), formados durante la oxidación del aceite, absorben a 232 nm, mientras que los productos de oxidación secundaria (aldehídos, cetonas, ácidos, etc.), lo hacen a longitudes de onda más altas (262, 268, 270 y 274 nm) (Wolff, 1954; Ninnis y Ninni, 1968; Jiménez y Gutiérrez, 1970 y Pallota, 1994). Por otro lado, los dienos y trienos conjugados, formados durante el refinado del aceite, también absorben a 270 nm.

En la bibliografía consultada se han encontrado varios trabajos en los que se aplica la Espectrofotometría UV-Visible al estudio de aceites vegetales. Algunos investigadores utilizan dicha técnica para analizar la calidad del aceite de oliva, determinando el grado de adulteración del aceite en aquellos casos en que existan mezclas de aceite de oliva y otros aceites vegetales (Passaloglou, 1990 y Amelotti, 1990); en otros trabajos determinan el grado de oxidación o enranciamiento del aceite (Defrancesco *et al.*, 1980 y Calapaj *et al.*, 1990); o las alteraciones producidas durante los procesos de refinado (Cortesi *et al.*, 1992 y Aued-Pimentel, 1993).

Por otra parte, el estudio termooxidativo de los aceites se lleva a cabo generalmente sometiendo a los mismos a una oxidación acelerada, mediante calentamiento y/o burbujeo con oxígeno (Official and

Tentative Methods of the A.O.C.S, 1973), lo que alarga en exceso el tiempo de análisis. En este trabajo, se propone un método para estudiar el comportamiento térmico de tres aceites de oliva, de distintas características, en atmósfera de aire, oxígeno y nitrógeno, combinando el Análisis Termogravimétrico (TG y TGD) y la Espectrofotometría UV-Visible. El método consiste en calentar las muestras de aceite en una termobalanza, a distintas temperaturas y en las tres atmósferas citadas; y, posteriormente, determinar los valores del coeficiente de extinción específica a 232 y 270 nm del aceite residual.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Equipo y materiales

Termoanalizador Mettler, modelo Termoanalyzer-2, que permite determinar de forma simultánea el Análisis Termogravimétrico (TG y TGD) y el Análisis Térmico Diferencial (ATD), en un intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y 1000°C. También posibilita trabajar en atmósfera gaseosa controlada.

Espectrofotómetro uv-visible de doble haz con lámpara de deuterio y un rango de longitud de onda de 190-700 nm. Para la medida de la absorbancia se utilizaron cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

Muestras ensayadas

El método propuesto se aplica a tres aceites de distintas características: un aceite de oliva calidad R.A. (A), y dos aceites de oliva comerciales, uno virgen (B), con un índice de acidez de 0,58°; y otro refinado (C) de índice de acidez 0,4°.

Procedimiento experimental

Análisis Térmico. Previamente se obtuvieron las curvas TG y TGD, correspondientes a la degradación en todo el intervalo de temperaturas, de cada uno de los aceites y en cada atmósfera ensayada. Para ello se introducen alrededor de 20 µl de aceite desgasificado en un crisol de Pt (10 x 4,5 mm de diámetro) y se pesan con exactitud. El crisol se introduce en el portacrisoles de la termobalanza y se fijan las condiciones de trabajo: flujo del gas ambiente, 100 ml/min y velocidad de calentamiento, 5°C/min, registrando los correspondientes termogramas. A partir de las curvas termogravimétricas obtenidas (TG y TGD), se han seleccionado las temperaturas más adecuadas para seguir el proceso degradativo del aceite mediante medidas espectrofotométricas. En la fig. 1 se muestra un ejemplo de una curva TG, correspondiente a la degradación de uno de los aceites ensayados, mostrando las temperaturas seleccionadas

estas. Estas temperaturas son en todos los casos las siguientes: temperatura ambiente (T_{25}), una temperatura intermedia entre la temperatura ambiente y la de comienzo de la degradación (T_{int}), la temperatura inicial de la degradación (T_o), la temperatura correspondiente al 5% de degradación ($T_{5\%}$) y la temperatura correspondiente al 10% de degradación ($T_{10\%}$).

Análisis Espectrofotométrico. El estudio se inicia con la determinación del coeficiente de extinción específica (K_λ) a la temperatura ambiente (25°C). Para ello se toman con la micropipeta 20 µl del aceite de oliva, previamente desgasificado, se introducen en un matraz aforado y se pesan con exactitud. Se enrasa con 10 ml de hexano, se agita durante 5 minutos y se registra su espectro de absorción. A partir de las curvas de absorción se calcula el coeficiente de extinción específica a las longitudes de onda de 232 nm y 270 nm. Este cálculo se lleva a cabo a partir de la siguiente ecuación: $K_\lambda = D_\lambda/C$, donde K_λ es el coeficiente de extinción específica para cada longitud de onda, D_λ es la absorbancia leída en el espectrofotómetro y C es la concentración de la disolución en g/100ml.

Para el cálculo de los coeficientes K_{232} y K_{270} a las otras temperaturas se sigue el mismo procedimiento descrito en el apartado de análisis térmico, registrándose los termogramas hasta la temperatura seleccionada en cada caso. Una vez frío, se extrae del crisol la fracción residual del aceite y se diluye con hexano, agitando durante cinco minutos. La disolución obtenida se enrasa con hexano hasta 10 ml, y se registra su espectro de absorción. El cálculo de los coeficientes de extinción específica se realiza de la misma manera descrita anteriormente para 25°C.

Para la medida de las absorbancias a longitudes de onda de 232 nm y a porcentajes de degradación elevados, se tuvo que diluir la muestra con objeto de que el valor obtenido estuviese dentro de los límites de medida del espectrofotómetro. Obviamente, en

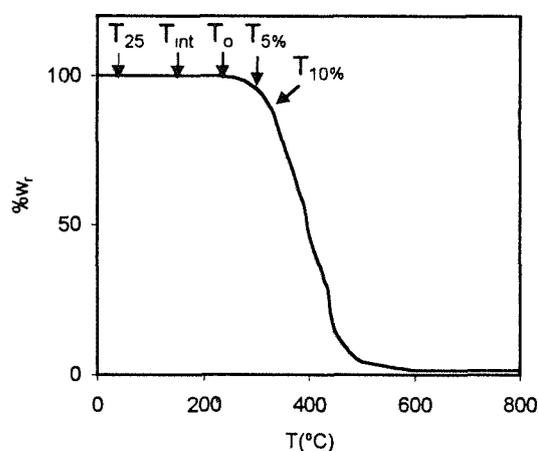


Figura 1
Temperaturas seleccionadas a partir de la curva TG correspondiente a la degradación del aceite A.

estos casos, se tendría que tener en cuenta el factor de dilución.

Así mismo a temperaturas altas, en particular en atmósfera de oxígeno, aparece una ligera turbidez debido a una posible carbonización de la muestra, que impide una medida correcta de su absorbancia. Esto se puede evitar centrifugando la disolución antes de realizar la medida.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 2 se muestra los espectros de absorción obtenidos, concretamente para el aceite **A**, en atmósfera de nitrógeno, a 25°C y a las distintas temperaturas ensayadas. Con los valores de absorbancia obtenidos, se han calculado los valores del coeficiente de extinción específica a 232 nm (K_{232}) y 270 nm (K_{270}) para cada una de las temperaturas previamente programadas. Análogamente, y por el mismo procedimiento, se han determinado los valores de K_{232} y K_{270} en atmósfera de aire y oxígeno. En las figs. 3 y 4 se representan, respectivamente, los valores de K_{232} y K_{270} para el aceite **A** en las tres atmósferas ensayadas. En ambas gráficas se puede observar que tanto los valores de K_{232} como los de K_{270} permanecen constantes desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente 100°C en atmósfera de oxígeno, 150°C en aire y 200°C en nitrógeno; a partir de aquí estos valores aumentan rápidamente al aumentar la temperatura, siendo este aumento mucho más significativo en atmósfera de aire, y más aún de oxígeno, que en nitrógeno.

El incremento de K_{232} y K_{270} con la temperatura puede considerarse prácticamente lineal, sobre todo en atmósfera oxidante, presentando mucha mayor pendiente en atmósfera de oxígeno, seguida de aire y nitrógeno.

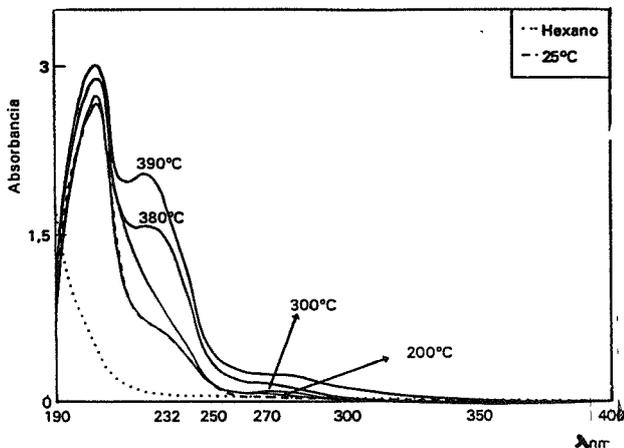


Figura 2
Espectros de absorción del aceite A obtenidos a cada temperatura seleccionada en atmósfera de nitrógeno.

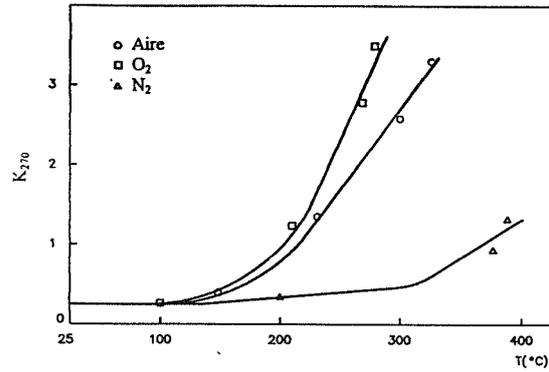


Figura 3
Variación del coeficiente de extinción específico a 270 nm con la temperatura, para el aceite A, en las tres atmósferas.

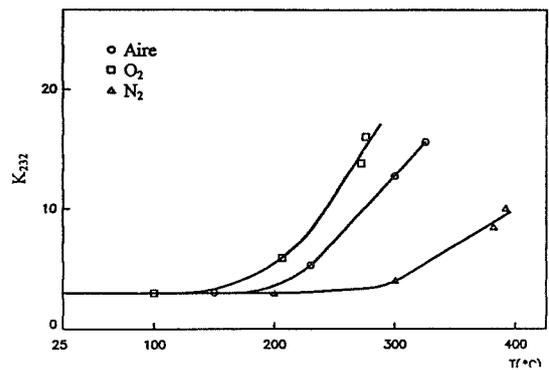


Figura 4
Variación del coeficiente de extinción específico a 232 nm con la temperatura, para el aceite A, en las tres atmósferas.

La influencia desfavorable del ambiente, por encima de la temperatura de inicio de la degradación ($>T_0$), se puede apreciar con más claridad representando la variación del coeficiente de extinción específica a cada longitud de onda frente al porcentaje de pérdida de peso (figs. 5 y 6). En estas curvas se observa una evolución creciente de los valores de K_{232} y K_{270} según el porcentaje de degradación, con unos valores más elevados en atmósfera de oxígeno, algo más bajos en aire y notablemente más bajos con nitrógeno.

Los otros dos aceites ensayados, **B** y **C**, tienen un comportamiento similar al aceite **A**, si bien los valores de K_{232} y K_{270} para cada temperatura son diferentes. En las tablas I y II, se han resumido, respectivamente, los valores de K_{232} y K_{270} correspondientes a cada una de las temperaturas ensayadas, para los tres aceites y en las tres atmósferas. A la vista de estos datos se observa que efectivamente, en todos los casos, los valores de K_{232} y K_{270} aumentan al aumentar la temperatura.

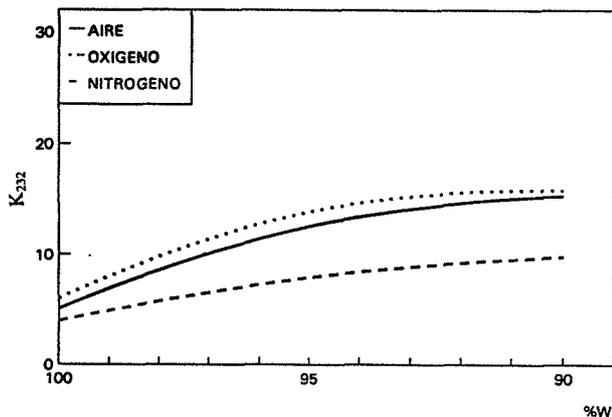


Figura 5

Variación del coeficiente de extinción específico a 232 nm con la pérdida de peso, para el aceite A, en las tres atmósferas.

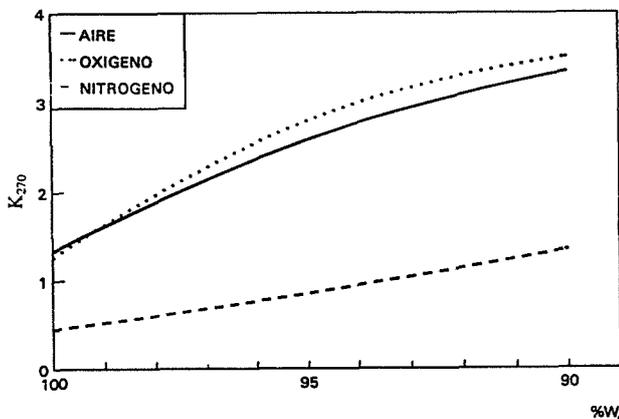


Figura 6

Variación del coeficiente de extinción específico a 270 nm con la pérdida de peso, para el aceite A, en las tres atmósferas.

Así mismo, si comparamos los resultados obtenidos para los tres aceites se observa que, el valor de K_{232} obtenido a la temperatura ambiente es más bajo para el aceite C, seguido del aceite B y del aceite A; sin embargo, al aumentar la temperatura los valores más altos son los que corresponden al aceite C. Respecto a los valores de K_{270} , son más altos para el aceite C, seguido del aceite A y en último lugar el aceite B. Esto puede ser debido a la presencia en el aceite C de dienos y trienos conjugados formados durante el proceso de refino.

Por otro lado, si comparamos los resultados obtenidos a ambas longitudes de onda, se observa que, en todos los casos, los valores a 232 nm son siempre mucho mayores que los obtenidos a 270 nm.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran, para los tres aceites, el efecto desfavorable de la temperatura y sobre todo en atmósfera de oxígeno, sobre la estabilidad térmica de los aceites. Por lo que se refiere al

Tabla I

Valores del coeficiente de extinción específico a 232 nm correspondientes a la degradación de A, B y C, en distintas atmósferas

Atmósfera	Aceite A		Aceite B		Aceite C	
	T (°C)	K	T (°C)	K	T (°C)	K
Aire	25 ^a	3.040	25	2.525	25	1.850
	170 ^b	3.043	170	2.481	170	2.105
	230 ^c	5.055	230	4.901	250	6.375
	300 ^d	12.573	310	12.382	335	14.295
	325 ^e	15.384	330	13.851	355	15.785
Oxígeno	25	3.050	25	2.502	25	1.755
	150	3.305	150	2.561	150	1.851
	210	5.982	217	5.702	225	6.515
	270	13.905	270	12.705	285	14.875
	275	15.872	285	14.456	295	16.583
Nitrógeno	25	3.040	25	2.515	25	1.850
	200	3.005	200	2.525	200	1.850
	300	3.983	295	3.515	315	3.325
	380	7.905	380	7.579	390	9.405
	390	9.825	393	9.611	405	12.850

a, b, c, d y e son las temperaturas correspondientes a la T_{25} , T_{int} , T_o , $T_{5\%}$ y $T_{10\%}$ respectivamente, obtenidas en las distintas atmósferas para cada aceite.

Tabla II

Valores del coeficiente de extinción específico a 270 nm correspondientes a la degradación de A, B y C, en distintas atmósferas

Atmósfera	Aceite A		Aceite B		Aceite C	
	T (°C)	K	T (°C)	K	T (°C)	K
Aire	25 ^a	0.195	25	0.205	25	0.375
	170 ^b	0.490	170	0.395	170	0.451
	230 ^c	1.325	230	1.102	250	1.412
	300 ^d	2.585	310	2.605	335	3.652
	325 ^e	3.350	330	3.052	355	4.525
Oxígeno	25	0.200	25	0.215	25	0.370
	150	0.365	150	0.236	150	0.376
	210	1.258	217	1.150	225	1.398
	270	2.795	270	2.605	285	3.815
	275	3.503	285	3.252	295	4.825
Nitrógeno	25	0.200	25	0.201	25	0.370
	200	0.350	200	0.805	200	0.368
	300	0.450	295	0.405	315	0.452
	380	0.850	380	0.805	390	1.385
	390	1.350	393	1.150	405	1.845

a, b, c, d y e son las temperaturas correspondientes a la T_{25} , T_{int} , T_o , $T_{5\%}$ y $T_{10\%}$ respectivamente, obtenidas en las distintas atmósferas para cada aceite.

comportamiento específico de cada tipo de aceite, se observan valores más altos de los coeficientes de extinción específico para el aceite C, seguido del aceite A y, por último, del aceite B. Cabe pensar que

este comportamiento es debido a la presencia en el aceite **B** de compuestos antioxidantes, en tanto que en el aceite **C**, puede ser debido a la presencia de compuestos oxidados originados en el proceso de refinado y que absorben en la zona UV-visible.

La determinación de los valores de K_{232} y K_{270} mediante Espectrofotometría UV-Visible permite, no sólo la identificación del tipo y naturaleza del aceite, sino también seguir la evolución de la degradación del aceite a distintas temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas correspondientes a distintos porcentajes de degradación, evaluados mediante termogravimetría dinámica. Esto permite establecer unas correlaciones entre el porcentaje de degradación determinado por Análisis Térmico, la temperatura y dichos coeficientes de extinción específicos evaluados por Técnicas Espectrofotométricas.

BIBLIOGRAFÍA

- Amelotti G. (1990).—*Sostanze Alimentari*, p. 107. Edizione CLESAV, Milán.
- Aued-Pimentel S., Almeida-Goncalves M.I. y J. Mancini-Filho M.I. (1993).—«Derivative spectrophotometry application to evaluate olive oil».—*Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, **13** (2), 121-131.
- Barbanti D., Pizzirani S. y Dalla R.M. (1994).— «The frying operation. II. Chemical and physico-chemical modifications in the oil».—*Industria Alimentari*, **33**, 318-324.
- Calapaj S. R., Chiricosta S., Saija G. y Bruno E. (1990).—«La spettrofotometria UV derivativa applicata all'analisi degli oli vegetali. Nota VII: valutazione del grado di rancidità degli oli di semi».—*La Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, Vol. LXVII, 35-39.
- Cortesi N., Rovellini P.A. y Fedeli E. (1992).—«Valutazione globale di qualità di oil e grassi. Nota 1: studio della componente trigliceridica».—*La Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, Vol. LXIX, 1-6.
- DeFrancesco F., DeFrancesco C. y Boccardi A. (1980).—«Alterazione ossidativa dei grassi e assorbimento nell'ultravioletto. Spettri UV di strutture ossidate in tecnica derivativa. Nota I».—*La Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*, Vol. LVII, 85-87.
- Jiménez O.J.M. y Gutiérrez González-Quijano R. (1970).—«Packaging of olive oil in commercial type containers. III. Preservation in glass, tin, polyethylene and PVC containers. Changes in absorptivity at 232 and 270 nm».—*Grasas y Aceites*, **21**, 329.
- Ninnis L.N. y Ninni M.L. (1968).—«Stabilité thermique de l'huile d'olive et sa prevision para son absorption dans l'ultra-violet A 232 et A 268 nm».—*Rev. Fr. des Corps Gras*, **15** (N. 7), 441.
- Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. (1980).—Vol. 1. AOCS Champaign IL. Method Cd 8-53.
- Pallota U. (1994).—«A review of Italian research on the genuineness and quality of extra virgin olive oil».—*Ital. J. Food Sci.*, **3**, 259-274.
- Passaloglou-Emmanouilidou S. (1990).—«A comparative study of UV spectrophotometric methods for detection of olive oil adulteration by refined oils».—*Z. Lebensm Unters Forsch*, **191**, 132-134.
- Pérez F. y Permanyer J.J. (1986).—«Estudio de las alteraciones termooxidativas de los aceites vegetales: Aceite de oliva virgen y aceite de girasol refinado».—*Grasas y Aceites*, **37**(1), 29-32.
- Wolff J.P. (1954).—«Etude spectrophotométrique des huiles».—*Rev. Fr. des Corps Gras*.
- Yépez Pérez F., Guillén Sans R. y Guzmán Chozas M. (1989).—«Estudio de la estabilidad de aceite de oliva sometido a un método de autooxidación acelerada por calentamiento».—*Anales de Bromatología*, **XLI-2**, 223-232.

Recibido: Octubre 1999
Aceptado: Enero 2000