

Efecto catalítico de metales sobre la estabilidad térmica de aceites de oliva

Por I. Paz Antolín* y M. Molero Meneses

*Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente.
Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid.
C/ José Gutiérrez Abascal, 2. 28006-Madrid. España.
Departamento de Química Aplicada a la Ingeniería. Universidad Nacional de Educación
a Distancia. Ciudad Universitaria, 28040-Madrid, España

RESUMEN

Efecto catalítico de metales sobre la estabilidad térmica de aceites de oliva.

Se estudia el efecto catalítico en fase homogénea de diversos metales sobre la estabilidad térmica de aceites de oliva de distintas características. Las muestras a analizar se prepararon disolviendo en los aceites las cantidades adecuadas de los metales en forma de compuestos organometálicos, en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0-30 ppm. Dichos compuestos fueron: ferroceno (Fe-II), acetilacetato de cobre (Cu-II), acetato de plomo (Pb-IV) y diacetato de dibutil estaño (Sn-II). El estudio se llevó a cabo mediante las técnicas de análisis térmico, termogravimetría (TG) y termogravimetría derivada (TGD). Los resultados obtenidos muestran que, en todos los casos, la velocidad de degradación del aceite es mayor en presencia de los metales siendo más alta cuanto mayor es su concentración. Por otra parte, a partir de los datos extraídos de las curvas TG y TGD se determinan los parámetros cinéticos, energía de activación y factor de frecuencia, de la reacción de termodegradación del aceite. Del mismo modo, los valores obtenidos para ambos parámetros confirman la influencia negativa de todos los metales ensayados sobre la estabilidad térmica del aceite. Dicho efecto es más acusado para el plomo, seguido del hierro y estaño y en menor medida para el cobre. Así mismo, los resultados del análisis térmico permiten definir el orden de estabilidad térmica de diferentes tipos de aceites con diferente procedencia y grado de refinado.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva - Análisis térmico - Catálisis de metales - Energía de activación - Estabilidad térmica - Velocidad de degradación

SUMMARY

Catalytic effect of metals on thermal stability of olive oils.

The catalytic effect at homogenous phase of several metals on the thermal stability of olive oils of different characteristics has been studied. Samples were prepared by dissolution of suitable amounts of organo-metallic compounds in the oils, to obtain concentrations of metal between 0–30 ppm. The compounds organo-metallic were: ferrocene (Fe-II), dibutyltin diacetate (Sn-II), copper acetylacetonate (Cu-II) and lead acetate (Pb-IV). The study was carried out by applying thermal analysis techniques: thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG). The obtained results show that the degradation rate of the oil is always higher in the presence of metals and its value is as greater as higher is concentrations. On the other hand, the kinetic parameters of the thermodegradation reaction of the oil, activation

energy and frequency factor, were determined from thermogravimetric data. The obtained values for both parameters confirm the negative influence of the tested metals on the oil thermal stability. This effect is more evident for lead, followed of iron and tin and finally copper. Likewise, the results of thermal analysis allow to define the order of thermal stability of oils of different origins and refined grades.

KEYWORDS: Activation energy - Degradation rate - Metal catalysis - Olive oil - Thermal analysis - Thermal stability.

1. INTRODUCCION

Entre los numerosos factores que pueden influir sobre la estabilidad de los aceites vegetales está la presencia de metales. Los metales pesados, sobre todo aquellos con dos o más estados de oxidación (cobre, hierro, estaño, etc), son buenos catalizadores del proceso de oxidación del aceite (Pokorny, 1987 y Kiritsakis, 1992). La mayor parte de estos metales se encuentran presentes en pequeñas cantidades en los aceites crudos, pero son eliminados durante el refinado industrial. Sin embargo, cantidades traza pueden todavía permanecer en el aceite, o también contaminarse por la presencia de metales procedentes de los equipos empleados durante el proceso de refinado o de los depósitos donde se almacena posteriormente (tanques, barriles, latas, etc).

El principal efecto que producen los metales es aumentar la velocidad de formación de radicales libres, acelerándose el proceso de envejecimiento del aceite. Numerosos trabajos describen el efecto negativo que la presencia de cantidades traza de metales como cobre o hierro producen sobre el sabor o sobre la estabilidad oxidativa del aceite (List *et al.*, 1971; Notevarp y Chachine, 1972), alterándose los índices de calidad del aceite, tales como el índice de acidez, peróxidos, coeficiente de extinción a 270 nm, etc (Chiricosta *et al.*, 1992; Paladini, 1989; Angerosa y Giacinto, 1993 y Martín-Polvillo *et al.*, 1994).

En un trabajo anterior (Paz y Molero, 2000), se ha llevado a cabo un estudio sobre el efecto catalítico ejercido por ciertos metales (cobre, hierro, plomo y estaño) en el proceso de oxidación térmica del aceite de oliva, en fase heterogénea, es decir con el metal

sólido. Para ello se utilizaron las técnicas de análisis térmico, termogravimetría y termogravimetría derivada. A partir de los datos extraídos de las curvas termogravimétricas se realizó el estudio cinético de la reacción de termodegradación del aceite en presencia de dichos metales y, se calculó la energía de activación y el factor de frecuencia. Los resultados obtenidos mostraban un aumento en la velocidad de termodegradación del aceite y una disminución en la energía de activación en presencia de metal, sobre todo con hierro o estaño.

En el presente trabajo se estudia la influencia de los mismos metales sobre la estabilidad del aceite, pero en fase homogénea, empleando para ello compuestos organometálicos, a distintas concentraciones. Esto nos permite estudiar, no sólo el efecto del metal combinado en el compuesto organometálico, sino también la influencia que tiene la cantidad de ión metálico disuelto en el aceite. Para dicho estudio, se utilizan también las técnicas de análisis térmico TG y TGD en atmósfera de aire. Así mismo, con los datos termogravimétricos obtenidos se determinan los parámetros cinéticos, energía de activación y factor de frecuencia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipo y materiales

Termoanalizador Mettler, modelo Thermoanalyzer-2, que permite determinar simultáneamente el análisis termogravimétrico (TG-TGD) y el análisis térmico diferencial (ATD), entre 25-1000°C, y con atmósfera gaseosa controlada. Para las muestras se han utilizado crisoles de alúmina de 10 x 4,5 mm de diámetro. Los compuestos organometálicos empleados han sido: acetilacetato de cobre (Cu-II), diacetato de dibutil estaño (Sn-II), acetato de plomo (Pb-IV) y ferroceno (Fe-II).

2.2. Muestras ensayadas

Se ha utilizado un aceite de oliva calidad para análisis (A) y dos aceites de oliva comerciales, uno de ellos virgen (B) y con un índice de acidez de 0,6%; y otro refinado (C), de índice de acidez 0,4%.

2.3. Procedimiento experimental

Para la preparación de la disolución del aceite con el compuesto organometálico se toman 5 ml del aceite y se añaden las cantidades adecuadas para obtener en el aceite las siguientes concentraciones de metal: 0, 2, 10 y 30 ppm. La solución obtenida en cada caso se guarda hasta su análisis fuera del contacto de la luz, a temperatura ambiente. Para el análisis térmico, se toman aproximadamente 20 µl de la

disolución, se introducen en un crisol de alúmina y se pesan en la balanza analítica; a continuación se coloca el crisol en el portacrisoles de la termobalanza y se fijan las condiciones de trabajo: flujo del gas aire a 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 100°C/min., hasta alcanzar la temperatura isotérmica seleccionada en cada caso. Las temperaturas isotérmicas ensayadas están comprendidas en el intervalo 225-325°C, que corresponden al intervalo de la curva de comienzo de la degradación de los aceites en condiciones anisotérmicas. A continuación se registran por duplicado los termogramas correspondientes.

A partir de las curvas termogravimétricas obtenidas, se extraen los datos de temperatura y velocidad de degradación necesarias para el cálculo de los parámetros cinéticos energía de activación (E) y factor de frecuencia (A). Para ello se aplica la ecuación de Arrhenius definida por:

$$\log K = \log (dw/dt) = -(E/2.3RT) + \log A.$$

siendo K, la constante específica de velocidad; (dw/dt), la velocidad de la reacción de degradación; E, energía de activación; R, la constante de los gases; T, temperatura absoluta y A, factor de frecuencia.

La representación del $\log(dw/dt)$, para cada temperatura ensayada, frente a $(1/T)$ da una línea recta a partir de la cual se puede calcular la energía de activación y el factor de frecuencia. Las rectas obtenidas se ajustan en todos los casos por el método de mínimos cuadrados, determinándose las ecuaciones de las rectas de regresión correspondientes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Estudio termogravimétrico

Las curvas termogravimétricas (TG y TGD) obtenidas en todos los casos son similares. En la fig.1 se muestra un ejemplo de las curvas TG y TGD, correspondientes a la degradación del aceite A en presencia de Pb (II) a la concentración de 2 ppm a distintas temperaturas. En dicha figura se representa, en abscisas el tiempo en minutos y, en ordenadas la variación de masa (%w_t) y la velocidad de degradación (dw/dt) expresada en mg/min. y obtenida a partir de la pendiente de la curva TG. Las curvas TG y TGD obtenidas muestran hábitos similares a los obtenidos en el estudio en fase heterogénea (Paz y Molero, 2000), distinguiéndose tres zonas: una primera zona donde no se produce variación de masa; una segunda zona donde la velocidad de degradación aumenta, siendo este aumento tanto mayor cuanto más alta es la temperatura y, una tercera zona, que es la que nos interesa en este estudio, donde la velocidad es prácticamente constante para cada temperatura. Este valor de la velocidad es más alto cuanto más alta es la temperatura y se alcanza en todos los casos para porcentajes de degradación inferiores al 5%.

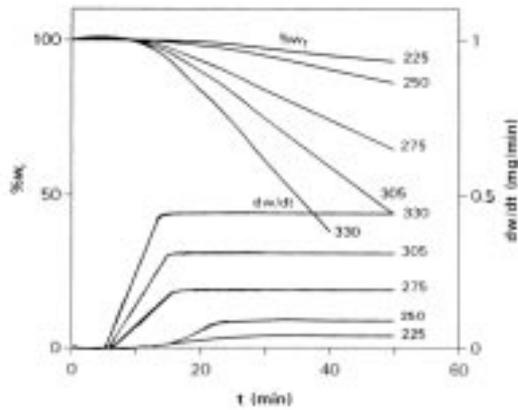


Figura 1

Degradación isotérmica de A (aceite de oliva calidad R.A.) en presencia de Pb a la concentración de 2 ppm. % w_r , porcentaje de masa residual; dw/dt , velocidad de degradación.

Los resultados obtenidos a partir de las curvas TG y TGD se resumen en las Tablas I, II y III, correspondientes a los aceites A, B y C, respectivamente. En ellas se muestran los valores de velocidad de degradación constante (tercera etapa de la curva TGD) obtenidos a cada temperatura y concentración, para los distintos metales. Se observa que, en todos los casos, la velocidad de degradación para una temperatura definida es mayor en presencia de metales y

es tanto más elevada cuanto mayor es su concentración, lo cual confirma su influencia negativa sobre la estabilidad del aceite. La concentración de metal no influye de igual manera en todos los casos; así, en presencia de cobre, plomo y hierro la velocidad aumenta de forma uniforme hasta concentraciones de aproximadamente 10 ppm, a partir de la cual tiende a estabilizarse. Mientras que en presencia de estaño se observa un aumento casi constante de la velocidad con la concentración.

B. Estudio cinético

Con los datos de temperatura y velocidad de degradación extraídos de las Tablas I, II y III se han calculado los parámetros cinéticos de la reacción de termodegradación de los tres aceites, concretamente la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (A). Esto se ha hecho representando el $\log(dw/dt)$ frente a $(1/T)$, obteniéndose en cada caso una línea recta, de cuya pendiente ($m = -E/2.3RT$), se calcula la energía de activación y, de la ordenada en el origen, el factor de frecuencia. En la figura 2 se hallan representadas, como ejemplo, las rectas de regresión obtenidas para el aceite A en presencia de metales a la concentración de 2 ppm y en ausencia de metal (0 ppm).

Tabla I

Datos termogravimétricos de la degradación del aceite A en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentración de ion metálico							
	0 ppm		2 ppm		10 ppm		30 ppm	
	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²
Cobre	230	2.0	235	3.5	225	4.0	225	4.5
	250	4.1	265	11.5	255	11.5	250	12.5
	275	11.0	290	25.0	290	27.0	280	28.0
	305	23.0	310	37.5	310	40.0	310	42.0
	320	35.0	340	65.0	330	65.0	325	65.0
Plomo	230	2.0	225	4.0	225	4.5	220	4.5
	250	4.1	250	9.4	260	10.0	255	10.0
	275	11.0	275	18.8	280	20.0	275	20.0
	305	23.0	305	31.3	310	32.0	305	32.0
	320	35.0	330	44.0	330	45.0	325	45.0
Hierro	230	2.0	220	2.5	220	3.0	220	3.0
	250	4.1	245	7.0	245	8.0	250	9.0
	275	11.0	270	13.8	270	15.0	270	16.0
	305	23.0	295	25.0	300	27.5	300	28.0
	320	35.0	320	38.3	325	42.5	325	44.0
Estaño	230	2.0	220	2.2	225	2.5	225	3.0
	250	4.1	245	4.2	255	7.5	250	8.0
	275	11.0	275	12.0	275	13.0	280	14.0
	305	23.0	300	24.0	295	25.0	300	26.0
	320	35.0	320	41.0	330	43.0	340	45.0

^a indicado como 0 ppm.

T, temperatura; (dw/dt), velocidad de degradación, mg/min; A, aceite de oliva calidad R.A

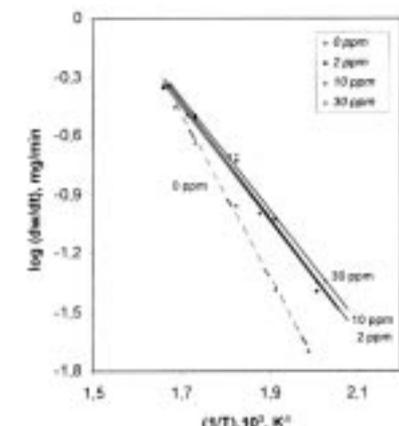


Figura 2

Rectas de regresión de la degradación de A (aceite de oliva calidad R.A.) en presencia de metales (concentración de 2 ppm) y en ausencia de metal (0 ppm). T , temperatura absoluta; dw/dt , velocidad de degradación.

En la Tablas IV, V y VI se presentan respectivamente las ecuaciones de las rectas de regresión obtenidas para los aceites A, B y C, en presencia de cada metal y a las diferentes concentraciones ensayadas; así mismo, se muestran los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia obtenidos en cada caso a partir de ellas. Estos parámetros dan una información más clara de la influencia del metal y su concentración sobre la estabilidad térmica

de los aceites ensayados, que la obtenida a partir de la velocidad de degradación.

Los resultados para el aceite A, representados en la Tabla IV, muestran que, en presencia de los metales ensayados, se obtienen unos valores de la energía de activación y del factor de frecuencia notablemente más bajos que los que se obtienen en ausencia de metal. A su vez, para cada metal los valores de los parámetros cinéticos antes mencionados resultan ser tanto más bajos cuanto mayor es la concentración del metal; sobre todo con el plomo, con un descenso del orden de 24 kJ/mol, seguido del estaño y del hierro, con descensos del orden de 20 y 19 kJ/mol respectivamente, y por último del cobre con un descenso en la energía de activación de 16 kJ/mol. Todos ellos con respecto al aceite solo, y referidos a la concentración de metal de 30 ppm.

Para el aceite B, los resultados de la Tabla V muestran también una notable influencia de los metales sobre los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de termodegradación. Esta influencia es más acusada con el plomo y con el estaño, incluso con el plomo a concentraciones de metal tan bajas como 2 ppm, y mucho menos acusada para el cobre y para el hierro. Por lo que se refiere a la influencia de la concentración del metal, se observa que en todos los casos los valores de la energía de activación y factor de frecuencia decrecen a medida que aumenta la concentración del metal. Dicha in-

Tabla II
Datos termogravimétricos de la degradación del aceite B en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentración de ion metálico							
	0 ppm		2 ppm		10 ppm		30 ppm	
	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²
Cobre	230	1.5	225	2.8	230	3.5	230	3.5
	255	3.0	255	6.5	255	7.5	260	8.0
	280	9.0	280	16.5	280	17.5	285	20.0
	310	20.0	300	30.0	305	32.5	310	34.0
	330	37.5	320	38.0	325	42.5	330	44.0
Plomo	230	1.5	220	3.0	225	4.0	220	4.0
	255	3.0	240	4.5	245	6.0	250	7.0
	280	9.0	270	10.0	270	13.0	275	14.0
	310	20.0	300	22.0	300	25.0	295	26.0
	330	37.5	330	45.0	335	47.0	335	47.0
Hierro	230	1.5	225	2.5	225	3.0	220	3.0
	255	3.0	240	3.5	240	4.5	245	5.5
	280	9.0	265	9.0	270	10.0	270	11.0
	310	20.0	295	20.0	300	23.5	300	25.0
	330	37.5	330	42.5	325	44.0	320	45.0
Estaño	230	1.5	225	2.5	220	3.0	230	5.0
	255	3.0	250	5.0	245	7.0	250	9.0
	280	9.0	275	10.0	280	13.5	275	15.0
	310	20.0	295	23.0	300	26.0	305	27.5
	330	37.5	330	45.0	320	47.5	340	60.0

^a indicado como 0 ppm.

T , temperatura; (dw/dt), velocidad de degradación, mg/min; B, aceite de oliva virgen

Tabla III
Datos termogravimétricos de la degradación del aceite C en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentración de ion metálico							
	0 ppm		2 ppm		10 ppm		30 ppm	
	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²	T (°C)	(dw/dt).10 ²
Cobre	235	1.0	235	1.5	230	2.8	230	2.8
	265	2.0	255	3.5	250	4.3	250	4.5
	280	6.0	280	9.0	280	12.0	280	12.5
	310	17.0	305	22.5	300	26.0	305	26.0
	330	30.0	330	32.0	320	35.0	325	36.0
Plomo	235	1.0	230	1.5	230	2.5	235	3.0
	265	2.0	245	4.5	250	5.5	250	6.0
	280	6.0	275	9.5	275	13.0	280	14.0
	310	17.0	300	19.0	305	22.5	300	23.0
	330	30.0	320	40.0	325	42.0	330	44.0
Hierro	235	1.0	230	2.0	225	2.2	235	2.8
	265	2.0	255	3.8	250	4.2	245	4.5
	280	6.0	270	9.0	275	12.0	275	13.0
	310	17.0	295	20.0	300	25.0	305	27.5
	330	30.0	315	35.0	325	41.0	325	45.0
Estaño	235	1.0	235	1.8	230	2.3	235	2.7
	265	2.0	250	4.0	250	5.0	260	9.0
	280	6.0	275	11.0	280	12.0	285	15.0
	310	17.0	295	21.0	300	25.0	310	32.0
	330	30.0	320	40.0	320	44.0	335	50.0

^a indicado como 0 ppm.
T, temperatura; (dw/dt), velocidad de degradación, mg/min; C, aceite de oliva refinado.

Tabla IV
Valores cinéticos de la degradación del aceite A en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentr. Ion metálico (ppm)	Ecuación de la recta	R	S(a)	S(b)	Energía de activación (kJ/mol)	Factor de Frecuencia (cm ³ /molec.s)
Cobre	0	y = - 4.1223 x + 6.5082	0.998	0.135	0.248	79 ± 3	3.22.10 ⁶
	2	y = - 3.7697 x + 6.0258	0.993	0.266	0.477	72 ± 5	1.06.10 ⁶
	10	y = - 3.3915 x + 5.4418	0.998	0.119	0.189	65 ± 2	2.77.10 ⁵
	30	y = -3.2864 x + 5.3183	0.990	0.270	0.494	63 ± 5	2.08.10 ⁵
Plomo	2	y = -2.9702 x + 4.6226	0.991	0.226	0.414	57 ± 4	4.19.10 ⁴
	10	y = -2.9096 x + 4.4984	0.995	0.164	0.297	56 ± 3	3.15.10 ⁴
	30	y = -2.8559 x + 4.4485	0.995	0.161	0.295	55 ± 3	2.81.10 ⁴
Hierro	2	y = - 3.4437 x + 5.4417	0.994	0.219	0.406	66 ± 4	2.76.10 ⁵
	10	y = - 3.1737 x + 4.9757	0.994	0.207	0.382	61 ± 4	9.46.10 ⁴
	30	y = - 3.1608 x + 4.9724	0.990	0.279	0.515	60 ± 5	9.38.10 ⁴
Estaño	2	y = - 3.7906 x + 5.9930	0.998	0.144	0.267	73 ± 3	9.84.10 ⁵
	10	y = - 3.5931 x + 5.6560	0.994	0.232	0.425	69 ± 4	4.53.10 ⁵
	30	y = - 3.0981 x + 4.7605	0.991	0.243	0.443	59 ± 5	5.76.10 ⁴

^a indicado como 0 ppm
R, coeficiente de correlación; S(a), coeficiente de desviación de la pendiente y S(b), coeficiente de desviación de la ordenada; A, aceite de oliva calidad R.A.

fluencia es muy acusada con el plomo y el estaño con descensos de la energía de activación de 27 kJ/mol y 26 kJ/mol, respecto a los valores obtenidos en ausencia de metal, y es menos acusado para el cobre y el hierro con unos descensos en dichos va-

lores de 16 kJ/mol, datos siempre referidos a las concentraciones más altas del metal, de 30 ppm.

Del mismo modo, para el aceite C los valores representados en la Tabla VI, ponen también de manifiesto la influencia de los metales sobre los valores

Tabla V
Valores cinéticos de la degradación del aceite B en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentr. Ion metá. (ppm)	Ecuación de la recta	R	S(a)	S(b)	Energía de activación (kJ/mol)	Factor de Frecuencia (cm ³ /molec.s)
Cobre	0	$y = -4.3100x + 6.7097$	0.997	0.194	0.352	82 ± 4	5.13.10 ⁶
	2	$y = -3.7144x + 5.8980$	0.994	0.236	0.432	71 ± 5	7.91.10 ⁵
	10	$y = -3.5505x + 5.6171$	0.996	0.188	0.342	68 ± 4	4.14.10 ⁵
Plomo	30	$y = -3.4732x + 5.4573$	0.994	0.222	0.401	66 ± 4	2.87.10 ⁵
	2	$y = -3.2253x + 4.9746$	0.997	0.138	0.256	62 ± 3	9.43.10 ⁴
	10	$y = -3.0269x + 4.6642$	0.998	0.111	0.205	58 ± 2	4.62.10 ⁴
Hierro	30	$y = -2.8764x + 4.4153$	0.992	0.209	0.385	55 ± 3	2.60.10 ⁴
	2	$y = -3.6280x + 5.6660$	0.998	0.141	0.260	69 ± 3	4.63.10 ⁵
	10	$y = -3.4863x + 5.4552$	0.999	0.095	0.175	67 ± 2	2.85.10 ⁵
Estaño	30	$y = -3.4437x + 5.4205$	0.997	0.161	0.298	66 ± 3	2.63.10 ⁵
	2	$y = -3.7071x + 5.8165$	0.995	0.210	0.386	71 ± 4	6.55.10 ⁵
	10	$y = -3.3619x + 5.2938$	0.993	0.224	0.413	64 ± 4	1.97.10 ⁵
	30	$y = -2.9531x + 4.5759$	0.999	0.089	0.162	56 ± 2	3.77.10 ⁵

^a indicado como 0 ppm

R, coeficiente de correlación; S(a), coeficiente de desviación de la pendiente y S(b), coeficiente de desviación de la ordenada; B, aceite de oliva virgen.

Tabla VI
Valores cinéticos de la degradación del aceite C en ausencia^a y en presencia de metales

Metal	Concentr. Ion metá. (ppm)	Ecuación de la recta	R	S(a)	S(b)	Energía de activación (kJ/mol)	Factor de Frecuencia (cm ³ /molec.s)
Cobre	0	$y = -4.9176x + 7.6375$	0.995	0.277	0.500	94 ± 5	9.18.10 ⁷
	2	$y = -4.4317x + 6.9359$	0.994	0.294	0.533	85 ± 6	8.63.10 ⁶
	10	$y = -3.8475x + 6.0536$	0.994	0.237	0.434	74 ± 5	1.13.10 ⁶
Plomo	30	$y = -3.6825x + 5.7438$	0.997	0.171	0.313	70 ± 3	5.54.10 ⁵
	2	$y = -4.1272x + 6.5257$	0.997	0.176	0.324	79 ± 3	3.36.10 ⁶
	10	$y = -3.7514x + 5.8936$	0.995	0.209	0.383	72 ± 4	7.83.10 ⁵
Hierro	30	$y = -3.6918x + 5.7948$	0.997	0.179	0.326	71 ± 3	6.23.10 ⁵
	2	$y = -4.4927x + 7.1890$	0.993	0.304	0.560	86 ± 6	1.55.10 ⁷
	10	$y = -3.9567x + 6.2616$	0.995	0.220	0.404	76 ± 4	1.83.10 ⁶
Estaño	30	$y = -3.7454x + 5.8769$	0.993	0.255	0.465	72 ± 5	7.53.10 ⁵
	2	$y = -4.5625x + 7.3032$	0.993	0.318	0.581	87 ± 7	2.01.10 ⁷
	10	$y = -4.2184x + 6.7474$	0.999	0.109	0.200	81 ± 2	5.59.10 ⁶
	30	$y = -3.8423x + 6.0467$	0.997	0.186	0.337	73 ± 4	1.11.10 ⁶

^a indicado como 0 ppm

R, coeficiente de correlación; S(a), coeficiente de desviación de la pendiente; S(b), coeficiente de desviación de la ordenada; C, aceite de oliva refinado.

de los parámetros cinéticos de degradación térmica que, como en los casos anteriores, resultan ser más bajos en presencia de todos los metales, que los obtenidos en ausencia del metal. Por lo que se refiere a la influencia de la concentración del metal, se observa que en todos ellos, los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia disminuyen al aumentar la concentración de metal. Presentando unos descensos, respecto a la degradación en ausencia de metal, de los valores de las energías de activación de 24 kJ/mol, 23 kJ/mol, 22 kJ/mol y 21 kJ/mol para cobre, plomo, hierro y estaño, respectivamente,

siempre para la concentración más alta (30 ppm) de metal.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio nos muestran el efecto catalítico desfavorable de los metales: Cu ; Pb; Fe y Sn sobre la estabilidad térmica de los aceites vegetales ensayados. Que se pone de manifiesto no solo por el incremento de la velocidad de degradación, sino también por el notable descenso de los valores de las energías de activación y del

factor de frecuencia, respecto a los valores obtenidos en ausencia de metal. El efecto es tanto más acusado cuanto mayor es la concentración de metal, si bien dicho efecto se va amortiguando para concentraciones superiores a 10 ppm, excepto para el estaño, cuyos valores de los parámetros antes indicados varían proporcionalmente a su concentración.

Por último, comparando los valores obtenidos para la energía de activación y el factor de frecuencia en los tres aceites A, B y C, se observa siempre, que a igualdad de concentración, los valores para dichos parámetros son más altos con el aceite C, seguido del aceite B y, por último del aceite A, lo cual define el orden de mayor a menor estabilidad térmica de dichos aceites.

BIBLIOGRAFIA

- Angerosa F. y Di Giacinto L. (1993). Oxidation des Huiles d'Olive Vierges par les Métaux: Manganese et Nickel. *Revue Française des Corps Gra*, **40**, 41-48.
- Chiricosta S., Calapaj R., Saija G. y Bruno E. (1992). Ossidazione di oli vegetali catalizzata da metalli. Nota V: il 4-cicloesilbutirrato ed il 2,4-pentandionato di Co (II) nella valutazione della suscettibilità ossidativa degli oli. *La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse*, **69**, 607-610.
- Kiritsakis A.K. (1992). Deterioro del aceite de oliva en El Aceite de Oliva. A. Madrid Vicente Ediciones, Madrid (España), p.131-157.
- List G.R., Evans D. y Kwolek W.F. (1971). Trace Metal Contents, Chemical Properties and Oxidative Stability of Capelin and Herring Oils Produced in Norwegian Plants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **48**, 438-441.
- Martín-Polvillo M, Albi T. y Guinda A. (1994). Determination of Trace Elements in Edible Vegetable Oils by atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Am. Oil Chem Soc.* **71**, 347-353.
- Notevarp O. y Chachine M.H. (1972). Copper in Edible Oils: Trace Amounts Determined by Atomic Absorption Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **49**, 274-277.
- Paladini M. (1989). Inactivation of Metal Catalysis in Oil Oxidation. *La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse*, **66**, 335-340.
- Paz I. y Molero M. (2000). Catalytic Effect of Solid Metals on Thermal Stability of Olive Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, 127-130.
- Pokorný, J. (1987). Major Factors Affecting the Autoxidation of Lipids en *Autoxidation of Unsaturated Lipids*, p.141-206, editado por Chan H.W.-S, Academic Press, Inc. (London).

Recibido: Diciembre 2000
Aceptado: Junio 2001