

## Enranciamiento oxidativo de aceites vegetales en presencia de $\alpha$ -tocoferol

Por P.J. Martínez de la Cuesta\*, E. Rus Martínez y M. Galdeano Chaparro

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.  
Campus de Teatinos 29071 Málaga.

### RESUMEN

#### Enranciamiento oxidativo de aceites vegetales en presencia de $\alpha$ -tocoferol.

Se ha estudiado el enranciamiento oxidativo de los aceites de oliva, girasol y girasol de alto oleico, en presencia de  $\alpha$ -tocoferol. Se ha analizado la influencia de la temperatura, concentración de antioxidante y grado de insaturación sobre la peroxidación de dichos aceites y así mismo se ha realizado el estudio cinético del proceso de enranciamiento, deduciéndose una ecuación de velocidad que reproduce los datos experimentales con un error inferior al 5%.

*PALABRAS-CLAVE:* Aceite de girasol — Aceite de girasol alto oleico — Aceite de oliva — Antioxidante — Enranciamiento.

### SUMMARY

#### Oxidative rancidity of vegetable oils in the presence of $\alpha$ -tocopherol.

The oxidative rancidity of olive oil, sunflower oil and sunflower oil high in oleic acid in the presence of  $\alpha$ -tocopherol has been studied. The influence of temperature, antioxidant concentration and unsaturation degree on the peroxidation of these oils have been analysed, and the kinetics study of rancidity process has been realized, deducing a kinetics equation that reproduce the experimental data with an error lower than 5%.

*KEY-WORDS:* Antioxidant — High oleic sunflower oil — Olive oil — Rancidity — Sunflower oil.

## 1. INTRODUCCION

En la actualidad se está estudiando con gran interés el enranciamiento oxidativo de aceites y grasas, ya que es el causante del deterioro mayor de estas materias primas en la industria alimentaria.

El enranciamiento oxidativo se debe a las reacciones de oxidación de los lípidos y tiene diversos orígenes. El principal es la acción directa del oxígeno sobre los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados con la consecuente producción de compuestos peroxidados. Además de los ácidos grasos insaturados, otros compuestos presentes en estos aceites y grasas son también propensos a la oxidación, siendo el común denominador de todas estas sustancias la presencia de dobles enlaces en su estructura (1).

Los antioxidantes, en el sentido más estricto, son aquellas sustancias capaces de disminuir la velocidad de oxida-

dación de una grasa, ya sea de origen vegetal o animal y todos los compuestos lipídicos que se encuentran en la naturaleza contienen en mayor o menor proporción algunos de estos compuestos característicos.

Los antioxidantes que se encuentran en forma natural en las grasas y aceites se están usando cada vez más como protectores de los alimentos, debido fundamentalmente a su baja toxicidad. En particular, los tocoferoles (vitamina E), alcanzan su máxima actividad a niveles relativamente bajos de concentración, siendo prácticamente inocuos para la salud humana.

Por otra parte, las pérdidas de tocoferoles en los procesos comerciales de tratamiento de aceites vegetales comestibles son relativamente pequeñas. Un máximo del 6% del total se podría dar en el blanqueo o en el tratamiento alcalino continuo y otro reducido tanto por ciento en la desodorización, mientras que la hidrogenación no ocasiona prácticamente ninguna reducción en el contenido inicial (2).

Por todo ello, se consideró de interés el estudio del enranciamiento oxidativo de aceites vegetales en presencia de  $\alpha$ -tocoferol, con objeto de reunir la máxima información sobre la influencia de las distintas variables que pueden afectar a dicho proceso y sobre el mecanismo de reacción por el cuál transcurre.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Aparatos

Para los distintos procesos de enranciamiento oxidativo llevados a cabo se utilizó un reactor discontinuo de 500ml de capacidad, perfectamente agitado y termostaticado (3).

### 2.2. Métodos utilizados

La técnica experimental fue análoga a la descrita en anteriores trabajos (3).

Los hidroperóxidos formados se analizaron por un método yodométrico (4), los aceites vegetales mediante cromatografía de gases (5) y el  $\alpha$ -tocoferol por cromatografía en capa fina y colorimetría (5).

### 2.3. Reactivos

Aceite de oliva virgen mezclado con oliva refinado. Características: densidad: 0.912 g/ml (20°C); acidez media máxima: 0.4°; índice de refracción: 1.463 (40°C); índice de yodo: 84; peso mol. aprox.: 878.9. Ácidos grasos constituyentes (por cromatografía gaseosa): palmítico: 11,9%; palmitoleico: 1.2%; esteárico: 2.9%; oleico: 78.2%; linoleico: 5.8%; linolénico: 0%. Número de insaturaciones olefínicas por cada mol de aceite: 2.97.

Aceite de girasol refinado. Características: densidad: 0.918 g/ml (20°C); acidez media máxima: 0.2°; índice de refracción: 1.474 (20°C); índice de yodo: 127; peso mol. aprox.: 876. Ácidos grasos constituyentes (por cromatografía gaseosa): palmítico: 7.5%; palmitoleico: 3.5%; oleico: 30.8%; linoleico: 58.2%; linolénico: 0%. Número de insaturaciones olefínicas por cada mol de aceite: 4.62.

Aceite de girasol de alto oleico. Características: densidad: 0.917 g/ml (20°C); acidez media máxima: 0.05-0.15°; índice de refracción: 1.467-1.470 (25°C); índice de yodo: 80-100; peso mol. aprox.: 865.8. Ácidos grasos constituyentes (por cromatografía gaseosa): palmítico: 3.5-5.5%; palmitoleico: <0.2%; esteárico: 3-6%; oleico: 72-75%; linoleico: 13-17%; linolénico: ≤0.2%. Número de insaturaciones olefínicas por cada mol de aceite: 3.25.

Oxígeno: envasado en botella de acero a 150 atmósferas de presión inicial. Riqueza igual o superior al 99%.

Oxígeno: envasado en botella de acero a 150 atmósferas de presión inicial. Riqueza igual o superior al 99%.

α-tocoferol. Características: riqueza: 97%; punto de

ebullición: 200-220°C; punto de fusión: >110°C; densidad: 0.950 g/ml; índice de refracción: 1.505 (20°C).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

### 3.1. Influencia de variables

Se ha estudiado la influencia que sobre el enranciamiento oxidativo de los aceites de oliva, girasol y girasol de alto oleico, ejercen las distintas variables: temperatura, concentración de antioxidante (α-tocoferol) y grado de insaturación. En las figuras 1, 2 y 3, a modo de ejemplo, se presentan las curvas de formación de hidroperóxido global, para distintas temperaturas, concentraciones de α-tocoferol y tipo de aceite, respectivamente.

Puede observarse que éstas presentan siempre el mismo hábito, mostrando el efecto favorable de la temperatura en la formación de hidroperóxidos y el efecto antioxidante del α-tocoferol sobre el proceso oxidativo.

Asimismo, puede apreciarse que el aceite de girasol, con contenido inferior en ácido oleico, se enrancia mucho más rápidamente que el aceite de oliva y el aceite de girasol de alto oleico, como consecuencia de este factor de protección añadido que ambos poseen.

### 3.2. Estudio Cinético.

Actualmente, está perfectamente establecido que el enranciamiento oxidativo de aceites y grasas es un proceso en el que intervienen radicales libres según un mecanismo en cadena (6 y 7).

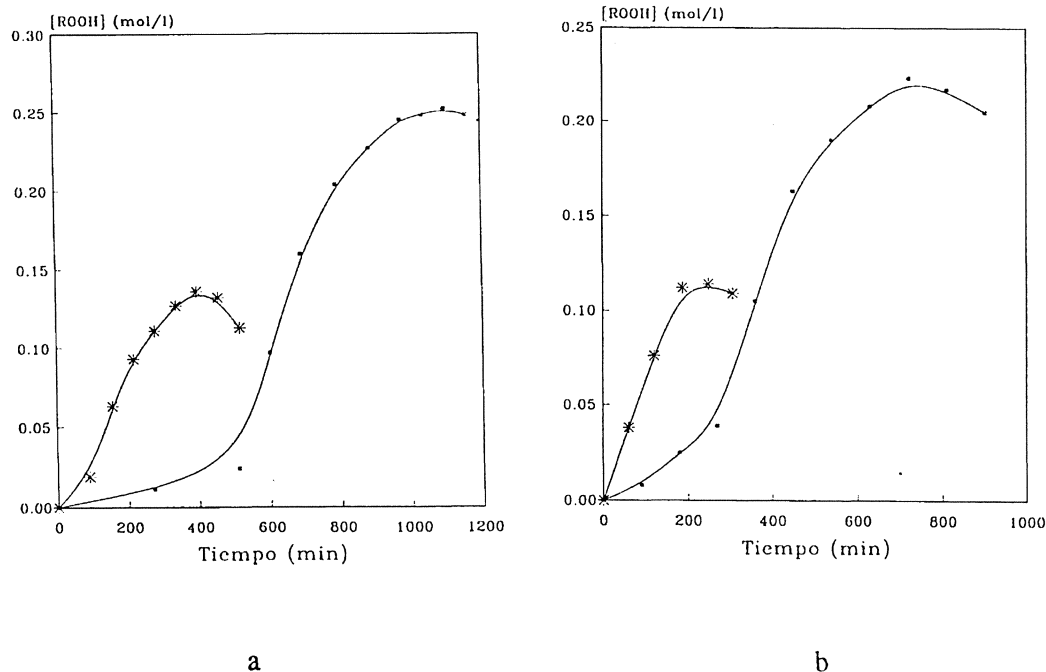


Figura 1  
Influencia de la temperatura.  
a) Aceite de oliva. b) Aceite de girasol.  
[α-tocoferol]: 0.02% [α-tocoferol]: 0.02%.  
▪ T: 110°C • T: 130°C

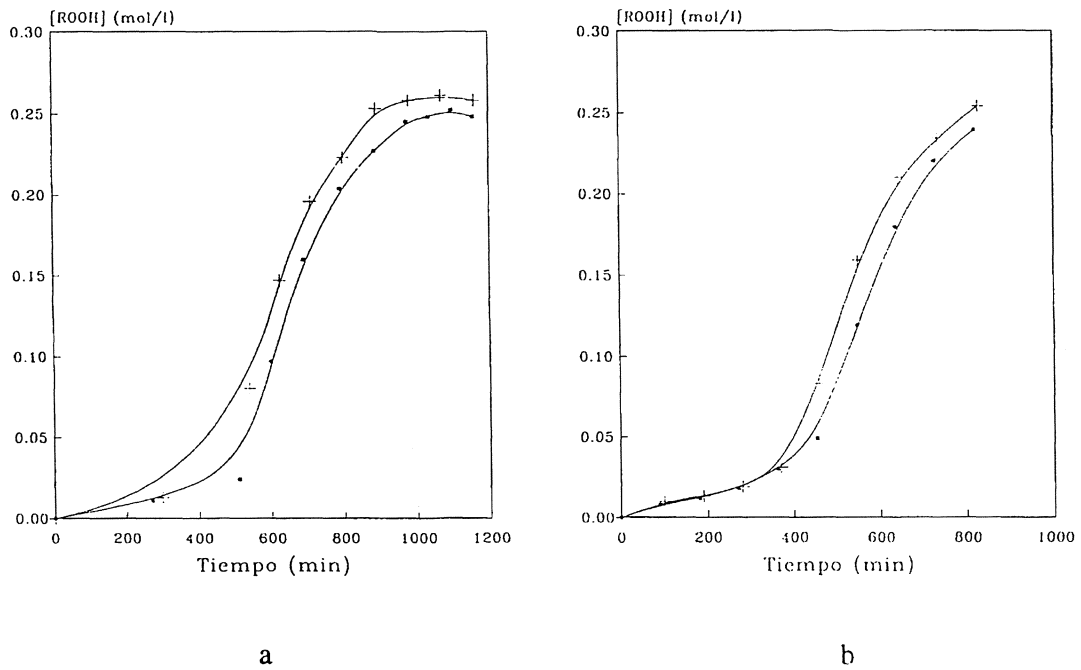


Figura 2  
Influencia de la concentración de antioxidante.  
a) Aceite de oliva. T: 110°C. b) Aceite de girasol de alto oleico. T: 110°C.  
+ [α-tocoferol]: 0%. • [α-tocoferol]: 0.02%

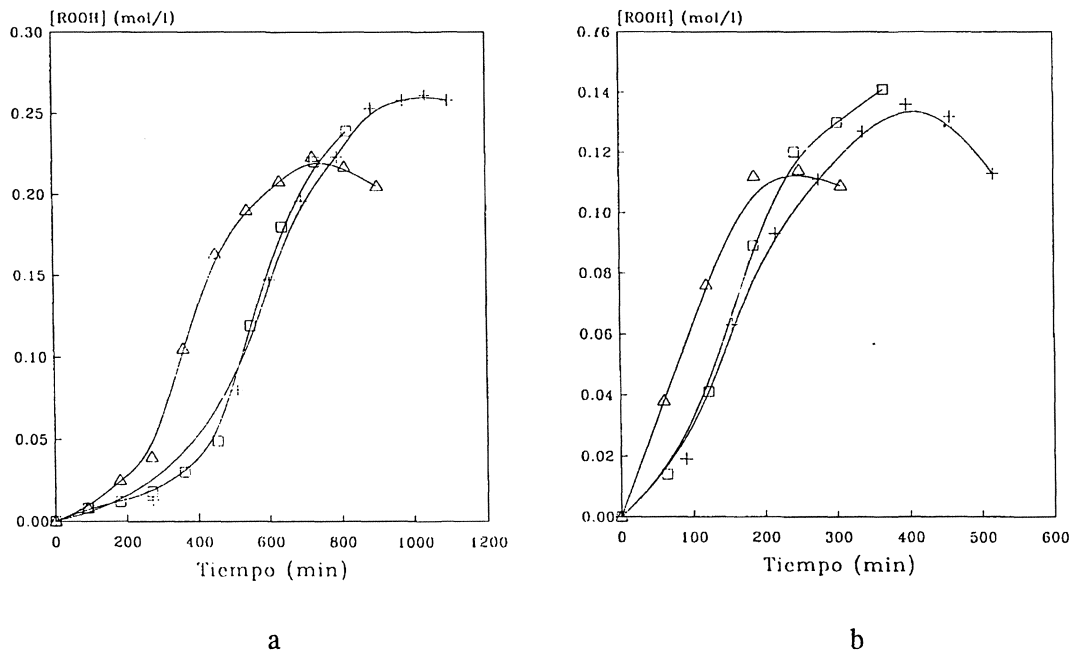
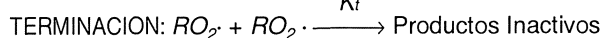
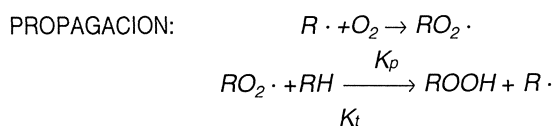


Figura 3  
Influencia del grado de insaturación  
a) T: 110°C. b) T: 130°C.  
[α-tocoferol]: 0.02%. [α-tocoferol]: 0.02%  
+ Aceite de oliva. Δ Aceite de girasol. • Aceite de girasol de alto oleico

Para una presión suficiente ( $\geq 200$  mmHg), las formas activas que intervienen en la etapa de terminación de una cadena de reacciones de oxidación son únicamente los radicales peroxídicos  $RO_2\cdot$  (8).

En estas condiciones se podría establecer el siguiente mecanismo de reacción para tratar de explicar el enranciamiento oxidativo de aceites vegetales:



Partiendo de esta secuencia de reacciones y teniendo en cuenta las hipótesis simplificativas:

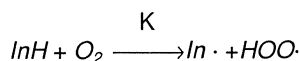
- I) Estado cuasi-estacionario
- II) Longitud de la cadena cinética

se puede llegar fácilmente a la siguiente expresión de la velocidad global de formación de hidroperóxidos:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = r_i^{1/2} K_p K_t^{-1/2} [RH] \quad [1]$$

donde:  $r_i$  representa la velocidad de iniciación de la cadena;  $[ROOH]$ , la concentración global de hidroperóxido; y  $[RH]$ , la concentración de aceite, respectivamente.

Para las condiciones de operación utilizadas en esta investigación, el agente antioxidante puede sufrir también un proceso oxidativo que se encontraría en competencia con el propio enranciamiento oxidativo del aceite (9):



donde  $InH$  representa la sustancia inhibidora de la oxidación, que en nuestro caso sería el  $\alpha$ -tocoferol.

De acuerdo con esto se podría considerar en principio que la velocidad de iniciación de la cadena vendría dada por la velocidad de destrucción del antioxidante:

$$r_i = -\frac{d[InH]}{dt} = K[InH][O_2] \approx K'[InH] \quad [2]$$

tomando  $K' = K[O_2] \approx \text{constante}$ .

Al sustituir  $r_i$  dada por la ecuación [2], en la expresión [1], se tiene que para el primer periodo de enranciamiento oxidativo (200 a 400 minutos) en el que las concentraciones de hidroperóxidos son sumamente bajas:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K \quad [3]$$

$$\text{con } K = K_p K_t^{-1/2} (K')^{1/2} [InH]^{1/2} [RH]$$

La ecuación [3], una vez integrada entre los límites adecuados pasará a tomar la forma:

$$[ROOH] - [ROOH]_0 = K(t - t_0) \quad [4]$$

donde  $[ROOH]_0$  es la concentración global de hidroperóxido en el instante en que se supera el periodo de inducción del proceso y  $t_0$  el tiempo para el cual acaba dicho periodo y por lo tanto empieza a ser efectivo el enranciamiento oxidativo.

Para todos los aceites estudiados (oliva, girasol y girasol de alto oleico) los datos experimentales obtenidos se ajustaron con un error inferior al 5% a la ecuación [4], tal como se puede apreciar en las figuras 4, 5 y 6, respectivamente.

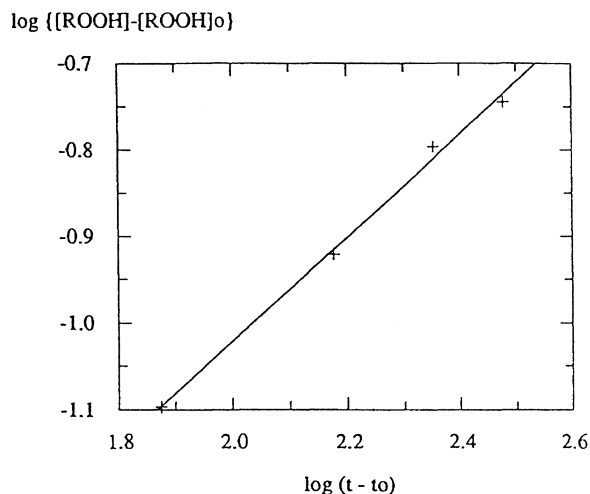


Figura 4  
Estudio cinético para el enranciamiento oxidativo del aceite de oliva en presencia de  $\alpha$ -tocoferol  
T: 110°C. [ $\alpha$ -tocoferol]: 0.02%

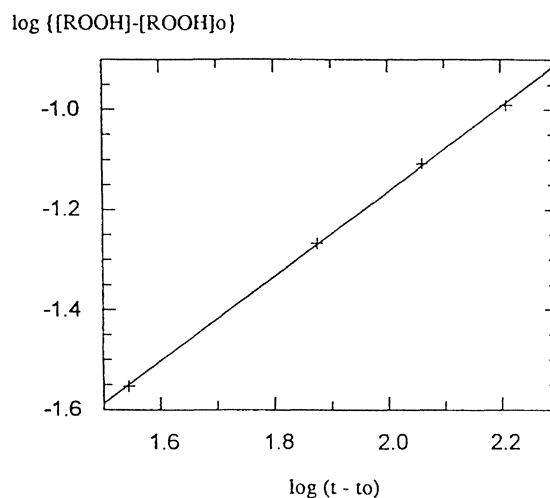


Figura 5  
Estudio cinético para el enranciamiento oxidativo del aceite de girasol en presencia de  $\alpha$ -tocoferol  
T: 130°C. [ $\alpha$ -tocoferol]: 0.02%

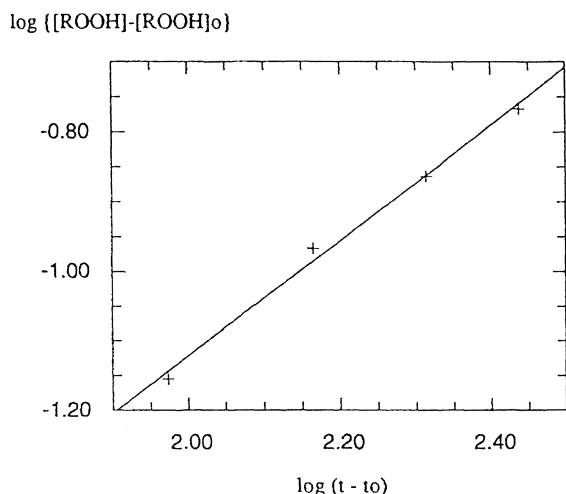


Figura 6  
Estudio cinético para el enranciamiento oxidativo  
del aceite de girasol de alto oleico en presencia de  $\alpha$ -tocoferol  
T: 110°C. [ $\alpha$ -tocoferol]: 0.02%

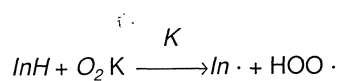
#### 4. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

- a) La acción del  $\alpha$ -tocoferol, uno de los principales antioxidantes naturales de los aceites y grasas, es particularmente compleja, alcanzando su máxima actividad a niveles relativamente bajos de concentración (0.02%).
- b) Se ha observado que el  $\alpha$ -tocoferol no tiene efecto alguno una vez pasado el periodo de inducción, cuando la oxidación rápida ha comenzado. De esta

observación se deduce que los aceites expuestos a la acción del oxígeno resistirán más o menos al enranciamiento oxidativo, en función del ritmo de destrucción del  $\alpha$ -tocoferol contenido en las condiciones en que se produzca la misma.

- c) Los datos experimentales obtenidos para la formación de hidropéroxido global se ajustaron a una ecuación de velocidad con errores  $\leq 5\%$ , que indicaba la iniciación de la cadena a través de la siguiente reacción:



#### BIBLIOGRAFIA

1. Chan, H.W-S. Ed.- "Autoxidation of unsaturated lipids".- Academic Press (1987).
2. Allen J.St, Angelo. Ed.- "Lipid oxidation in food".- American Chemical Soc., Washington (1992).
3. Martínez de la Cuesta, P.J. y Rus Martínez, E.- "Oxidación en fase líquida y epoxidación de compuestos orgánicos insaturados".- P.J. Martínez (editor), Universidad de Málaga (1988).
4. Kokatnur, V.R. y Jelling, M.- "Iodometric determination of peroxygen in organic compounds".- J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 1432-1433.
5. "Producción, análisis y control de calidad de aceites y grasas comestibles".- AMV Ediciones, Madrid (1988).
6. Porter, N.A., Lehman, L.S., Weber, B.A. y Smith, K.- J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 6447-6455.
7. Weenen, H. y Porter, N.A.- J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 5216-5221.
8. Martínez de la Cuesta, P.J., Rus Martínez, E., Aguiar García, J. y Castillejos Muñoz, R.- "Influencia de la longitud de la cadena cinética en la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida".- Afinidad **XLVII** (425)(1990) 45-49.
9. Lundberg, W.O., Dockstader, W.B. y Halvorson, H.O.- "The kinetics of the oxidation of several antioxidants in oxidizing fats".- J. Am. Oil Chem. Soc. **24** (1947) 89.

Recibido: Julio 1995

Aceptado: Octubre 1995