



CARACTERIZACIÓN DE GRASAS Y ACEITES

La determinación cuantitativa de la fracción lipídica de un alimento normalmente se realiza mediante procedimientos de extracción, tales como el de Soxhlet. Distintos aspectos relacionados con la composición de esta fracción grasa pueden ser de interés, haciéndose necesaria la aplicación de diversos ensayos fisicoquímicos y sensoriales con el fin de identificar y/o cuantificar los componentes presentes en la misma. Así, los resultados de estos análisis permiten conocer características vinculadas con la calidad de la materia grasa, tales como su pureza, autenticidad, grado de frescura, vida útil, valor nutritivo, entre otras.

Varios ensayos fisicoquímicos aplicados al análisis de grasas y aceites sirven para determinar índices, los que indican la cantidad equivalente de un compuesto, necesaria para reaccionar con determinados grupos funcionales presentes en una masa dada de materia grasa.

Índice de saponificación o de Koettsdorfer (IS)

Se define como los *miligramos de KOH necesarios para saponificar 1 g de grasa*, reacción en la que intervienen triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres y cualquier otro lípido saponificable. Es equivalente a la masa en mg de KOH necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres y los ácidos grasos liberados de los glicéridos, luego de su saponificación.

Para determinarlo, la grasa o aceite se saponifica con un exceso medido de KOH etanólico y luego se valora el excedente de KOH frente a HCl normalizado con fenolftaleína como indicador. El procedimiento incluye la saponificación bajo reflujo de 4-5 g de aceite filtrado con 50 mL de KOH aproximadamente 0,5 M en etanol al 96 % durante 30-60 min. El exceso de KOH se determina por retrotitulación con solución estandarizada de HCl 0,5 M en presencia de fenolftaleína.

$$IS = (V_{1\text{ HCl}} - V_{2\text{ HCl}}) M_{\text{HCl}} \times 56,108 / m$$

Donde:

$V_{1\text{ HCl}}$: Volumen de HCl consumido en la valoración del ensayo blanco (sin grasa)

$V_{2\text{ HCl}}$: Volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra

M_{HCl} : Molaridad del HCl

m: masa en gramos de la muestra

Puede deducirse que a mayor IS, mayor concentración de ácidos grasos de bajo peso molecular (IS es mayor para una grasa dada, en la medida que aumenta el número de funciones éster saponificables/ g de la misma). Algunos valores orientativos de este índice son:

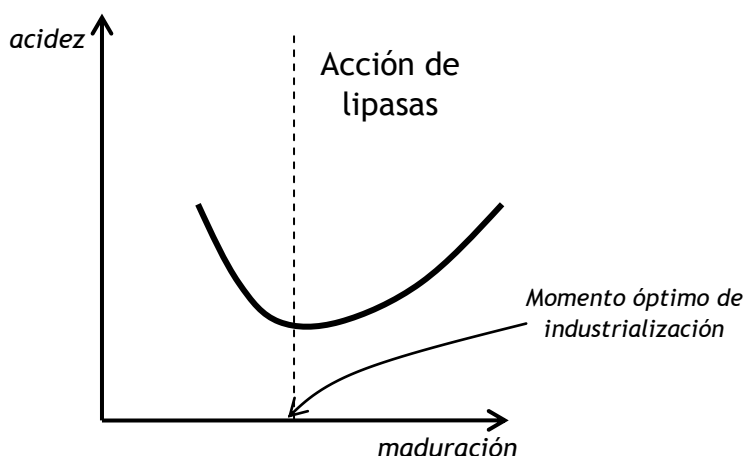
Grasas: de 160 a 250 (manteca: 230)

Aceites vegetales: alrededor de 190 (coco y palma: 260)

Índice de acidez (IA)

Se define como la *masa en mg de KOH necesaria para neutralizar la acidez libre en 1 gramo de grasa*. Mediante este índice se evalúan, esencialmente, los ácidos grasos libres.

Este índice es indicativo de la calidad de un aceite o grasa, pudiéndose relacionar tanto con las características de la materia prima utilizada como con el procesamiento. Así, por ejemplo, la calidad del aceite de oliva se relaciona directamente con el grado de hidrólisis de los triglicéridos componentes. En la medida que este grado aumenta, la cantidad de ácidos grasos libres se incrementa, aumentando consecuentemente su acidez, con el detrimento proporcional de su calidad. En este sentido, la calidad de un aceite de oliva dependerá del tipo de aceituna, de su estado y grado de maduración, como así también de las condiciones de procesamiento y almacenamiento del aceite.



Los ensayos de acidez permiten asegurar y mantener un estándar de calidad y frescura deseados para el aceite. En función de la acidez (expresada como equivalentes de ácido oleico), nuestra legislación determina los siguientes tipos de aceites de oliva:

Extra virgen: máx. 0,8 %

Virgen: máx. 2 %

Virgen corriente: máx. 3,3 %

Refinado: máx. 0,3 %

Sin otro calificativo: máx. 1,0 %

Por aceite de oliva virgen se entiende al obtenido a partir del fruto del olivo, exclusivamente por procedimientos mecánicos y técnicos adecuados y purificado solamente por lavado, sedimentación, filtración y/o centrifugación (excluida la extracción por disolventes). El aceite de oliva obtenido por presión y sometido a proceso de refinación se designa como aceite de oliva refinado, mientras que un aceite de oliva sin otro calificativo corresponde a una mezcla de aceite de oliva virgen y refinado.

La técnica para la determinación del IA se basa en la solubilidad diferencial, en alcohol frío, de los ácidos grasos libres frente a los glicéridos.

$$IA = (V_{1\text{ KOH}} - V_{2\text{ KOH}}) M_{\text{KOH}} \times 56,108 / m$$

Donde:

$V_{1\text{ KOH}}$: Volumen de KOH consumido en la valoración de la muestra

$V_{2\text{ KOH}}$: Volumen de KOH consumido en el blanco del ensayo

M_{HCl} : Molaridad del KOH

m: masa en gramos de la muestra

Algunos valores orientativos de este índice son:

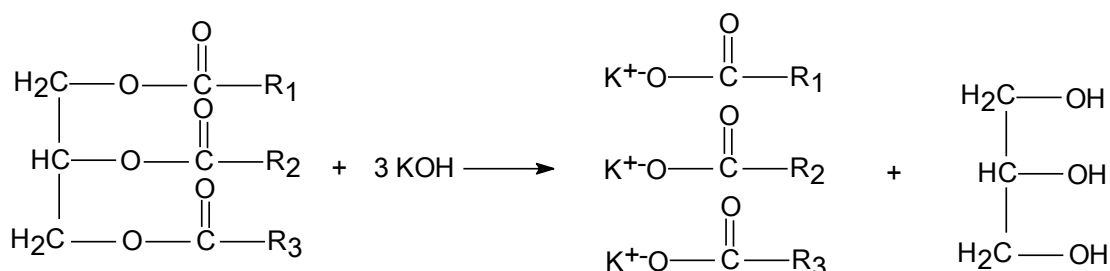
Aceites y grasas refinados: de 0,2 a 1

Aceites y grasas crudos: de 1 a 10

Ácidos grasos libres: de 80 a 260 (dependiendo del PM)

Equivalente de saponificación (ES)

Para una grasa que está formada por un solo tipo de triglicérido, el ES se corresponde con el peso molecular del mismo. Podemos escribir la reacción correspondiente a la saponificación de dicho triglicérido como:



Por definición, son necesarios IS mg de KOH para saponificar 1 g de grasa, por lo que, según la estequiometría de la reacción, $(3 \times \text{PM}_{\text{KOH}})$ mg de la base reaccionarán con un mol del triglicérido. Así, puedo conocer su peso molecular mediante la expresión:

$$\text{PM}_{\text{TG}} = (3 \times 56,108 \times 1000) / \text{IS}$$

Considerando que la materia grasa está compuesta por una mezcla de distintos triglicéridos, este valor representa en realidad un peso molecular promedio de los triglicéridos componentes. Si se descuenta del mismo el peso del radical glicerilo, se puede aproximar un peso molecular medio de los ácidos grasos componentes presentes en la grasa.

Índice éster (IE)

Representa la *masa en mg de KOH necesaria para saponificar los glicéridos presentes en 1 g de grasa*. Podemos aproximarlos mediante la siguiente expresión:

$$IE = (IS - IA)$$

El IE permite obtener una mejor aproximación del peso molecular promedio de los triglicéridos de una grasa.

Índice de Reichert-Meissl (IRM) e índice de Polenske (IPo)

Ambos índices pueden determinarse conjuntamente y resultan útiles para diferenciar grasas ricas en ácidos láurico (C12), eicosanoico (C20) y docosanoico (C22) de otras ricas en ácidos palmítico (C16) y esteárico (C18).

La técnica se basa en una destilación por arrastre con vapor de agua y se fundamenta en el hecho de que los ácidos grasos volátiles son arrastrados por el vapor (C4 a C14), mientras que los no volátiles no lo son (C16 y superiores). A su vez, los ácidos grasos que resultaron arrastrados por el vapor de agua, pueden separarse de acuerdo a su solubilidad. C4 y C6 resultan solubles en agua fría, mientras que C8 a C12 y parte de C14 son insolubles en agua y solubles en alcohol.

IRM: volumen en mL de álcali 0,1 M necesario para neutralizar los ácidos grasos volátiles solubles en agua fría, presentes en 5 g de grasa.

IP: volumen en mL de álcali 0,1 M necesario para neutralizar los ácidos grasos volátiles insolubles en agua fría (solubles en alcohol), presentes en 5 g de grasa.

En la práctica, se saponifica una cantidad dada de la grasa con un exceso de KOH en glicerol (no se utiliza alcohol, ya que éste destilaría solubilizando todos los ácidos grasos volátiles). Los jabones obtenidos se acidifican con ácidos no destilables, como H_2SO_4 o H_3PO_4 , (para no interferir en la valoración posterior), y los ácidos obtenidos son arrastrados con vapor de agua. Se procede luego a fraccionar los ácidos arrastrados en agua y alcohol para una posterior valoración.

Índice de Kirschner (IK)

Sirve para diferenciar grasas de acuerdo a su contenido en ácido butírico. De la fracción de ácidos arrastrados por vapor de agua y solubles en agua fría (C4 y C6), se puede diferenciar el ácido butírico, obteniendo las sales de plata de ambos. El butirato de plata resulta soluble en agua, mientras que el caproato no lo es

Algunos valores orientativos de éstos índices, y que muestran la utilidad para diferenciar la manteca de otras grasas y aceites, se muestran en la siguiente tabla:



ÍNDICE	Manteca	Aceite de coco	Aceite de palmiste	Grasas y aceites ordinarios
IS	210-240	245-260	240-250	< 200
IRM	22-34	6-8	5-7	< 1
IP	2-4	14-18	10-12	< 1
IK	20-26	1-2	0,5-1	< 0,5

A continuación, se presentan índices que se relacionan con la estructura de los ácidos grasos componentes, en particular en lo referente a su grado de insaturación, lo que a su vez tiene importancia a la hora de evaluar la identidad, pureza y grado de frescura de una grasa.

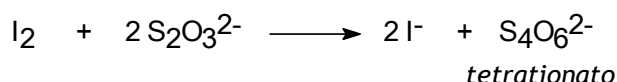
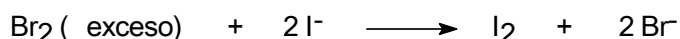
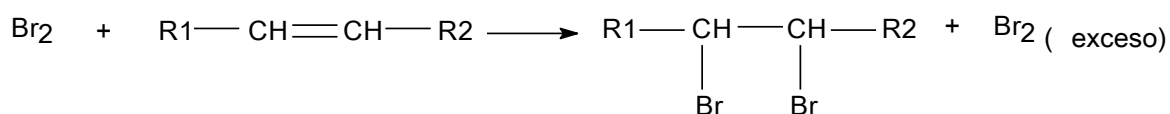
Índice de Yodo (II)

Se define como la *masa de yodo (atómico)*, en gramos, que se adiciona a las insaturaciones presentes en 100 g de materia grasa. A mayor II, mayor grado de insaturación de la grasa. Valores típicos de este índice son: ácido oleico: 90, ácido linoleico: 181 y ácido linolénico: 274. Este índice se ve afectado por la presencia de otras sustancias acompañantes insaturadas.

Si bien se habla de II, no es el I₂ el que se utiliza en el ensayo para determinarlo. Esto es debido a que las reacciones de adición de I₂ a dobles enlaces no son cuantitativas, siendo dependientes de la configuración de los dobles enlaces, solvente y otras condiciones experimentales, resultando así difíciles de reproducir. En su defecto se utilizan estrategias experimentales que hacen uso de Br₂, y de los monohalogenuros de yodo: ICl y IBr.

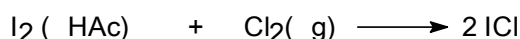
I. Método de Kaufmann

Utiliza un exceso medido de Br₂ en metanol para halogenar la grasa. El excedente de halógeno que no se adicionó a los dobles enlaces, se reduce frente a una solución de KI, y el I₂ resultante se retrovalora con una solución normalizada de Na₂S₂O₃.



II. Método de Wijs

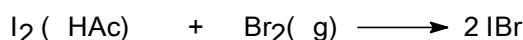
Utiliza solución de ICl en ácido acético glacial:



Se hace reaccionar la grasa con un exceso medido de ICl. El ICl que no se adicionó a los dobles enlaces, se reduce frente a una solución de I⁻, y el I₂ resultante se retrovalora con una solución normalizada de Na₂S₂O₃.

III. Método de Hanus

Emplea solución acética de IBr:



El procedimiento posterior es exactamente igual al descrito anteriormente para los otros dos métodos. En cualquier caso:

$$II = \frac{(n^\circ \text{ moles de } I_2 \text{ totales} - n^\circ \text{ moles de } I_2 \text{ en exceso}) \times 2 \times 127 \times 100}{m_{mtra}}$$

De acuerdo al II, los aceites pueden clasificarse como:

No secantes	< 100	oliva (84)
Semisecantes	100-140	girasol (132)
Secantes	> 140	linaza (186)

Si bien en aceites comestibles prácticamente no existen ácidos grasos insaturados conjugados, éstos pueden formarse por oxidación o durante reacciones de degradación térmica en frituras. En tales casos, se debe tener en cuenta que los métodos presentados para determinar el II no consideran dobles enlaces conjugados, por lo que es necesario aplicar otras técnicas, tales como:

Método de Rosemund

Utiliza Br₂ en medio de ácido acético, piridina y H₂SO₄, condiciones que permiten saturar la totalidad de insaturaciones presentes en la grasa.

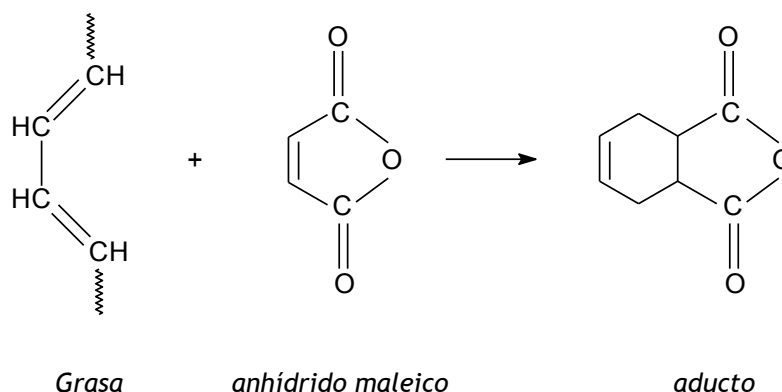
Método de Toms

Se determina gravimétricamente la masa de Br_{2(g)} que absorbe una pequeña cantidad de grasa dispuesta como una fina capa sobre una placa de vidrio.

Métodos de Wijs y Hanus modificados

Adiciona Hg₂Ac que cataliza la fijación del halógeno, logrando saturar el total de dobles enlaces presentes.

Reacción del tipo retro Diels-Adler:



Todas las grasas contienen hidroxilos provenientes de mono y diacilglicéridos, hidroxiacidos (ej. ricinoleico:12-hidroxi-9-cis-octadecenoico) y otros componentes de la fracción insaponificable, como esteroides, alcoholes superiores, vitamina A, etc. El contenido de hidroxilos puede estimarse mediante los siguientes índices:

Índice de acetilo (IAc)

Corresponde a la *masa en mg de KOH necesaria para neutralizar el ácido acético proveniente de la hidrólisis de 1 g de grasa, previamente acetilada.*

La determinación de este índice incluye dos etapas: 1) una masa dada de grasa se acetila mediante ácido acético o anhídrido acético y 2) el ácido acético incorporado por acetilación de la grasa se libera por hidrólisis en medio H_2SO_4 y se arrastra con vapor de agua para luego valorar el destilado. El arrastre conjunto de ácidos grasos volátiles representa una fuente de error.

Una variante para determinar este índice es mediante el IS de la grasa acetilada y sin acetilar.

Índice de hidroxilo (IH)

Corresponde a la *masa en mg de KOH necesaria para neutralizar el ácido acético que se combina por acetilación con 1 g de grasa.*

Para determinarlo, una masa de la muestra se acetila con una cantidad en exceso conocida de anhídrido acético en piridina. El anhídrido acético que no reaccionó se hidroliza y finalmente el hidrolizado se valora frente a una solución alcohólica de KOH con fenolftaleína como indicador. Se requiere de un blanco realizado bajo las mismas condiciones, pero sin la muestra.

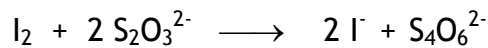
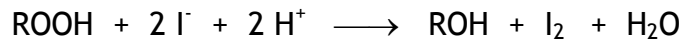
Este índice no distingue hidroxilos, es decir, reaccionan todos los disponibles en la muestra.

Índice de peróxidos (IPO)

Es una medida del O₂ absorbido por la grasa en la forma de -O-O- (peroxilo) y se define como la masa de O₂ activo contenida en 1 Kg de grasa.

Método de Wheeler

Se hace reaccionar la grasa en cloroformo en medio de ácido acético con KI. El I₂ formado se valora luego con una solución normalizada de Na₂S₂O₃.



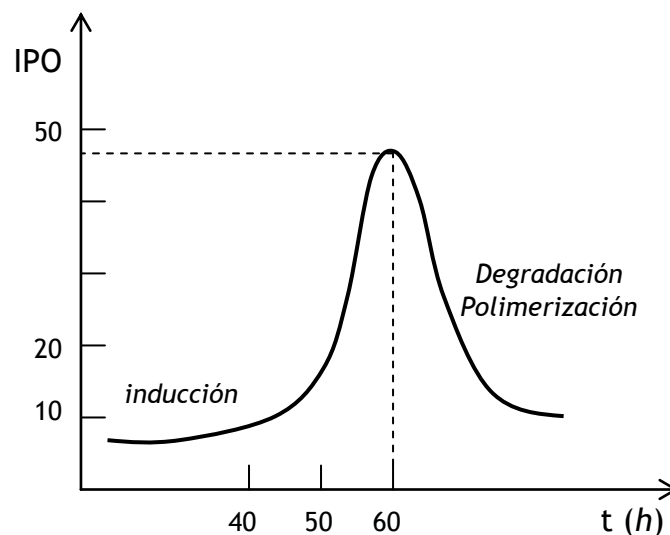
Valores orientativos para este índice, a excepción del aceite de oliva, son:

IPO < 6: calidad buena

IPO > 10: índice de alteración oxidativa

Determinación de la oxidabilidad

Es un ensayo que sirve para evaluar la estabilidad o vida útil de un aceite o grasa bajo determinadas condiciones. Se induce artificialmente una alteración acelerada de la materia grasa, y a T constante se va determinando el IPO a distintos tiempos. Se obtienen gráficos como el siguiente:



Con los resultados de este ensayo puede estimarse el tiempo de vida media de una grasa, así:

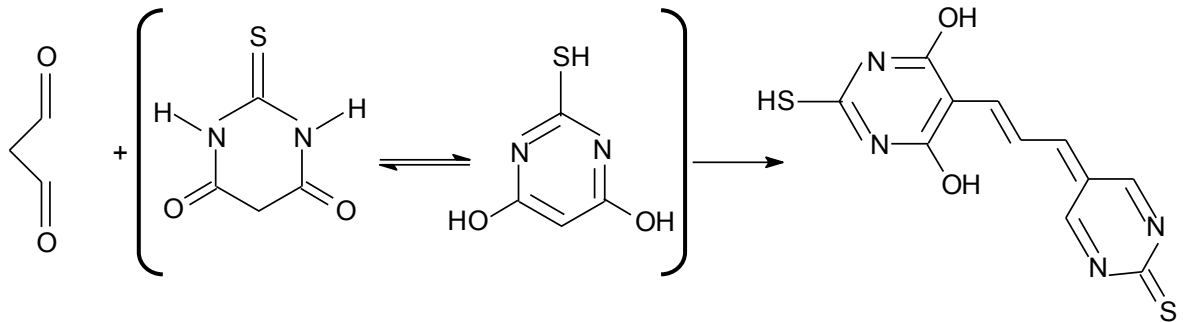
IPO a las 48 hs a 60 °C :

8 - 12
20 - 24
> 24

Estable
Media (3 ó 4 meses a T ambiente)
Poco estable

Índice del ácido 2-tiobarbitúrico (TBA)

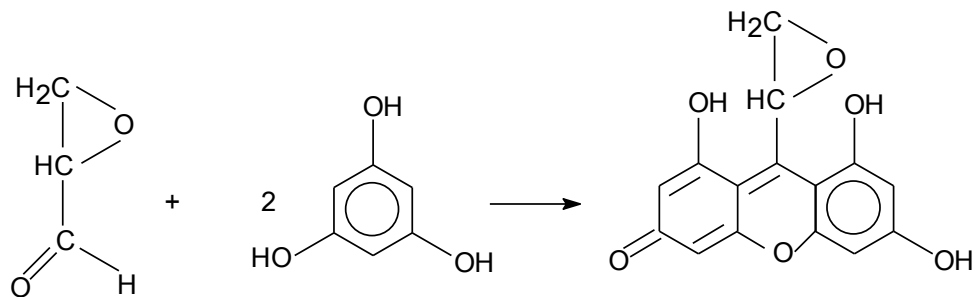
Sirve para determinar el grado de formación de compuestos carbonílicos derivados de la degradación oxidativa de los lípidos. A continuación se muestra la reacción del malonaldehído con TBA, la que genera un compuesto de condensación coloreado que absorbe a 530 nm.



El índice TBA se define como el incremento de la A_{530} debido a la reacción del equivalente de 1 mg de muestra por mL de volumen con TBA. Permite la determinación directa, sin necesidad de aislar previamente los productos de oxidación secundaria. Es aplicable a grasas y aceites vegetales y animales, ácidos grasos y ésteres, no así a fosfolípidos o muestras que contengan carbohidratos o proteínas, en las que es necesario la separación previa de la fracción lipídica.

Ensayo de Kreis

Está basado en la producción de color rojo debido a la reacción extremadamente sensible entre la floroglucina y un compuesto presente en las grasas o aceites rancios: el aldehído epidrínico (derivado de la oxidación del ácido linoleico)



Se trata de un ensayo semicuantitativo, en el que se analizan los resultados obtenidos con la muestra sin diluir y en dos diluciones de la misma con vaselina líquida, 1:10 y 1:20, respectivamente:

1. No se obtiene color: indica que no hay rancidez.
2. Positivo en muestra sin diluir y negativa en las dos diluciones: si bien no hay rancidez suficiente como para producir cambios en el color y sabor, puede preverse que éstos ocurrirán en breve.
3. Positivo en muestra sin diluir y en dilución 1:10, negativa en dilución 1:20: rancidez incipiente, acompañada de cambios perceptibles en el olor y sabor.
4. Positivo en dilución 1:20: rancidez definida.

Índice de refracción

Resulta útil para la identificación de grasas y aceites. Debe determinarse a una T constante con la muestra líquida.

Otros ensayos de grasas y aceites incluyen determinaciones de impurezas tales como sustancias que han sido coextraídas junto con los triglicéridos en el proceso: sustancias no glicerínicas, insaponificables como alcoholes alifáticos de alto peso molecular, esteroides, pigmentos e hidrocarburos, así como aquellas derivadas del refinamiento, tales como derivados de ácidos grasos, ácidos grasos libres, jabones, agua, etc.

Humedad

Pueden utilizarse métodos por secado (estufa de vacío, convección forzada, baño de arena, etc.) o por destilación (Fischer).

Cenizas

Suelen ser muy bajas, salvo contaminación con sustancias minerales o agregados intencionales.

Metales

Se encuentran preferentemente en grasas hidrogenadas o como contaminantes a partir de los envases. Se analizan a partir de las cenizas obtenidas a no más de 475 °C.

Hidrocarburos derivados del petróleo o aceite mineral

Contaminantes del proceso, tanques, equipamiento o disolvente empleado (hexano).

Identificación de los diferentes aceites y grasas

Para identificar en forma específica diferentes lípidos, debe procederse a la separación de sus ácidos grasos. Esto se logra mediante cromatografía gas-líquido, la que consigue separar (y cuantificar) los ácidos grasos constituyentes, transformados previamente en sus respectivos ésteres metílicos volátiles. De no disponerse de cromatógrafo, pueden identificarse algunos aceites por las siguientes reacciones específicas de reconocimiento:

Índice Bellier modificado

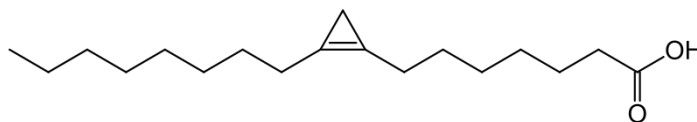
Aplicable a grasas que presenten ácidos grasos de alto peso molecular saturados (C20 - C24). Se hacen precipitar jabones (sales de K) de éstos ácidos a alta temperatura en medio alcohólico ácido.

Se define como la temperatura a la cual comienzan a precipitar los jabones de los ácidos grasos expresado en °C. Tradicionalmente, este índice ha sido usado para detectar, en forma cualitativa, la genuinidad de diversos aceites vegetales, en especial el aceite de maní. Además, ha servido para evidenciar adulteraciones o

contaminaciones de este último aceite en aceites de otras especies como oliva, girasol, soja, cártamo, maíz, etc.

Reconocimiento de aceite de algodón (Ensayo de Halpen-Gastaldi)

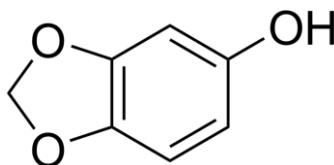
En un baño, saturado de sal, se calienta durante 1 hora una mezcla en partes iguales del aceite y una solución de azufre en S_2C al 1%, más 2 gotas de piridina. El color rojo se debe a un componente de su insaponificable que se destruye a más de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y por hidrogenación. Se fundamenta en la reacción de ácidos grasos con ciclos propénicos, como por ej. estercúlico y malválico, presentes en el aceite de algodón.



Ácido malválico

Reconocimiento de aceite de sésamo (Ensayo de Villavecchia y Fabris)

5 mL del aceite se agitan con 3 gotas de solución alcohólica reciente de furfural incoloro al 2%, en medio HCl conc. Aparece en la capa ácida un color rojo carmesí, debido al sesamol, componente característico termolábil presente en el aceite de sésamo.



Reconocimiento de aceite de oliva (test de Kreis)

Un alambre de cobre se sumerge en un tubo que contiene 10 mL de aceite y 10 mL de HNO_3 al 25%. Después de 24 horas a $15 - 18\text{ }^\circ\text{C}$ aparece una masa sólida por transformación del ácido oleico en su isómero trans (ácido elaídico), sólido, lo que es catalizado por los vapores nitrosos.

Reacción del araquidato de potasio de Blarez

1,5 mL de aceite y 15 mL de solución alcohólica de KOH al 3% se colocan en un matraz con refrigerante. Se calienta al baño hirviente hasta saponificación total (unos 20') y se deja reposar 24 horas en agua de 12 a $15\text{ }^\circ\text{C}$. Si hay aceite de maní, aparece un precipitado sólido, coposo, blanco y cristalino; si éste es de consistencia mucilaginosa, indica la presencia de aceite de nabo.

Reconocimiento de aceites de pescado y de animales marinos

Se colocan unos 6 g de muestra en un tubo con 12 mL de una mezcla 1:1 de cloroformo: etanol. Se agrega Br_2 , gota a gota, hasta ligero exceso, en un baño de agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 15' se coloca el tubo en agua hirviente. La solución

permanece límpida en presencia de aceites vegetales, mientras que se enturbia, debido a la formación de bromuros insolubles, si hay aceite de pescado.

Investigación de aceite mineral

Se saponifica 1 mL del aceite con 1 mL de solución acuosa de KOH (3 + 2) y 25 mL de alcohol, con refrigerante de aire y frecuente agitación (unos 5'). Al agregar 25 mL de agua, el líquido se enturbia en forma manifiesta si hay más de 0,5% de aceite mineral (debido a que éstos están formados por una mezcla de hidrocarburos de C15 a C40, insaponificables).

1. Se colocan a reflujo 4,12 g de un aceite vegetal con 50,00 mL de KOH de concentración conveniente. Luego del proceso de saponificación, se agregan unas gotas de fenolftaleína y el exceso de álcali se valora frente a HCl 0,4980 M, consumiéndose 28,5 mL del mismo para llegar al punto final. Paralelamente, se realiza un ensayo en blanco utilizando 50,00 mL de la misma solución de KOH anterior, en cuya valoración se consumieron 48,7 mL del HCl estandarizado. Calcule el IS del aceite. Según este valor, ¿ puede considerarse a la muestra como aceite de uva de acuerdo al CAA?
2. Determine el índice de acidez máximo respectivo que sería de esperar para los aceites de oliva: extra virgen, virgen, virgen corriente, refinado y sin otro calificativo, según lo estipulado por el CAA.
3. a) El IS de una manteca resultó 228. Utilizando este valor, aproxime el peso molecular medio de los triglicéridos componentes y el peso molecular medio de los ácidos grasos presentes. ¿Al peso molecular de qué ácido graso se aproxima?
b) Si la acidez de la manteca resultó de 2 milimoles de ácido butírico/100 g. Calcule el índice éster y utilice este valor para aproximar nuevamente el peso molecular medio de los triglicéridos componentes.
¿Cuál de los dos valores de peso molecular medio de triglicéridos es más exacto y por qué? Explique.
4. Explique qué ocurriría con el valor de los índices: IS, IA e II a lo largo del tiempo en la medida que una grasa sufre: a) lipólisis y b) peroxidación.
5. Obtenga mediante ecuaciones químicas y cálculos, el II teórico de a) los ácidos grasos: oleico, linoleico, linolénico y araquidónico, b) una grasa compuesta por 25 % de ácido palmítico, 20 % de linoleico, 50 % de oleico y 5 % de colesterol ($C_{27}H_{46}O$).
6. Se pesan 15,33 g de un “aceite de oliva” y se lo hace reaccionar con 50,00 mL de una solución de Br_2 0,5013 M. Una vez completada la reacción de adición a los dobles enlaces, el Br_2 excedente se lo hace reaccionar con cantidad suficiente de IK. El I_2 obtenido en esta última reacción se retrovalora con solución patrón de $Na_2S_2O_3$ 0,8217 M, consumiéndose en el punto final 3,05 mL de la misma. Prediga, en base al II calculado, si el aceite puede realmente considerarse de oliva.
7. Investigue el mecanismo de formación de los productos de oxidación secundaria de lípidos: aldehído malónico y anhídrido epidrínico.
8. ¿Qué resultado esperaría obtener al determinar el índice de Bellier modificado en un aceite de maní adulterado con aceite de soja? Explique.
9. Derive expresiones que le permitan calcular el índice de acetilo y el índice de hidroxilo, en función de datos experimentales. ¿Cuál es la diferencia fundamental entre ambos índices?

APÉNDICE

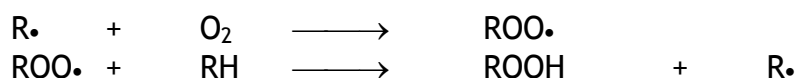
I. FORMACIÓN DE HIDROPERÓXIDOS (OXIDACIÓN)

El proceso de enranciamiento de grasas y aceites, comprende una primera fase de oxidación, en la cual se forman hidroperóxidos. Esta oxidación se produce, aún a T ambiente, debido principalmente a las insaturaciones presentes en los ácidos grasos componentes de los triglicéridos, e incluye tres etapas: 1) Iniciación, en la que se forma un radical libre; 2) Propagación, durante la que se forma el hidroperóxido y 3) Terminación, en la que las especies radicalarias son neutralizadas.

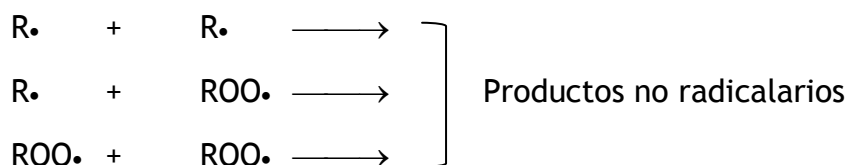
INICIACIÓN



PROPAGACIÓN



TERMINACIÓN



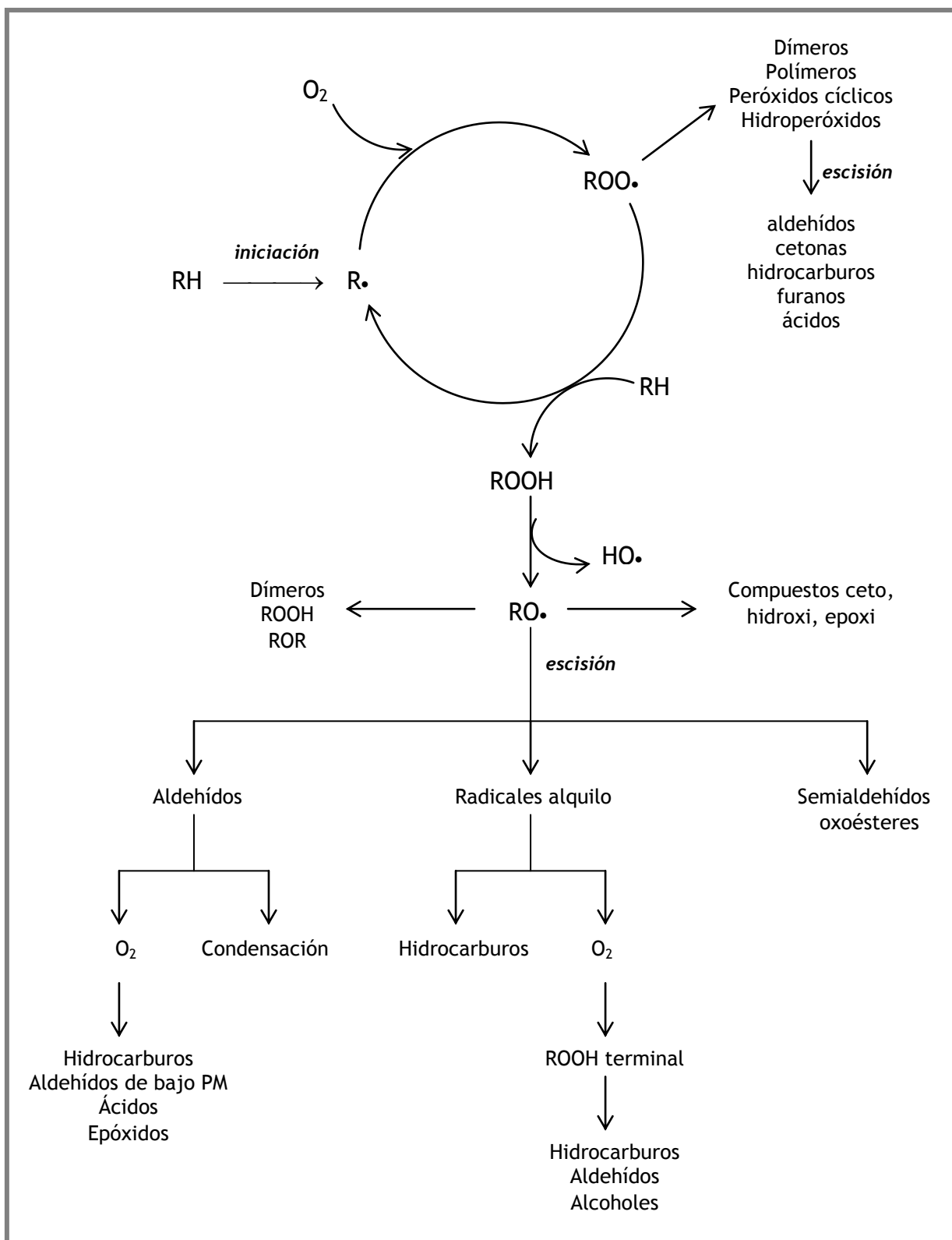
(RH: ácido graso)

Durante esta primera fase del enranciamiento, los hidroperóxidos formados no modifican las propiedades organolépticas de las grasas y aceites. La segunda fase del enranciamiento comprende la degradación de los hidroperóxidos formados previamente, dando lugar a una serie de productos de descomposición, responsables de los cambios organolépticos asociados a este tipo de deterioro de las materias grasas.

II. DEGRADACIÓN DE LOS HIDROPERÓXIDOS

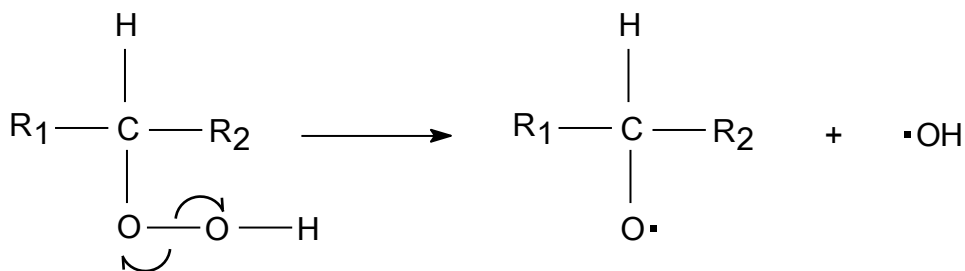
La degradación de los hidroperóxidos se produce por etapas, dando lugar a numerosos productos de descomposición. Cada hidroperóxido origina una serie de compuestos de degradación iniciales característicos, los que dependen de la posición del grupo hidropéroxilo (– OOH) en la molécula. A su vez, éstos productos iniciales pueden sufrir oxidaciones o descomposiciones posteriores, dando lugar a nuevos productos y radicales libres.

En el siguiente esquema se sintetizan las principales etapas involucradas en ambas fases del enranciamiento:

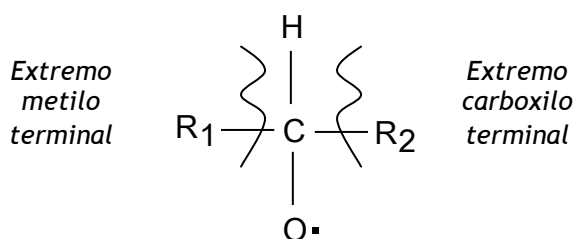


Los ROOH comienzan a descomponerse en cuanto se forman. Al principio de la autooxidación, la formación supera a la descomposición, aunque luego esa situación se invierte. Podemos distinguir las siguientes etapas:

1) Escisión del enlace peroxilo (RO–OH), dando un radical alcoxilo (RO•) y otro hidroxilo (HO•).

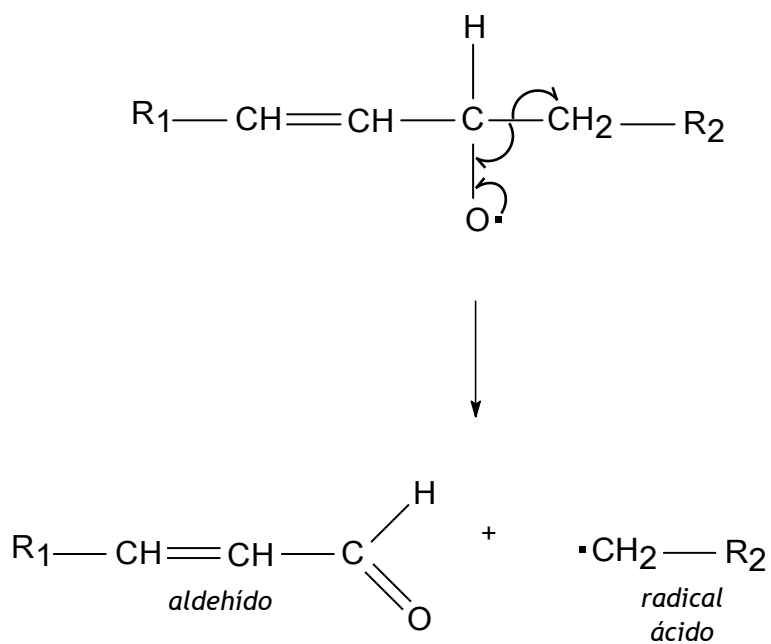


2) Ruptura homolítica de enlaces C–C a uno y otro lado del alcoxilo.

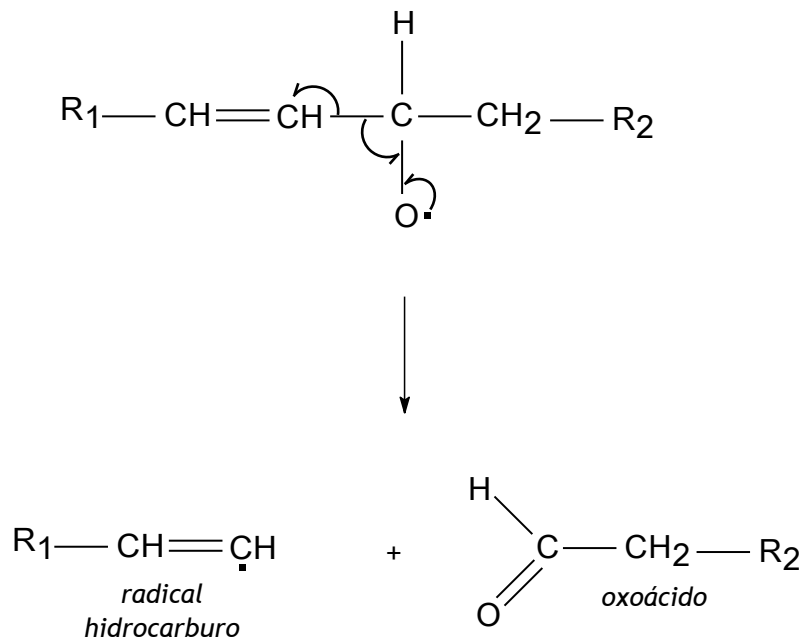


Así, el radical alcoxilo puede generar diferentes productos, de acuerdo al enlace escindido a un lado y otro del C que soporta el oxígeno.

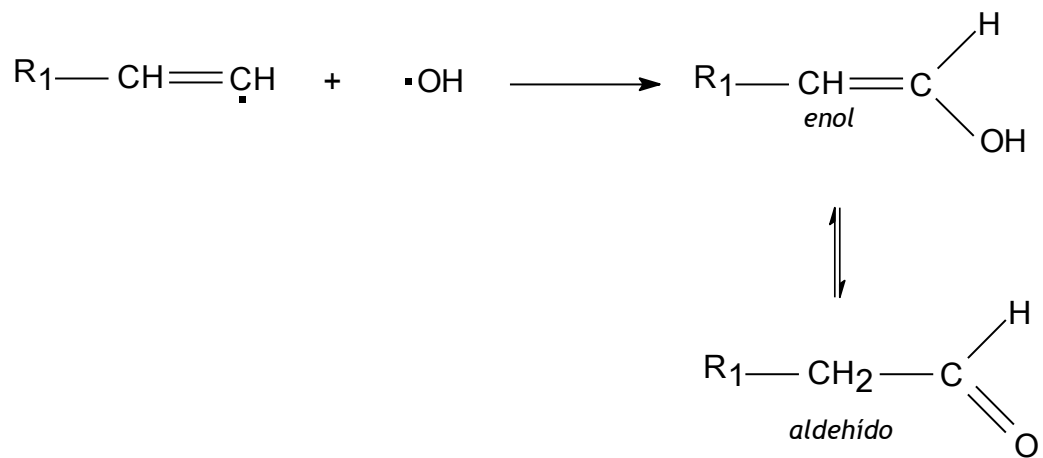
Si la ruptura del enlace corresponde al extremo carboxilo terminal, se obtienen un aldehído y un radical ácido:



Si en cambio la ruptura del enlace corresponde al extremo metilo terminal, se obtienen un radical hidrocarburo y un oxoácido:



Los radicales resultantes de estas escisiones pueden reaccionar con otros radicales libres, generando nuevos productos. De esta manera, por ejemplo, si el radical hidrocarburo reacciona con un radical $\bullet\text{OH}$, se formarán dos productos, dada la posibilidad de un equilibrio ceto-enólico:



Valores típicos de algunas determinaciones de aceites y grasas comestibles

Aceite de:	Peso específico 15 °C	Indice Refracc. 20 °C	II	IS	Insapon. máx.
Algodón	0,915-0,930	1,471 -1,4742	101-117	189-198	1,6%
Arroz	0,918-0,928	1,4698-1,4742	84-118	180-196	5,0%.
Avellana	0,914-0,924	1,4679-1,4698	83-91	183-197	1,5%.
Cáñamo	0,924-0,933	1,4766-1,4818	140-166	490-195	1,3%
Cártamo	0,916-0,928	1,4742-1,4770	126-150	185-197	1,5%
Girasol	0,920-0,927	1,4736-1,4762	120-140	186-194	1,5%
Maíz	0,920-0,928	1,4742-1,4760	111-131	187-198	2,5%
Maní	0,910-0,925	1,4679-1,4717	83-103	185-197	1,0%
Oliva	0,913-0,920	1,4679-1,4705	78- 90	187-196	1,5%
Pepa uva	0,910-0,934	1,4729-1,4778	93-146	180-146	1,6%
Raps	0,911-0,918	1,4729-1,4754	90-112	170-190	1,5%
Sésamo	0,920-0,926	1,4723-1,4760	103-116	188-195	1,8%
Soya	0,920-0,930	1,4742-1,4766	119-138	186-195	1,59%
Tomate	0,918-0,922	1,4710-1,4729	118-125	183-198	2,6%
Trigo	0,924-0,929	1,4760-1,4851	115-126	180-190	5,0%

Grasa de:	Punto de Fusión (°C)	Indice Refracc. 40 °C	II	IS	Insapon. máx.
Cacao	30-35	1,4531-1,4580	32-42	188-202	0,8%
Coco	23-28	1,4474-1,4502	7-13	246-268	0,5%
Coco Paraguay	18-26	1,4524-1,4552	26-32	230-242	0,7%
Babazú	22-26	1,449	12-16	247-253	0,7%
Palma, Sem.	24-30	1,4492-1,4517	13-22	243-255	0,8%
Palma, Frut	27-43	1,4531-1,4580	44-58	195-206	0,8%
1 ^{er} .jugo	32-35	1,4573-1,4613	50-57	195-200	----
Grasa animal	40-45	1,456 -1,459	33-50	190-200	0,3%
Manteca cerdo	30-40	1,4583-1,4610	48-70	192-203	0,4%
Mantequilla	28-37	1,4524-1,4556	26-46	219-233	0,5%