

III. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES Y ESTABILIDAD DE LOS ÁCIDOS GRASOS.

1- INTRODUCCIÓN.

(Fennema, 1993)

Los lípidos son un amplio grupo de compuestos formados por diversos componentes, tanto sencillos como complejos y que carecen por sí mismos de unidad estructural.

Su principal característica analítica se fundamenta en su carácter hidrofóbico, esto es, en su escasa solubilidad en agua y en su solubilidad en disolventes orgánicos.

Los lípidos son los principales componentes del tejido adiposo y junto con las proteínas y los hidratos de carbono constituyen el grueso de los componentes estructurales de las células vivientes.

Las principales fuentes de lípidos de origen animal proceden del tejido graso de animales de granja, destacando principalmente los sebos de cerdo, buey, carnero y cabra. En lo concerniente a las fuentes de origen vegetal destacan las semillas de soja, algodón, girasol, cacahuete y frutos oleaginosos como la palma, coco o la oliva.

2- NOMENCLATURA Y CLASIFICACIÓN.

Destacan dos grandes grupos:

- Acilgliceroles
- Ácidos grasos

2.1- ACILGLICEROLES.

(Fennema, 1993)

Los acilglicerolos o grasas neutras son mono, di o triésteres del glicerol con ácidos grasos y se denominan respectivamente monoacilglicerolos, diacilglicerolos y triacilglicerolos.

Estos compuestos, dependiendo de la posición que ocupen los ácidos grasos en su estructura, presentarán una u otra isomería, pudiéndose formar tres formas isoméricas distintas, según el radical ácido ocupe la posición central de la molécula (conformación β), la posición extrema superior (conformación α) o la posición extrema inferior (conformación α').

(Bailey, 1961)

2.1.1-Mono y diacilglicerolos.

(Bailey, 1961)

Los mono y diacilglicerolos contienen respectivamente uno y dos radicales de ácidos grasos respectivamente y por consiguiente tienen grupos hidroxilos libres. Estos compuestos sólo se encuentran en la naturaleza en cantidades apreciables en las grasas que han sido parcialmente hidrolizadas, pero se pueden sintetizar fácilmente y tienen importantes aplicaciones industriales. Bajo condiciones favorables los radicales ácidos tienden a migrar hacia los extremos de la molécula, por esta razón los productos manufacturados aparentemente sólo contienen α -monoacilglicerolos y α - α' diacilglicerolos.

2.1.2-Triacilglicerol.

(Bailey, 1961)

Desde el punto de vista estructural, un triacilglicerol puede formarse por la condensación de una molécula de glicerol con tres ácidos grasos para obtener tres moléculas de agua y una de triacilglicerol.

En la figura 3.1 se observa la típica reacción de formación de triacilglicerol a partir de tres moléculas de ácidos grasos y una molécula de glicerol.

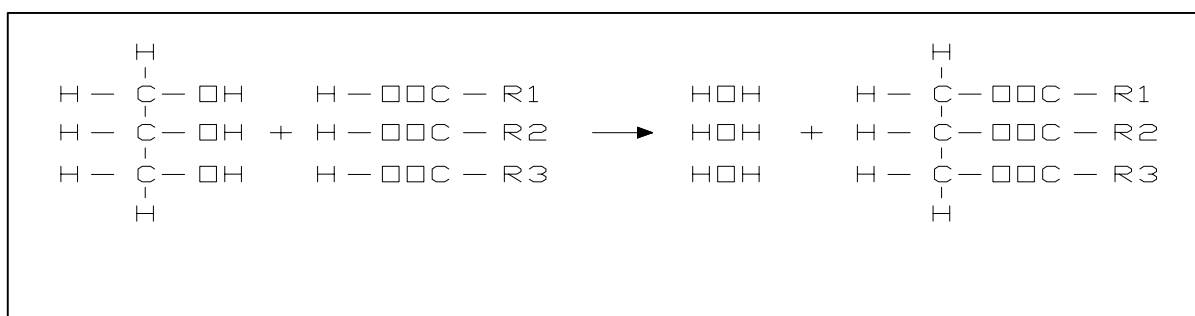


FIGURA 3.1. Formación de una molécula de acilglicerol

Si los tres ácidos grasos de la molécula de triacilglicerol son idénticos se obtiene un triacilglicerol simple, mientras que si los ácidos grasos se diferencian unos de otros se obtendrá un triacilglicerol mixto. En la naturaleza las grasas generalmente son glicéridos mixtos, siendo los simples una excepción. Esto se debe a la gran variedad de ácidos grasos presentes en grasas y aceites.

La distribución de los ácidos grasos en los triacilglicerol fue estudiada por *Hilditch et al.* Estos autores desarrollan la *regla de distribución uniforme*, según la cual cada uno de los ácidos grasos tienden a repartirse tan uniformemente como sea posible entre las moléculas de glicerol. En consecuencia si el ácido graso estudiado está presente en pequeñas

cantidades tiende a aparecer individualmente en los acilgliceroles; si el ácido graso se encuentra presente en más de una tercera parte del total, éste aparece generalmente en casi la totalidad de las moléculas de los acilgliceroles mientras que si el ácido graso está presente por encima de dos tercios del total se podrán formar acilgliceroles simples. Si un triglicérido natural contiene un ácido graso que difiere de los otros dos, este ácido ocupa generalmente la posición interior o β de la molécula.

2.2- ÁCIDOS GRASOS.

(Fennema 1993)

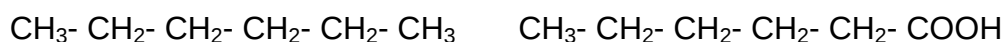
El término ácido graso se refiere a todo ácido alifático monocarboxílico que pueda ser liberado mediante hidrólisis de cualquier producto natural que lo contenga, generalmente acilgliceroles.

Los ácidos grasos se pueden clasificar de acuerdo con la longitud de cadena carbonatada, el número, posición y configuración de los dobles enlaces así como por la existencia adicional de otros grupos funcionales.

NOMENCLATURA

Se pueden denominar los ácidos grasos de cinco formas diferentes:

1. Con el mismo prefijo que los hidrocarburos cuyo número de carbonos sea el mismo, por ejemplo CH_3 por COOH , reemplazando la terminación –o por –oico; así:

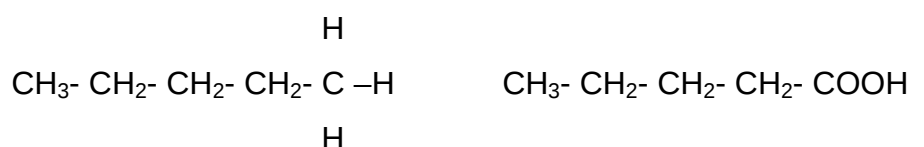


Hexano

Ácido hexanoico

Si aparece más de un grupo ácido se añadirán los prefijos di, tri, tetra..., indicando la posición de los mismos.

2. En función del grupo carboxilo que sustituye al hidrógeno del hidrocarburo correspondiente, utilizando el sufijo ácido carboxílico.



Pentano

Ácido 1 pentano-carboxílico

3. Mediante los nombres “triviales”, como butírico, esteárico...
4. Mediante números separados por dos puntos que expresan el número de átomos de carbono y el número de dobles enlaces (ejemplo 4:0, 18:1)
5. Utilizando abreviaturas. Se usa para denominar a los acilgliceroles, así el ácido palmítico sería P, el linoleico L...

En el caso de los ácidos grasos insaturados se utilizan las mismas normas, salvo las diferencias que se detallan a continuación:

- La terminación –anoico se reemplazará por –enoico para indicar la insaturación. Los prefijos di, tri... representan el número de enlaces que existen. La posición de los mismos se indica anteponiendo al nombre del ácido la posición que presenta el primer carbono en contacto con el doble enlace.

- La contribución geométrica del doble enlace se designa con dos prefijos:
 - Cis. Si los grupos alquil están en el mismo lado de la molécula.
 - Trans. Los grupos alquil están en distinto lado de la molécula.

La siguiente figura muestra la estructura básica de cada una de las isomerías.

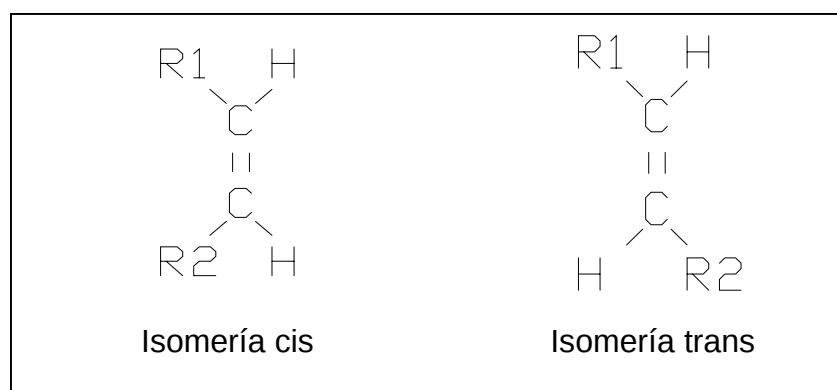
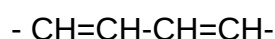


FIGURA 3.2. Isomería Cis-Trans

En la naturaleza abunda la configuración cis pese a que la trans es termodinámicamente más favorable.

- Dos dobles enlaces se definen como conjugados cuando entre los carbonos adyacentes a los mismos se encuentran unidos por un doble enlace, esto es,



- En casos en los que los cuatro grupos unidos al doble enlace sean diferentes se deben asignar prioridades a cada átomo unido a cada carbono generalmente utilizando el sistema de nomenclatura R/S.

2.2.1-Ácidos grasos saturados.

Los ácidos grasos saturados se caracterizan por la ausencia de dobles enlaces en su estructura. Los ácidos grasos saturados con esqueleto carbonado lineal y número par de átomos de carbono son los que predominan en grasas y aceites.

A una temperatura dada, la presión de vapor de los ácidos grasos disminuye gradualmente al aumentar la longitud de la cadena. La diferencia de punto de ebullición entre dos miembros consecutivos de la serie generalmente es suficiente para permitir la separación de mezclas por medio de destilación fraccionada. (Bailey,1961)

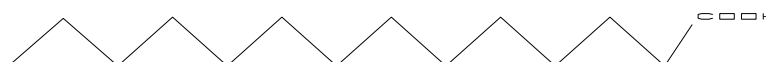
Entre los ácidos grasos saturados destacan el ácido mirístico, el palmítico y el esteárico.

En subsiguientes apartados se detallan propiedades físico-químicas de este grupo de compuestos con más detalle.

Entre otros ácidos grasos saturados destacan el ácido mirístico, el palmítico y el esteárico.

- **Ácido mirístico o Tetradecanoico:**

Estructura y formulación:



Fórmula molecular: $C_{14}H_{28}O_2$

Fórmula química: $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$

Abreviatura: 14:0

Símbolo: M

El ácido mirístico es un componente menor de muchos aceites de semillas y de grasas animales. Sin embargo presenta porcentajes de hasta un ocho a un doce por ciento en grasas de leche y de un quince a un treinta por ciento en los aceites de coco y palmiste. Es el principal componente de las grasas de semillas de la familia de las Miristicáceas (mantecas de nuez moscada...) en las que pueden alcanzar concentraciones de hasta el setenta e incluso el ochenta por ciento. (Bailey,1961)

- **Ácido palmítico o Hexadecanoico:**

Estructura y formulación:



Fórmula molecular: $C_{16}H_{32}O_2$

Fórmula química: $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$

Abreviatura: 16:0

Símbolo: P

El ácido palmítico es el ácido graso saturado más ampliamente distribuido. Se encuentra prácticamente en todas las grasas vegetales y animales en cantidades de cómo mínimo el seis u ocho por ciento. Es el principal constituyente de la manteca de cerdo, sebo, aceite de palma, manteca de cacao y otras mantecas vegetales. (Bailey,1961)

- **Ácido esteárico u octadecanoico:**

Estructura y formulación:



Fórmula molecular: $C_{18}H_{36}O_2$

Fórmula química: $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$

Abreviatura: 18:0

Símbolo: E

El ácido esteárico también se halla ampliamente distribuido, estando contenido en multitud de aceites vegetales en unas concentraciones en torno al uno a tres por ciento y en manteca de cerdo, sebos y manteca de cacao en porcentajes más altos. (Bailey,1961)

2.2.2-Ácidos grasos insaturados.

(Belitz y Grosch, 1988)

Los ácidos grasos insaturados son aquellos que contienen dobles enlaces en su cadena carbonada. El grado de insaturación depende del número de dobles enlaces presentes. Los ácidos grasos que predominan en los lípidos contienen uno, dos o tres grupos alilo en el resto acilo. Generalmente presentan configuración cis.

Se tienen tres familias: ω_3 , ω_6 , ω_9 al indicar la posición del doble enlace a partir de la posición del grupo metilo terminal. Entre los ácidos grasos ω_9 destaca el ácido oleico, entre los ω_6 el ácido linoleico y el araquidónico y entre los ω_3 destaca el ácido α -linolénico.

2.2.2.1- Ácidos grasos insaturados con un solo doble enlace.

Destacan, entre otros, el ácido oleico.

- **Ácido oleico ó 9-octodecanoico:**

Estructura y formulación:



Fórmula molecular: $C_{18}H_{34}O_2$

Fórmula química: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

Abreviatura: 18:1 (9)

Símbolo: O

El ácido oleico es el ácido graso más ampliamente distribuido; prácticamente se puede encontrar en todos los aceites y grasas en mayor o menor proporción. Es el principal componente de la mayor parte de los aceites vegetales líquidos, llegando a alcanzar el veinte por ciento o más del total de los ácidos grasos y en muchos aceites importantes, incluyendo los de oliva, palma, cacahuete, sésamo, maíz y girasol, es el ácido graso más importante. En las grasas de leche, manteca de cerdo y sebos es también el principal ácido. (Bailey,1961)

2.2.2.2- Ácidos grasos con dos dobles enlaces.

Destaca entre los ácidos grasos con dos enlaces el ácido linoleico.

- **Ácido linoleico o 9,12-Octadecadienoico:**

Estructura y formulación:



Fórmula molecular: $C_{18}H_{32}O_2$

Fórmula química: $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

Abreviatura: 18:2 (9,12)

Símbolo: L

El ácido linoleico está invariablemente asociado al ácido oleico en los aceites vegetales, encontrándose subordinado a éste en aceites poco saturados; sin embargo, en aquellos aceites que presentan un mayor grado de saturación tales como pueden ser aceites de linaza, soja... hay más ácido linoleico que oleico. (Bailey,1961)

Se supone, de modo general, que el ácido linoleico presenta una conformación cis-cis por ser la más abundante en la naturaleza. (Bailey,1961)

3- PROPIEDADES FÍSICAS

(Bailey,1961)

Las propiedades físicas de las grasas tienen una gran importancia práctica. Muchas de las aplicaciones técnicas de éstas y en algunos casos sus usos como productos comestibles, dependen de la untuosidad, actividad de superficie y otras propiedades físicas peculiares de los ácidos grasos y sus ésteres.

En los últimos años los métodos físicos de ensayo han ido reemplazando progresivamente a los químicos, más laboriosos y menos adecuados. Los métodos físicos de ensayo sirven como poderosas herramientas para poder alcanzar información no alcanzable por métodos puramente químicos.

Veremos a continuación parte de las propiedades físicas que presentan ácidos grasos y sus ésteres, destacando:

- Untuosidad y viscosidad
- Tensión superficial e interfacial
- Densidad y expansibilidad
- Puntos de fusión
- Propiedades térmicas
- Puntos de humo, inflamación y de combustión
- Solubilidad mutua de las grasas y de los ácidos grasos en el agua
- Propiedades ópticas
- Propiedades eléctricas

3.1- UNTUOSIDAD Y VISCOSIDAD.

(Bailey, 1961)

La untuosidad o capacidad para formar películas lubricantes es una de las características más notables de los aceites y grasas. Aunque los aceites grasos han sido substituidos en la lubricación de maquinaria por los derivados del petróleo, hay todavía numerosas aplicaciones de aquellos en los que la función primaria es la lubricación y aún en algunos productos comestibles es importante su acción lubricante.

Los aceites deben su relativamente alta viscosidad a la estructura en largas cadenas de sus moléculas de glicéridos. Por esta razón los aceites polimerizados presentan una mayor viscosidad que los aceites que no lo están. En general la viscosidad de los aceites disminuye con un aumento de su grado de insaturación, presentando una menor viscosidad que los aceites que contienen a sus equivalentes saturados. La siguiente tabla muestra la viscosidad de algunos ácidos grasos a distintas temperaturas.

TABLA 3.1. Viscosidad de los ácidos grasos puros, expresada en Centipoises según los estudios de *Huntten y Mass*. (Fuente: Bailey 1961)

T (°C)	Á.Oleico	Á. Palmítico	Á.Esteárico
20,00	38,8	-	-
25,00	27,64	-	-
30,00	23,01	-	-
35,00	19,46	-	-
45,00	14,08	-	-
60,00	9,41	-	-
74,00	-	7,17	-
90,00	4,85	-	-
91,30	-	4,8	-
100,70	-	-	4,56
111,40	-	3,28	-
115,90	-	-	3,43
127,50	-	2,94	-
130,30	-	-	2,67
144,00	-	1,94	-

3.2- Tensión Superficial e Interfacial.

(Bailey, 1961)

Las tensiones superficiales de los ácidos grasos saturados han sido determinadas por *Hunten* y *Mass* desde el ácido butírico hasta el ácido esteárico dentro de un moderado margen de temperaturas. Determinan que la tensión superficial aumenta al crecer la longitud de la cadena del ácido y que la tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura.

Los acilgliceroles neutros tienen poca actividad de superficie y en general se adhieren menos a los adsorbentes sólidos que los componentes no glicéridos de las grasas y aceites naturales. Esto resulta ventajoso en el blanqueo por adsorción y en los métodos de concentración de carotenoides, tocofenoles, fosfatidos, esteroides... a partir de los aceites. Sin embargo, se ha demostrado que las diferencias en las actividades superficiales de los glicéridos, los ésteres metílicos y los ácidos grasos permiten separar cromatográficamente una mezcla de estos productos.

3.3- Densidad y Expansibilidad.

(Bailey, 1961)

La densidad en el estado líquido de los ácidos grasos y acilgliceroles aumenta al disminuir su peso molecular y al aumentar su grado de insaturación. *Lund* desarrolló la siguiente expresión para calcular la densidad a quince grados centígrados de los aceites líquidos:

$$\text{Densidad} = 0.8475 + 0.0030 (\text{índice de saponificación}) + 0.00014 (\text{índice de yodo})$$

Las temperaturas a las que se calientan aceites y ácidos grasos en procesos en procesos de refinación o destilación varían desde unos sesenta y cinco hasta doscientos sesenta grados centígrados. La densidad varía linealmente con la temperatura, disminuyendo aproximadamente del orden de seis diezmilésimas para un aumento de un grado centígrado. A temperaturas más bajas la variación es aún mayor. La siguiente tabla muestra los valores de densidad y su variación con la temperatura para algunos ácidos grasos puros.

TABLA 3.2. Valores de la densidad y su variación con la temperatura para los ácidos grasos puros en estado líquido. (Fuente: Bailey 1961)

Compuesto	Densidad (Kg/L)	Temperatura (°C)	Cambio de la densidad por 1 °C
Ácido butírico	0,9292	50,3	0,00099
ácido caprónico	0,8751	80,0	0,00089
Ácido caprílico	0,8615	80,0	0,00079
Ácido caprílico	0,8531	80,0	0,00073
Ácido láurico	0,8477	80,0	-
Ácido mirístico	0,8439	80,0	-
Ácido palmítico	0,8414	80,0	0,00069
Ácido esteárico	0,8390	80,0	0,00067
Ácido oleico	0,8634	80,0	0,00068

3.4- PUNTOS DE FUSIÓN

(Bailey 1961)

Los puntos de fusión de los ácidos grasos aumentan con la longitud de la cadena y disminuye con el aumento de la insaturación. Los puntos de fusión de los ácidos grasos componentes de un triacilglicerol se reflejan en los puntos de fusión de los mono, di y triacilglicérol. Los ácidos grasos puros y sus triacilglicérols son polimórficos, es decir, que solidifican en diferentes formas cristalinas que son lo suficientemente estables como para mostrar diferentes puntos de fusión, densidad, calores de fusión etc.

La siguiente tabla muestra los valores de los puntos de fusión de diferentes ácidos grasos, sus mono, di y triacilglicéridos.

TABLA 3.3. Puntos de fusión más corrientes de algunos ácidos grasos y sus glicéridos según los estudios de *W. E. Garner, F.C. Madden y J.E. Rush Brooke*. (Fuente: Bailey 1961)

Ácido graso	Punto de fusión (°C)			
	Ácido libre	Triglicérido	Diglicérido	Monoglicérido
Butírico	-7,9	-	-	-
Caprónico	-3,4	-25,0	-	19,4
Caprílico	16,7	8,3	-	-
Caprínico	31,6	31,5	44,5	53,0
Láurico	44,2	46,5	56,5	63,0
Mirístico	54,4	57,0	65,5	70,5
Palmítico	62,9	65,5	72,5	77,0
Estearico	69,6	73,0	78,0	81,0
Oleico	16,3	21,5	21,5	35,2
Linoleico	-6,5	-13,1	-2,6	12,3
Linolénico	-12,8	-24,2	-12,3	15,7

3.5- PROPIEDADES TÉRMICAS

3.5.1-Calor de combustión

(Bailey 1961)

Los calores de combustión de los ácidos grasos aumentan con la longitud de la cadena carbonada, varían desde 5900 cal/g que presenta el ácido butírico hasta 9600 cal/g que presenta el ácido esteárico o 9800 cal/g para el ácido behénico.

Los valores para los ácidos grasos no saturados son ligeramente más bajos que para los ácidos grasos saturados de igual longitud de cadena, así, el ácido oleico presenta unas 9450 cal/g y el linoleico unas 9350 cal/g.

Los triacilglicerolos generalmente tienen el mismo calor de combustión que los ácidos grasos de que se componen.

Bertram estableció que el calor de combustión de diferentes ácidos grasos se expresa aproximadamente por la ecuación:

$$\text{Calor de combustión} = 11380 - \text{índice de yodo} - 9.15 (\text{índice de saponificación})$$

3.5.2-Calores específicos. Calores de fusión o cristalización.

(Bailey 1961)

Los datos térmicos disponibles a partir de estudios y pruebas realizados por diferentes autores, además de ciertas características conocidas comunes a todas las sustancias, conducen a las siguientes generalizaciones:

- a) En estado sólido el calor específico de los ácidos grasos saturados y sus triacilgliceroles sencillos varían en poca medida cuando varía la longitud de su cadena carbonatada. Sin embargo hay un progresivo aumento en el calor específico al aumentar el grado de insaturación. Las formas polimórficas menos estables de los glicéridos tienen calores específicos más altos que los correspondientes a las formas más estables. En algunos casos el calor específico de los sólidos es menor que el de los líquidos a la misma temperatura.
- b) El calor específico de los ácidos grasos líquidos o de los triglicéridos aumenta con la longitud de cadena, pero disminuye cuando la grasa se hace más insaturada. En los estados sólido y líquido hay un progresivo aumento en calor específico al aumentar la temperatura.

- c) El calor de fusión, tanto en las grasas como en los ácidos grasos se hace más alto cuando crece la longitud de cadena y disminuye la insaturación. En general, los glicéridos mixtos tienen calores de fusión más bajos que los glicéridos simples.

3.5.3-Punto de ebullición.

El punto de ebullición aumenta lo suficiente con el aumento en la longitud de cadena carbonada como para permitir la separación de varios homólogos por destilación fraccionada. Sin embargo, el punto de ebullición de los ácidos grasos con distintos grados de insaturación pero con una longitud de cadena constante, tal como el ácido esteárico, oleico y linoleico está tan ajustado que no es factible ninguna separación selectiva por medio de destilación fraccionada. (Kirschenbauer, 1964)

3.5.4-Presión de vapor. Calor de vaporización.

(Bailey, 1961)

Existen gran cantidad de estudios y trabajos de investigación en relación al cálculo de presiones de vapor de grasas, aceites y ácidos grasos. Entre otros podemos destacar los trabajos realizados por *Lederer, Mills y Daniels o Pool y Ralston*. Cabe destacar también métodos más recientes para el cálculo de las presiones de vapor utilizando métodos de contribución de grupos como el propuesto por *Ceriano y Meirelles, 2004*⁷.

Lederer ha calculado a partir de la presión de vapor de algunos ácidos los siguientes valores para los calores de vaporización a presión atmosférica:

TABLA 3.4. Calores de vaporización de algunos ácidos grasos a presión atmosférica. (Fuente: Bailey, 1961)

Ácido	Calor (cal/g)	Ácido	Calor (cal/g)
Cáprico	85	Palmítico	58,5
Láurico	68,5	Esteárico	56
Mirístico	67,5	Oleico	57

A presiones de cien milímetros de mercurio los valores anteriormente tabulados son un veinte por ciento más altos y a bajas presiones de cinco milímetros de mercurio los valores serán un cuarenta por ciento más altos.

Datos completos sobre la presión de vapor y puntos de ebullición de los ácidos saturados vienen dados por *Pool* y *Ralston* en la siguiente tabla:

TABLA 3.5. Temperaturas de ebullición de algunos ácidos grasos a distintas presiones. (Fuente: Bailey, 1961).

Presión (mm de Hg)	Á Cáprico	Á Caprílico	Á Caproico	Á Láurico	Á Mirístico	Á Palmítico	Á Esteárico
1	61,7	87,5	110,3	130,2	149,2	167,4	183,6
2	71,9	97,9	121,1	141,8	161,1	179,0	195,9
4	82,8	109,1	132,7	154,1	173,9	192,2	209,2
8	94,6	121,3	145,5	167,4	187,6	206,1	224,1
16	107,3	134,6	159,4	181,8	202,4	221,5	240,0
32	120,8	149,2	174,6	197,4	218,3	238,4	257,1
64	136,0	165,3	191,3	214,6	236,3	257,1	276,8
128	152,5	183,3	209,8	234,3	257,3	278,7	299,7
256	171,5	203,0	230,6	256,6	281,5	303,6	324,8
512	192,5	225,6	254,9	282,5	309,0	332,6	355,2
760	205,8	239,7	270,0	298,9	326,2	351,5	376,1

3.5.5-Calores de disolución.

La mezcla de un disolvente orgánico produce normalmente una absorción de calor; sin embargo en el caso de algunos disolventes, especialmente los compuestos clorados, el efecto neto de la mezcla es la cesión de calor. (Bailey 1961)

3.5.6-Conductividad térmica.

De manera general las grasas son relativamente poco conductoras del calor. (Bailey, 1961)

3.6- PUNTOS DE HUMO, INFLAMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN.

Los puntos de humo, inflamación y combustión de una sustancia grasa son la medida de su estabilidad térmica ante el calentamiento de esta en contacto con el aire. (Bailey, 1961)

Punto de humo. Es la temperatura a la que los productos de la descomposición del aceite se desprenden en cantidad suficiente para hacerse visibles. Se refiere concretamente a la temperatura a la que se observa por primera vez desprendimiento de humos, medido en un aparato de laboratorio, protegido de corrientes y provisto de iluminación especial. La temperatura a la que la temperatura humea al aire es ligeramente superior. (Bailey, 1961)

Punto de inflamación. Es la temperatura del aire a la que el vapor que está sobre una sustancia producirá un destello o explotará en presencia de una flama. Es uno de los factores a tener en cuenta para el manejo de grasas y ácidos grasos. (Himmelblau 1997).

Punto de combustión. Es la temperatura a la que se sostiene la combustión. (Bailey, 1961)

Cuando se calientan en contacto con el aire, los ácidos grasos son mucho menos estables que los acilgliceroles. (Bailey, 1961)

Como se puede observar en la siguiente figura, en general el punto de humo, de inflamación y de combustión de los aceites dependen de su contenido en ácidos grasos libres.

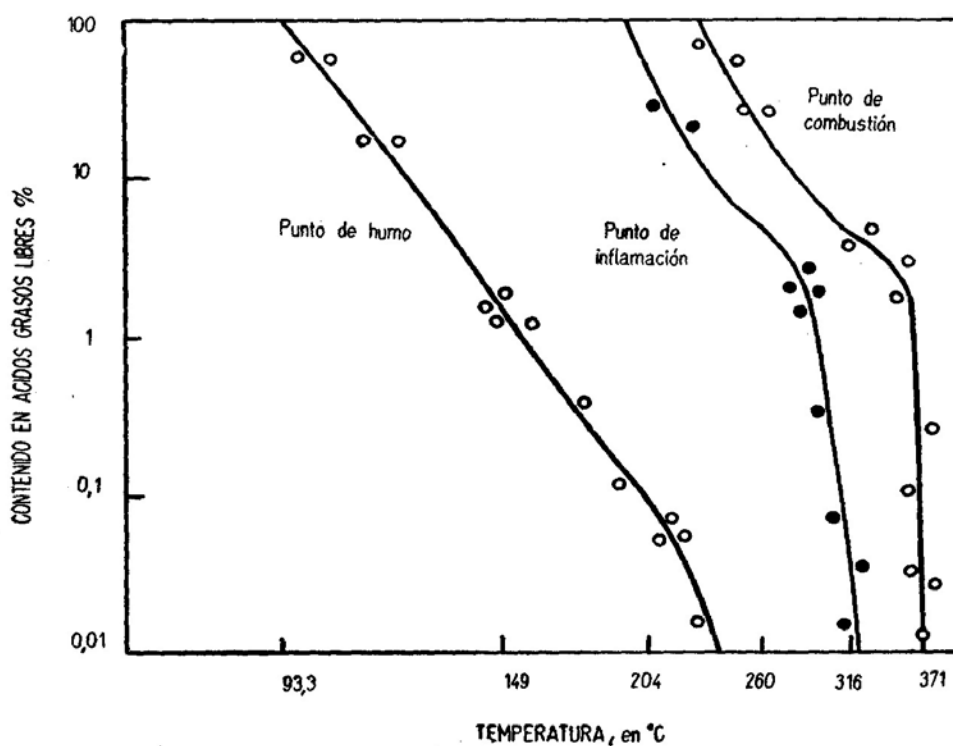


FIGURA 3.3. Puntos de humo, inflamación de aceites y grasas en función de su contenido en ácidos grasos libres. (Fuente: Bailey, 1961)

3.7- SOLUBILIDAD MUTUA DE LAS GRASAS Y DE LOS ÁCIDOS GRASOS CON EL AGUA.

(Bailey, 1961)

La solubilidad del agua en algunos ácidos grasos saturados a bajas temperaturas ha sido determinada por *Hoerr, Pool y Ralston*. Dentro del margen de temperaturas cubierto se encuentra una relación lineal entre la temperatura y el porcentaje de agua disuelto.

La tabla que se muestra a continuación muestra la solubilidad del agua en soluciones de ácidos grasos a distintas temperaturas.

TABLA 3.6. Solubilidad del agua en los ácidos grasos según los estudios realizados por *Hoerr, Pool y Ralston*. (Fuente: Bailey 1961)

Ácido graso	T (°C)	% agua disuelta
Caprónico	-5,4	2,21
	12,3	4,73
	31,7	7,57
	46,3	9,70
Heptílico	-8,3	2,98
	42,5	8,98
Caprílico	14,4	3,88
Nonílico	10,5	3,45
Caprínico	29,4	3,12
Undecílico	26,8	2,72
	57,5	4,21
	42,7	2,35
Láurico	75,0	2,70
	90,5	2,85
	40,8	2,00
Tridecílico	40,8	2,00
Mirístico	53,2	1,70
Pentadecílico	51,8	1,46
	90,0	1,62
Palmítico	61,8	1,25
Heptadecílico	60,4	1,06
Esteárico	68,7	0,92
	92,4	1,02

Allen et al. han establecido que la solubilidad del agua en los ácidos grasos del sebo entre noventa y tres y doscientos sesenta grados centígrados puede aproximarse al resultado obtenido de la relación:

$$Y=0.0637t-2.44$$

Eggenberger et al. han indicado que las solubilidades en el agua de los ácidos grasos saturados que contienen de ocho a catorce átomos de carbono entre treinta y sesenta grados centígrados son en general mucho más bajas que las dadas por *Ralston y Hoerr*. Los resultados de sus investigaciones se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 3.7. Solubilidad del agua en los ácidos grasos según los estudios realizados por *Hoerr, Pool y Ralston*. (Fuente: Bailey 1961)

Número de átomos de C	30°C	40°C	50°C	60°C
8	0,07890	0,08430	0,09430	0,10710
9	0,02120	0,02200	0,02640	0,02990
10	0,00640	0,00720	0,00810	0,01000
11	0,00198	0,00230	0,00260	0,00320
12	-	0,00077	0,00092	0,00116
14	-	-	0,00042	0,00056

3.8- PROPIEDADES ÓPTICAS.

3.8.1-Índice de refracción.

(Bailey, 1961)

El índice de refracción de las grasas es un dato de gran interés por la estrecha relación que tiene con el peso molecular medio y con el grado de insaturación de aquellas sustancias y por la facilidad y rapidez con que éste puede ser determinado.

Este índice puede ser usado en lugar del índice de saponificación para análisis de mezclas de ésteres de los ácidos grasos destilados.

TABLA 3.8. Índices de refracción (n_D) de los ácidos grasos a sesenta grados centígrados según los ensayos realizados por A. Dorinson, M.R. McCorkle y A.W. Ralston para los ácidos grasos saturados y por T.R. Wood, F.L. Jackson, A.R. Baldwin y H.H. Longenecker para los ácidos grasos insaturados. (Fuente: Bailey 1961)

Ácido graso	Índice de refracción
Cáprico	1,4012
Caprílico	1,4125
Caproico	1,4210
Láurico	1,4267
Mirístico	1,4310
Palmítico	1,4347
Estearico	1,4375
Oleico	1,4449
Elaídico	1,4430
Linoleico	1,4550
Linolénico	1,4640

Según los datos de los estudios realizados por Joeglekar y Watson, Wheeler et al. y King et al. acerca de los índices de refracción de distintos compuestos grasos se puede llegar a las siguientes generalizaciones, atendiendo a la relación entre el índice de refracción, la estructura y composición de los ácidos grasos y triacilglicerolos.

- El índice de refracción, tanto de las grasas como de los ácidos grasos aumenta con la longitud de la cadena hidrocarbonada y el número de dobles enlaces que hay en ella.
- El índice de refracción de los glicéridos simples es considerablemente más alto que el de los correspondientes ácidos grasos.
- El índice de refracción de los glicéridos mixtos está generalmente más próximo al de la correspondiente mezcla de glicéridos simples.

- d. El índice de refracción de los monoacilgliceroles es considerablemente más alto que el de sus correspondientes acilgliceroles simples.

La presencia de dobles enlaces conjugados produce una marcada exaltación del índice de refracción.

Todos los valores dados para índice de refracción fueron determinados por los investigadores con luz de 5890 Amstrong, que corresponde a la línea D del sodio.

3.8.2- Características espectrales.

Las grasas puras y los ácidos grasos son incoloros y sin propiedades espectrales en el espectro visible, pero se comportan de manera distinta ante radiaciones ultravioletas, absorbiéndolas. En el caso de ácidos no conjugados la absorción es sólo de naturaleza general, por esto no se puede interpretar analíticamente. Sin embargo los dobles enlaces originan máximos de absorción, que permiten la determinación cuantitativa individual de los ácidos grasos conjugados obtenidos en mezclas. (Bailey, 1961)

3.9- PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

3.9.1-Resistencia.

Las grasas y los ácidos grasos, cuando están secos, son muy poco conductores de la electricidad. La resistencia específica del ácido esteárico comercial, por ejemplo, es del orden de $0.6 \cdot 10^{11}$ ohms a 100 °C. Como norma general la resistencia aumenta con la temperatura. (Bailey, 1961)

3.9.2-Constante dieléctrica.

La oxidación de los aceites aumenta la constante dieléctrica por la inducción de grupos polares. La polimerización debida a un aumento de temperatura sin una notable oxidación, sin embargo tiene escaso efecto sobre la constante dieléctrica. La constante dieléctrica de los ácidos grasos libres no se diferencia en gran magnitud de la de los glicéridos relacionados con estos. (Bailey, 1961)

4- PROPIEDADES QUÍMICAS. REACCIONES.

Algunas de las reacciones químicas de las grasas y ácidos grasos tienen especial importancia porque se emplean en procesos para la manufactura de ácidos grasos. De este modo, las reacciones y degradaciones químicas marcarán las condiciones de operación de las operaciones industriales a que estas se vean sometidas. (Bailey, 1961)

La mayor parte de los daños sufridos por las grasas son debidos a la oxidación por parte de oxígeno atmosférico, aunque los daños térmicos también están presentes en gran medida. Así pues es de vital importancia un exhaustivo control de la temperatura y de la ausencia de oxígeno en operaciones que puedan conllevar un alto daño para la materia prima tal

como pueden ser la desodorización o el fraccionamiento de grasas y de ácidos grasos, ya que se podría poner en peligro la estabilidad de los mismos.

Algunas reacciones importantes en la manufactura de las grasas industriales son, entre otras:

- Hidrólisis
- Hidrogenación
- Oxidación atmosférica o enranciamiento
- Descomposición térmica
- Polimerización

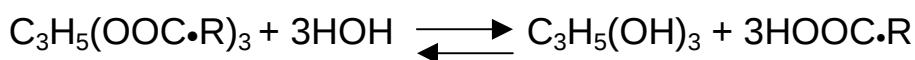
A continuación se desarrolla cada una de las reacciones químicas mencionadas.

4.1- HIDRÓLISIS.

(Bailey, 1961)

En condiciones apropiadas los triacilgliceroles de las grasas pueden ser hidrolizados para la obtención de ácidos grasos y glicerol.

La hidrólisis tiene lugar según la reacción:



Esta reacción es reversible, de manera que si no se separan los reactivos ni los productos de la reacción del medio en el que se realiza la hidrólisis, se llega a un equilibrio que depende de la concentración de los reactivos.

En la práctica, de la escisión de las grasas se asegura un alto grado de hidrólisis por la adición de un gran exceso de agua y por las sucesivas extracciones de la fase acuosa, rica en glicerina, reemplazándose por agua sin impurezas.

La reacción hidrolítica es catalizada por ácidos, por sustancias que forman jabones al reaccionar con los ácidos grasos y por otras sustancias tales como enzimas lipolíticos, que permiten efectuar una rápida hidrólisis en las condiciones normales de temperatura y presión.

4.2- HIDROGENACIÓN.

La hidrogenación de las grasas consiste en la adición de hidrógeno a los dobles enlaces de las cadenas de los ácidos grasos insaturados con el fin de obtener ácidos grasos saturados o al menos reducir parcialmente la saturación. (Bernardini, 1981)

Este proceso es de vital importancia en la industria de las grasas en la industria de las grasas dado que logra diversos objetivos (Bernardini, 1981):

- Modificar la composición de grasas y ácidos grasos.
- Transformar ácidos grasos con muchos dobles enlaces en otros con menor número de estos,
- Producir grasas concretas con un índice de yodo establecido.
- Producir grasas y ácidos grasos con muy bajo índice de yodo.
- Estabilizar algunos aceites, mejorando su estabilidad ante la oxidación.

En la práctica el aceite o los ácidos grasos se mezcla con un catalizador adecuado (usualmente níquel), se calienta hasta una temperatura deseada (generalmente 140-250 °C), se suministra el hidrógeno a una presión cercana a los sesenta psig y la mezcla se agita. La agitación ayuda a disolver el hidrógeno en la mezcla, a conseguir una mezcla homogénea entre el catalizador y el aceite y a disipar el calor de la reacción. (Fennema 1993)

Según *Fennema*, los requisitos que debe cumplir el aceite o los ácidos grasos de partida son:

- Debe estar refinado.
- Debe estar blanqueado.
- Debe tener un bajo contenido en jabón.
- No debe contener agua.

La reacción de hidrogenación se controla usualmente midiendo el cambio del índice de refracción, relacionado con el grado de saturación del aceite.

Durante la hidrogenación se saturan algunos de los dobles enlaces, produciéndose a su vez una relocalización y/o transformación de la configuración usual cis a trans. (Fennema 1993).

La siguiente figura muestra la reacción de hidrogenación típica sobre un doble enlace:



FIGURA 3.4. Adición de hidrógeno a un doble enlace. (Fuente: Bailey 1961)

4.3- OXIDACIÓN ATMOSFÉRICA. ENRANCIAMIENTO.

(Bailey, 1961)

En la oxidación de las grasas podemos distinguir entre lo que ocurre con las altamente insaturadas, en las que va acompañada de polimerización y lo que sucede en otras menos insaturadas o saturadas, que conduce al enranciamiento.

Mecanismo de enranciamiento

El primer paso en la oxidación de una grasa es la adición de oxígeno al doble enlace de la cadena de un ácido graso para formar compuestos inestables que se designan generalmente con el nombre de peróxidos.

La siguiente figura muestra la reacción que tiene lugar.

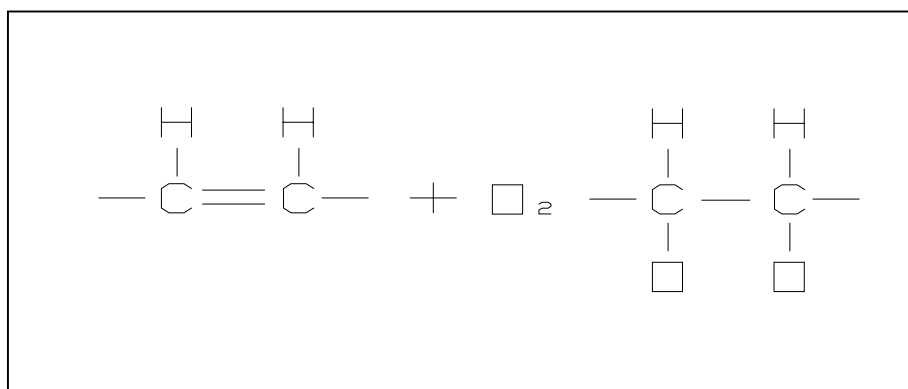


FIGURA 3.5. Reacción de oxidación o enranciamiento.

Características generales de la oxidación de grasas

Cuando se sigue experimentalmente el curso de la oxidación de una grasa, ya sea por la medida de oxígeno absorbido o por la determinación de su índice de yodo se encuentra que el desarrollo de la oxidación tiene dos fases distintas:

Período de inducción. En esta fase inicial la oxidación se efectúa a un ritmo lento y uniforme.

Segunda fase. Una vez se alcanza un grado de oxidación típico, la oxidación entra en esta segunda fase, caracterizada por un ritmo rápidamente acelerado mayor al observado en la fase inicial. En el principio de esta fase comienza a aparecer el olor a rancio.

El comportamiento de las grasas y aceites en estas fases no es homogéneo, apareciendo considerables diferencias. De este modo las grasas animales y los aceites hidrogenados, los cuales presentan mayor grado de saturación y presentan un alto contenido en ácido oleico, se alteran poco en la primera fase de oxidación y el comienzo del enranciamiento es súbito y definido. Por otra parte, los aceites relativamente insaturados, como pueden ser los de algodón y soja, muestran un deterioro más gradual en su sabor y olor, por esto es difícil determinar organolépticamente cuándo comienza el enranciamiento.

La cantidad de oxígeno absorbido que provoca la rancidez varía considerablemente con la composición del aceite, presencia de antioxidantes y condiciones bajo las que se lleva a cabo la oxidación. Se ha observado que aceites con alto contenido en ácido oleico y bajo en ácidos linoleico y otros poliinsaturados se enrancian con menor absorción de oxígeno que aquellos en los que la relación de estos ácidos es inversa.

La mayor parte de los antioxidantes producen un aumento en la resistencia a la oxidación y un aumento en la cantidad de oxígeno requerido para producir el enranciamiento. Así, por ejemplo, la manteca de cerdo, que tiene un bajo contenido en antioxidantes se enrancia a 100 °C después de que ha absorbido un volumen de oxígeno de aproximadamente el 15 a 20 por ciento respecto a su propio volumen.

En las fases más avanzadas de la oxidación, a continuación de la fase del final del período de inducción, se presenta un gran cambio químico en la fase oxidada; este fenómeno se manifiesta por la disminución del índice de yodo, del equivalente de saponificación y del porcentaje de ácidos grasos no saturados y por la aparición de ácidos grasos conjugados. Los cambios primeramente mencionados son ocasionados por la rotura de la cadena de los ácidos grasos por los dobles enlaces, produciéndose la conjugación. En las fases más avanzadas de la oxidación se produce una gran cantidad de polímeros, aún a bajas temperaturas.

La figura que se representa a continuación representa la evolución de la oxidación a lo largo del tiempo en función del oxígeno absorbido.

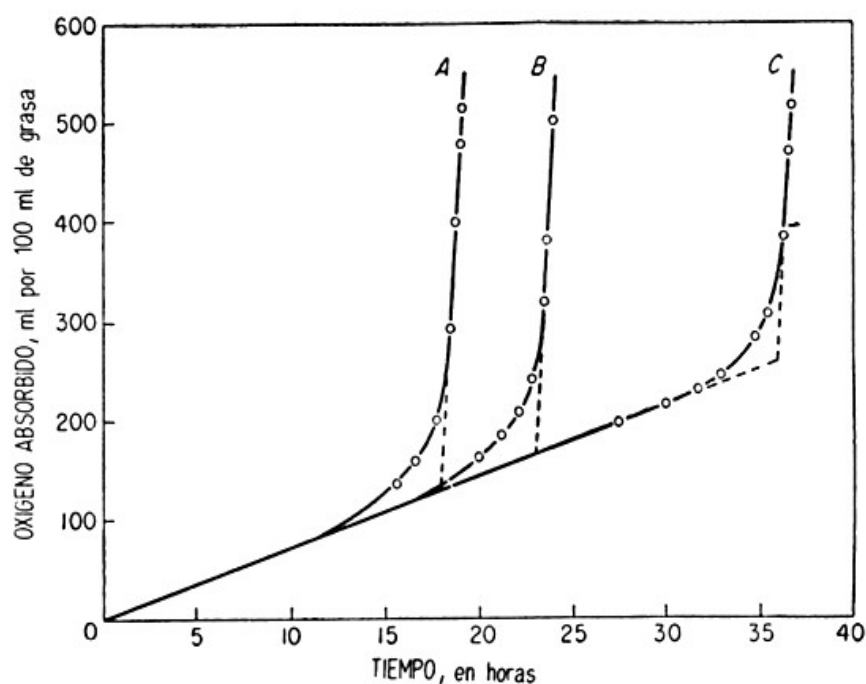


FIGURA 3.6. Absorción de oxígeno a 90°C para (A) aceite de maíz, (B) aceite de maíz más un 0.02 por ciento de cafeato de laurilo y (C) aceite de maíz más el 0.1 por ciento de cafeato de laurilo. (Fuente: Bailey 1961)

Factores determinantes del ritmo de la oxidación.

Posición de los dobles enlaces. La facilidad con que se oxida una grasa pura no se mide simplemente por su grado total de insaturación, por el contrario la facilidad de oxidación se determina mejor por la distribución de los dobles enlaces que por el número de ellos. En particular un solo grupo metileno entre dos dobles enlaces constituye un centro muy activo para la oxidación; la alta reactividad del grupo metileno aislado del ácido linoleico normal (9:10, 12:13) explica el hecho de que este ácido y sus ésteres se oxiden aproximadamente diez veces más que el ácido oleico, que carece de ese grupo.

Presencia de ácidos grasos libres. Los ácidos grasos en forma libre se oxidan con mayor facilidad que cuando están combinados formando glicéridos u otros ésteres; sin embargo el desarrollo de una moderada concentración en ácidos libres en una grasa no afecta a su estabilidad en un grado muy marcado.

Temperaturas. El ritmo de absorción de oxígeno se acelera marcadamente por el calor y por la exposición de la grasa a la acción de la luz, particularmente la ultravioleta.

Presencia de antioxidantes. La facilidad y rapidez con que se oxida un aceite puede verse atenuada por la presencia en el mismo de sustancias antioxidantes o inhibidores como pueden ser los tocoferoles. Este tipo de sustancias impiden la unión del oxígeno con las moléculas grasas para formar peróxidos debido a que absorben la energía de activación, imprescindible para la formación de estas moléculas.

4.4- DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.

(Fennema 1993)

El calentamiento de los ácidos grasos puede dar lugar a varios cambios químicos, algunos desde el punto de vista del aroma, aspecto, valor nutritivo y de la toxicidad.

La química de la oxidación lipídica a altas temperaturas es compleja, ya que se ven implicadas reacciones termolíticas y de oxidación. Tanto los ácidos grasos saturados como insaturados experimentan descomposiciones cuando se exponen al calor en presencia de oxígeno.

La siguiente figura muestra un esquema general de la descomposición térmica de los lípidos.

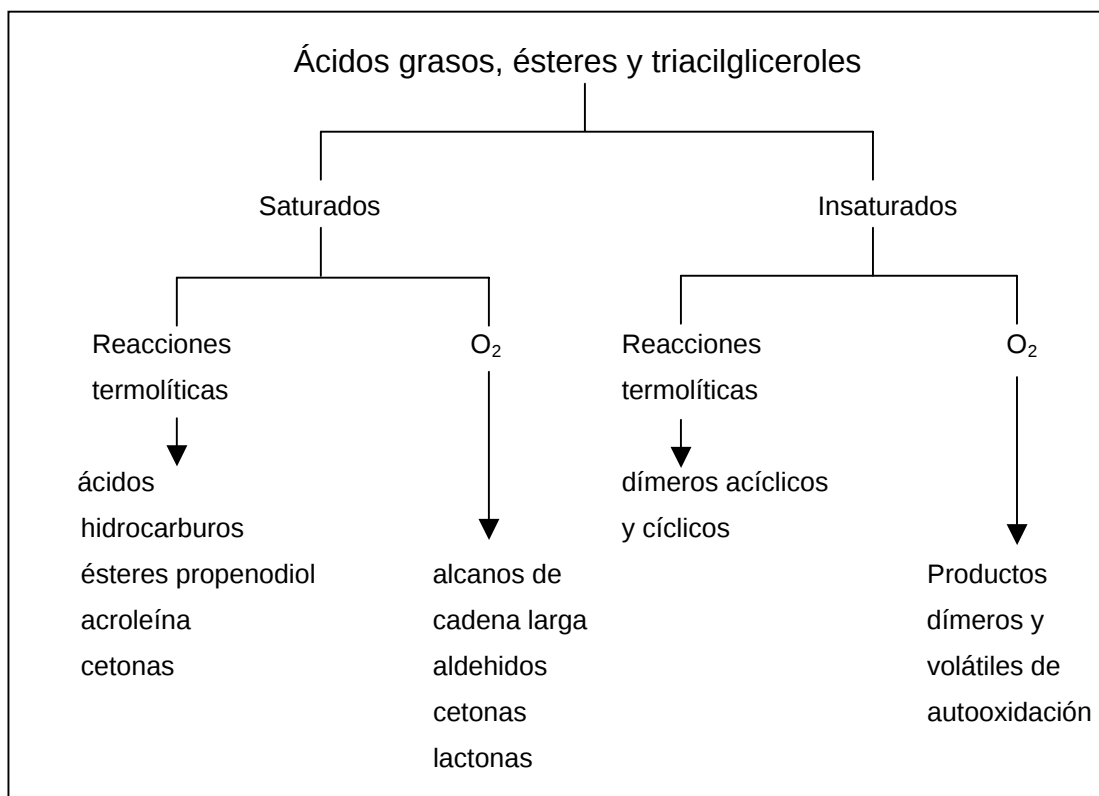


FIGURA 3.7. Esquema general de la descomposición térmica de los lípidos. (Fuente: Fennema, 1993)

4.4.1-Reacciones térmicas no oxidativas de las grasas saturadas.

(Fennema, 1993)

En general se necesitan muy altas temperaturas para producir una descomposición sustancial no oxidativa de los ácidos grasos saturados, así, el calentamiento de los acilgliceroles y de los ácidos grasos a temperaturas superiores a los doscientos grados centígrados origina grandes cantidades detectables de productos de descomposición como son hidrocarburos, ácidos y cetonas.

Los mecanismos de radicales libres pueden jugar a su vez un papel significativo en la formación de productos termolíticos, especialmente a altas temperaturas.

4.4.2-Reacciones de oxidación térmica de las grasas saturadas.

(Fennema, 1993)

Los ácidos grasos saturados y sus correspondientes ésteres son más estables que sus correspondientes insaturados ante este tipo de reacciones, sin embargo cuando se calienta al aire a temperaturas mayores que quince grados centígrados incluso los lípidos saturados experimentan oxidación, dando lugar a una compleja serie de productos de descomposición. Los productos de oxidación más importantes consisten en una serie homóloga de ácidos carboxílicos, 2-alcanonas, n-alcanales, lactonas, n-alcanos y n-alquenos.

Generalmente se acepta que la oxidación térmica de los ácidos grasos saturados implica la formación de monohidroperóxidos como principal mecanismo y que el ataque del oxígeno puede tener lugar en todos los grupos metileno del ácido graso. Sin embargo existen discrepancias con respecto a si la formación está favorecida en ciertas posiciones a lo largo de la cadena alquílica.

Puesto que los productos de oxidación dominantes de los ácidos grasos son aquellos cuya longitud de cadena es igual o casi igual a la de los ácidos grasos de partida es probable que la oxidación ocurra preferencialmente en las posiciones α , β y γ . Si por ejemplo el ataque oxidativo se produce en el carbono β del ácido graso se producirán β -cetoácidos, que a su vez producirán en nuevas descarboxilaciones metilcetonas C_{n-1} , mientras que la ruptura entre los carbonos β y δ del radical alcoxi intermedio origina alcanos C_{n-2} . La ruptura entre los carbonos β y δ produce hidrocarburos C_{n-3} .

La siguiente figura muestra el mecanismo general de ruptura de un ácido graso saturado en las posiciones β y δ .

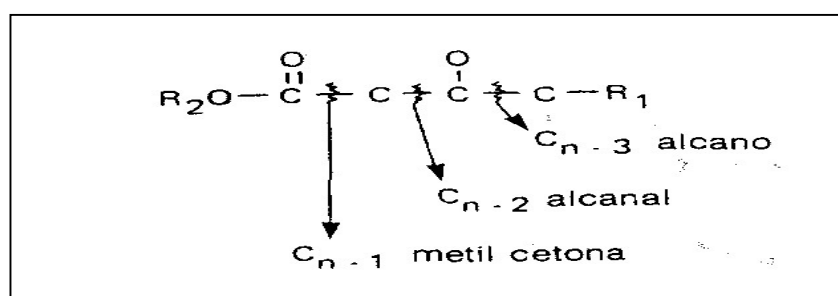


FIGURA 3.8. Ruptura térmica de un ácido graso saturado por las posiciones β y δ . (Fuente: Fennema, 1993)

Cuando el oxígeno ataca la posición γ se obtiene un hidrocarburo C_{n-4} , un alcanal y una metil cetona C_{n-2} , como se muestra en la siguiente figura.

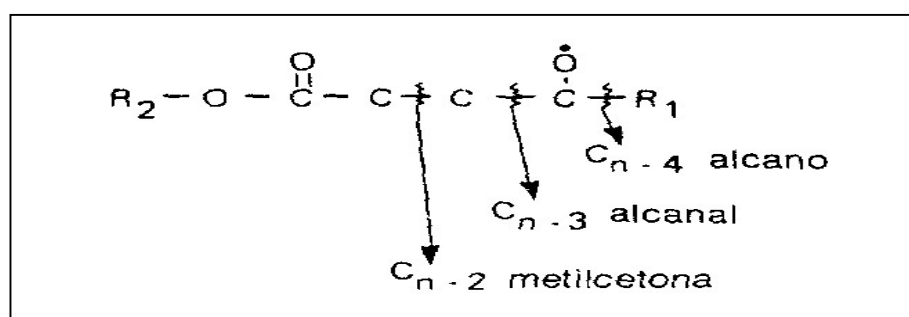


FIGURA 3.9. Ruptura térmica de un ácido graso saturado por la posición γ . (Fuente: Fennema, 1993)

Además la formación del hidroperóxido en posición γ es responsable de la producción de las γ -lactonas C_n por ciclación de los hidroxiácidos resultantes.

El ataque del oxígeno al carbono α es el responsable de la producción de un ácido graso C_{n-1} y un hidrocarburo C_{n-2} como se muestra en la siguiente figura.

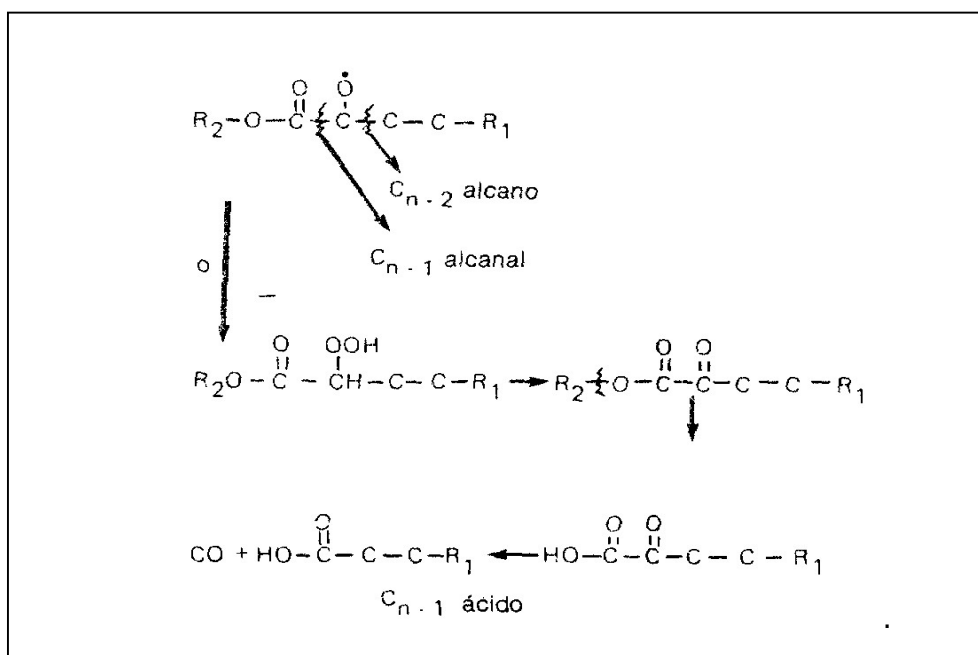


FIGURA 3.10. Ataque del oxígeno a la posición α del ácido graso.
(Fuente: Fennema, 1993)

Las siguientes etapas de oxidación dan lugar a una serie de ácidos más cortos que a su vez presentan un nuevo proceso de oxidación para originar finalmente productos de descomposición típicos.

Esto puede explicar la formación en pequeña cantidad de hidrocarburos de menor longitud de cadena, lactonas y de compuestos carbonilos.

4.5- POLIMERIZACIÓN.

(Belitz y Grosch, 1988)

Por calentamiento los ácidos grasos isolenos y conjuguenos se transforman y dan lugar mediante la denominada cicloadición 1,4 a los llamados aductos Diles-Alder.

Las cadenas laterales de los derivados del ciclohexeno tetrasustituidos formados se acortan por oxidación con la introducción de grupos oxo, hidroxi o carboxilo. El anillo de ciclohexeno se aromatiza fácilmente, con lo cual pueden formarse además compuestos derivados del ácido benzoico.

Los radicales de los ácidos grasos, que se forman por sustracción de un átomo de hidrógeno, si las reacciones posteriores con oxígeno no se producen, se dimerizan y después se ciclan, como se muestra en la siguiente figura.

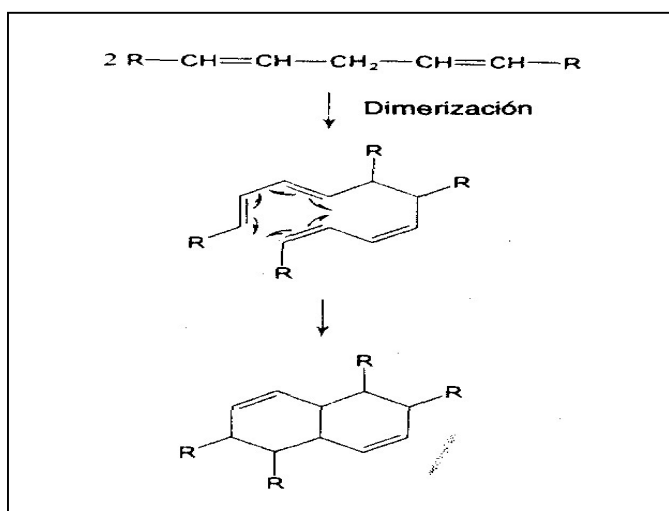


FIGURA 3.11. Dimerización y ciclación de un ácido graso insaturado. (Fuente: Belitz y Grosch, 1988)

En presencia de oxígeno se forman también polímeros unidos por enlaces éter o peróxido y que también contienen grupos hidroxi, oxo o epoxi; se han identificado, entre otras, las estructuras que se muestran en la siguiente figura.

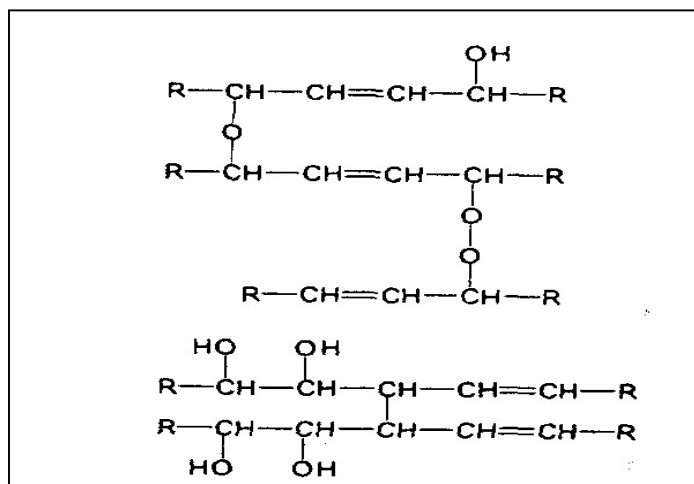


FIGURA 3.12. Estructuras poliméricas formadas por calentamiento en presencia de oxígeno. (Fuente: Belitz y Grosch, 1988)

Tales compuestos no son deseables porque disminuyen de modo persistente el sabor del aceite así como las propiedades de la mezcla grasa. Como consecuencia de los grupos hidroxilo, son además sustancias tensoactivas que producen espuma.

Desde el punto de vista de las alteraciones del sabor y del olor, una grasa sometida a tratamiento térmico se considera alterada cuando se forman cantidades mayores o iguales a 0.7 por ciento o al uno por ciento de ácidos graso insolubles en éter de petróleo o si el punto de la misma desciende a valores menores o iguales a 170 °C.

Bibliografía:

[1] Alton E. Bailey (1961) Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas. Reverté.

[2] Hans- Dieter Belitz, Werner Grosch. Química de los alimentos. Acribia 1988.

[3] E. Bernardini. Tecnología de aceites y grasas. Alambra 1981.

[4] Owen. R. Fennema. Química de los alimentos. Departament of Food Science. University of Wisconsin. Acribia 1993.

[5] David M. Himmelblau. Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química. Pearson 1997.

[6] H.G. Kirschenbauer. Grasas y aceites: química y tecnología. Compañía Editorial Continental 1964.

[7] Ceriani, R; Meirelles, J.A. (2003). Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria* 215, 227-236.