

**UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**  
**Facultad de Ciencias y Humanidades**



**ESTIMACION DE LA VIDA DE ANAQUEL  
DE MANTECA ANIMAL EMPACADA AL VACIO**

**ANA LUCIA PEREZ CRUZ**

**BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

**Guatemala  
1994**

**ESTIMACION DE LA VIDA DE ANAQUEL DE  
MANTECA ANIMAL EMPACADA AL YACIO**

**BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

**ESTIMACION DE LA VIDA DE ANAQUEL DE  
MANTECA ANIMAL EMPACADA AL VACIO**

ANA LUCIA PEREZ CRUZ

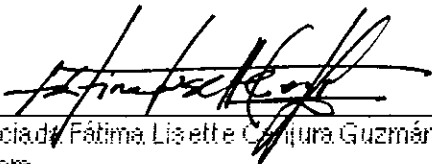
Trabajo de Investigación presentado para optar  
el grado académico de

Licenciada en Ingeniería y Ciencias de Alimentos

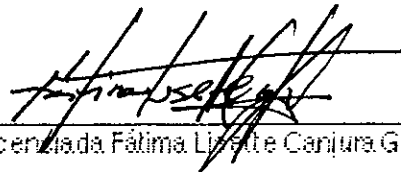
Guatemala.

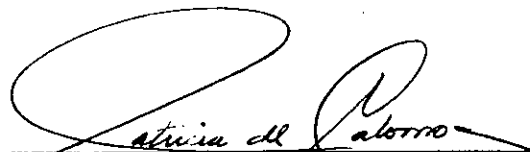
1993

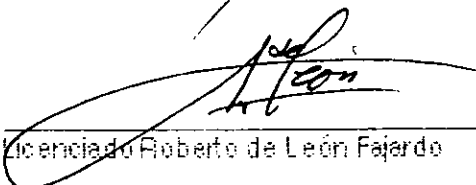
Yo, Bo.:

(f)   
Licenciada Fátima Lisette Canjura Guzmán de Arce  
Asesora

Tribunal:

(f)   
Licenciada Fátima Lisette Canjura Guzmán de Arce

(f)   
Licenciada Patricia Palacios Rincón de Palomo

(f)   
Licenciado Roberto de León Fajardo

Fecha de aprobación: 17 de julio de 1992

## CONTENIDO

	Páginas
RESUMEN	vii
I. INTRODUCCION	1
II. REVISION DE LITERATURA	
A. Manteca	3
B. Rancidez en grasas	3
1. Rancidez hidrolítica	4
2. Rancidez oxidativa	5
C. Antioxidantes	7
D. Métodos para evaluar el grado de oxidación de una grasa o aceite	8
1. Índice de yodo	8
2. Índice de peróxido	8
E. Vida de Anaquel	9
1. Métodos de evaluación	10
a. Cinética de reacción	11
2. Técnicas de evaluación	16
F. Empaque	18
G. Empaque al Vacío	19
III. OBJETIVOS	23
IV. MATERIALES Y METODOS	25
A. Materiales	25
1. Equipo	25

	Páginas
2. Reactivos	25
B. Metodología	26
1. Preparación de las muestras	26
a. Manteca empaçada como control	26
b. Manteca empaçada al vacío	26
c. Manteca empaçada al vacío compensada con nitrógeno	26
2. Método de Evaluación	26
3. Análisis de los resultados	27
a. Determinación del orden de reacción	27
b. Ecuación de Arrhenius	27
V. RESULTADOS	29
A. Manteca empaçada como control	29
B. Manteca empaçada al vacío	34
C. Manteca empaçada al vacío compensado con nitrógeno	39
VI. DISCUSION	47
VII. CONCLUSIONES	51
VIII. RECOMENDACIONES	53
IX. BIBLIOGRAFIA	55
APENDICE	

## LISTA DE GRÁFICAS

Tabla		Página
2.1	Pérdida constante en la vida de anaquel	14
2.2	Degradación de primer orden	16
5.1	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 35°C	29
5.2	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 35°C	30
5.3	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 50°C	30
5.4	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 50°C	31
5.5	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 65°C	31
5.6	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 65°C	32
5.7	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°C	33
5.8	Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura para la muestra empacada como control	34
5.9	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 35°C	35
5.10	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 35°C	35
5.11	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 50°C	36
5.12	Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 50°C	36

Tabla	Pagina
5.13 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 65°C	37
5.14 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a 65°C	37
5.15 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°	38
5.16 Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura para la muestra empacada al vacío	38
5.17 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 35°C	39
5.18 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 35°C	40
5.19 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 50°C	40
5.20 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 50°C	41
5.21 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 65°C	41
5.22 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 65°C	42
5.23 Índice de peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°C	42
5.24 Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura para la muestra empacada al vacío compensado con nitrógeno	43
5.25 Índice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empacadas: control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 35°C	44
5.26 Índice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empacadas: control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 50°C	45



Tabla	Pagina
5.27 Índice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empaçadas: control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 65°C	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
5.1	Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empacada como control a las diferentes temperaturas estudiadas	Ap. B
5.2	Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empacada al vacío a las diferentes temperaturas estudiadas	Ap. B
5.3	Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empacada al vacío compensado con nitrógeno a las diferentes temperaturas estudiadas	Ap. B
5.4	Valores obtenidos para las diferentes muestras para la obtención de las ecuaciones de Arrhenius	Ap. B
6.1	Valores de las constantes de reacción obtenidas para las diferentes muestras a las temperaturas estudiadas	48

## RESUMEN

En el manejo y distribución de alimentos procesados deben considerarse factores importantes para la preservación y aseguramiento de la calidad de los mismos. Condiciones de almacenamiento influyen la vida de anaquel, factores importantes son: temperatura, humedad, oxígeno, empaque y luz. Entre más alta la temperatura, mayor será la pérdida de calidad alimenticia (sensorial y nutricional). Para poder predecir la prolongación de la vida útil de un producto, y para poder establecer una fecha de vida de anaquel en el producto, se requiere de un conocimiento de la velocidad de reacción de deterioro como función de las condiciones de almacenamiento. Además, se requiere el conocimiento de las condiciones ambientales a las que los diferentes productos alimenticios están expuestos durante el procesamiento, distribución y manejo.

En este estudio se determinó la vida de anaquel de la manteca animal empacada al vacío, vacío compensado con un gas inerte (nitrógeno) y bajo condiciones normales de empaque, midiendo para ello el grado de oxidación, aproximadamente, cada dos días a tres temperaturas de estudio: 35, 50 y 65°C.

A través de gráficas que muestran la relación entre el índice de peróxido y el tiempo se encontró que la reacción de rancidez oxidativa que se lleva a cabo en la manteca animal es de cero orden ( $x = kt$ ). Con estos resultados y por medio de gráficos de Arrhenius se obtuvo la vida de anaquel estimada de la manteca animal sin antioxidante a 25°C es de: 11.7 días para el control, 16.7 días para vacío compensado con nitrógeno y 17.9 días para vacío. La vida de anaquel estimada para la manteca animal a 4°C (temperatura de refrigeración) es de: 20.8 días para el control, 36.2 días para vacío compensado con nitrógeno y 34.6 días para vacío.

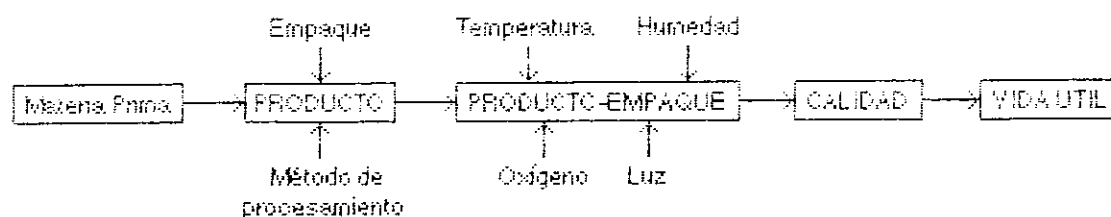
## I. INTRODUCCION

En Guatemala, con la próxima apertura de mercados y el rápido incremento de productos importados, es necesario el estudio científico y técnico de la vida de anaquel de productos alimenticios elaborados en el país; aportando a la industria local de información para asegurar la calidad de sus productos y la satisfacción del consumidor final.

La vida de anaquel o vida útil de un producto se define como el tiempo necesario para que un alimento mantenga características aceptables para el consumidor, almacenado bajo condiciones óptimas pre-establecidas. Es por esto que para toda industria, especialmente Alimentos, es de gran interés conocer la vida de anaquel de sus productos en el mercado.

Es de mucha importancia tanto al consumidor como al fabricante, ya que en el primer caso, garantiza un nivel aceptable al consumidor e informa de la fecha a partir de la cual el producto podría presentar deficiencias. En el caso del fabricante, la vida de anaquel se utiliza como una forma para garantizar al consumidor y además minimizar la incidencia de reclamos.

En el siguiente esquema, podemos observar que son varios los factores que pueden afectar la vida de anaquel o vida útil de un producto.



En este estudio se muestra una metodología para la determinación de la vida de anaquel de manteca animal empaquetada al vacío, vacío compensado con un gas inerte y bajo condiciones nominales de empaque, la cual se basa principalmente en la aceleración de la vida de anaquel por medio del uso de temperaturas altas, que acelera el desarrollo de reacciones degradativas. Lue-

go se realiza una extrapolación y se puede predecir la vida de anaquel de un producto a las condiciones reales de manejo y distribución.

El propósito principal del empaque al vacío es eliminar el oxígeno, el cual también se realiza por medio de un vacío compensado con un gas inerte. La principal diferencia es que un gas inerte dentro del paquete remueve las fuerzas de presión atmosférica del producto empacado.

Esta metodología podría ser utilizada para muchos otros productos alimenticios, y tiene la ventaja que el tiempo para realizar dichas determinaciones es mucho más corto que si se tuviera que poner a prueba el producto a condiciones reales antes de poder lanzar el mismo al mercado.

Como sabemos, la vida de anaquel se ve afectada por varios factores, uno de ellos es el oxígeno. El oxígeno ataca las moléculas de grasa que contienen radicales de ácidos grasos insaturados. El estudio pretende analizar la vida de anaquel de dos muestras de manteca empacada al vacío. Una de ellas compensada con nitrógeno. Los resultados de estas muestras empacadas a máquina se comparan con la vida de anaquel de manteca animal en empaque comercial.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

### A. La manteca

Las mantecas son una mezcla íntima de sólidos cristalinos microscópicos y grasa líquida.

Las mantecas plásticas casi siempre contienen de 8 a 14% en volumen de aire finamente disperso o nitrógeno (Desrosier, 546).

Cada grasa o aceite crudo tiene un olor fuerte y sabor característico que son eliminados por procesamiento. Algunos de estos sabores y olores pueden reaparecer durante el envejecimiento, calentamiento o exposición a la luz (alterada de alguna manera en el proceso) y de nuevo pueden llegar a ser objetables. Este fenómeno llamado casi siempre "reversión del sabor" es más notorio en mantecas obtenidas de aceites que contienen ácido linoléico,  $C_{17}H_{29}COOH$  (tres ligaduras dobles) u otros ácidos grasos muy insaturados (Desrosier, 546).

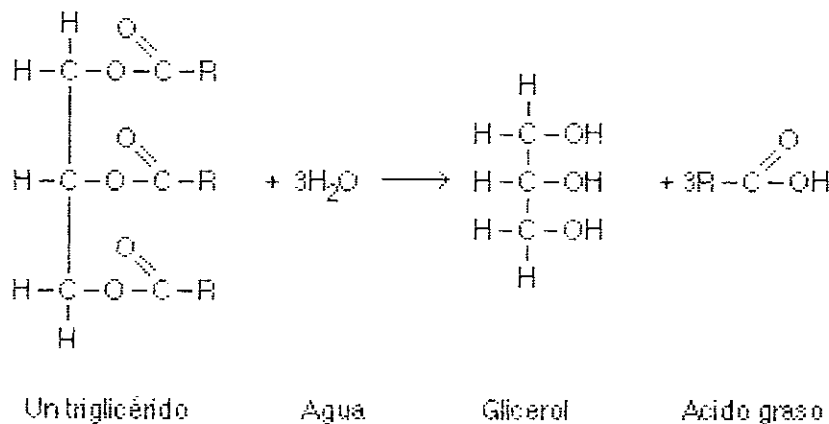
La manteca es una grasa animal utilizada en la fabricación de bocadillos homeados. No contiene la cantidad de antioxidantes naturales que la mayoría de grasas y aceites vegetales poseen. Por lo tanto, la rancidez en la grasa es retardada adicionando uno o más de los antioxidantes permitidos por las regulaciones del USDA (Labuza, 130).

### B. Rancidez en grasas

Todas las grasas están sujetas a deterioración por medio de rancidez oxidativa o hidrolítica, llevando a la formación de olores y sabores indeseables (Labuza, 129).

## 1. Rancidez hidrolítica

En la rancidez hidrolítica, el triglicérido reacciona con agua y por cada molécula de agua, se libera una molécula de ácido graso. Cuando una molécula de grasa reacciona con tres moléculas de agua, se forma glicerol y tres ácidos grasos como aquí se señala: (Charley, 327).



La rancidez hidrolítica es responsable del desarrollo del sabor "jabonoso" y por facilitar la deterioración por medio de la oxidación directa (Labuza, 129).

El calor actúa como catalizador para esta reacción. Los alimentos húmedos y fríos colocados en grasa caliente favorece la hidrólisis de la grasa (Charley, 327).

Las enzimas desdobladoras de grasa, conocidas como "lipasas" cuando están presentes en los alimentos, actúan también como catalizadores para la hidrólisis de las grasas. El olor de la mantequilla rancia proviene del ácido butírico que ha sido liberado de acuerdo a la reacción anterior (Charley, 327).

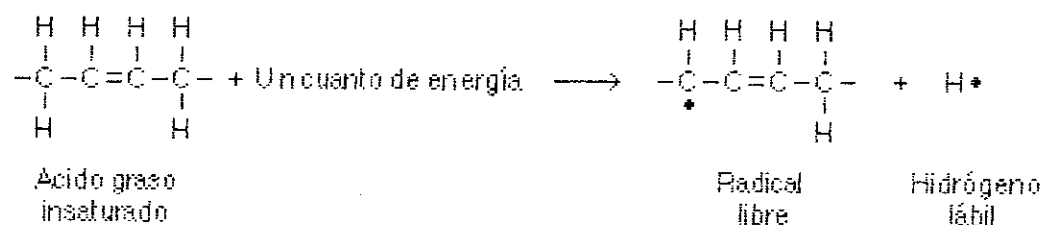
La preservación de los alimentos de la rancidez hidrolítica se puede llevar a cabo controlando las condiciones de procesamiento y almacenamiento. La humedad y las enzimas causan la hidrólisis de la molécula de triglicérido en glicerol y ácidos grasos libres. Temperaturas en los alrededores de 100°F aceleran esta reacción. Por lo tanto, se recomienda que las enzimas se des

naturalicen e inactiven por esterilización, los niveles finales de humedad en el producto terminado deben mantenerse bajos, y las temperaturas de almacenamiento deben mantenerse bajas (Labuza, 129-130).

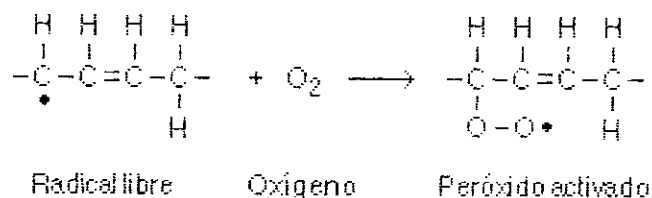
## 2. Rancidez oxidativa

Las moléculas de grasa que contienen radicales de ácidos grasos insaturados, están sujetas a la rancidez oxidativa. El olor desagradable se atribuye a la formación y rompimiento subsiguiente de los hidroperóxidos (Charley, 327).

Un hidrógeno en un carbono adyacente a uno que porta un doble enlace se desplaza por un cuanto de energía para dar un radical libre:



El calor como la luz son fuentes comunes de la energía que permiten liberar los radicales. El oxígeno molecular se puede unir con el carbono que está como radical libre para formar un peróxido activado como sigue:







ble de insaturación, la grasa está líquida a la temperatura del ambiente y se le llama aceite (Potter, 486).

El control de la rancidez oxidativa requiere de un medio que proteja la porción insaturada del ácido graso del ataque del oxígeno. El calor, luz y trazas de iones metálicos, hierro y cobre en particular, aceleran la reacción de radicales libres. Por lo tanto, la preservación de las grasas requiere la protección de los factores mencionados anteriormente, además de la adición de antioxidantes de tipo fenólico (Labuza, 130).

### C. Los antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias que retardan el comienzo de la rancidez oxidativa en las grasas. Una de ellas fue conocida desde antiguo, ya que se añadía la corteza del olmo a la grasa del cerdo cuando se extraía la manteca. Una sustancia derivada del interior de la corteza actuaba como antioxidante. La manteca de cerdo así extraída podía almacenarse durante más tiempo antes de que se hiciera rancia (Charley, 327).

Los antioxidantes generalmente se agregan a los productos para hacerlos más estables. El oxígeno es un oxidante, causa la oxidación de los materiales. El oxígeno está siempre presente dentro y alrededor de los alimentos, aunque puede ser reducido al mínimo por el envasado al vacío o en atmósfera de nitrógeno (Potter, 56).

Un antioxidante, como implica el término, tiende a prevenir la oxidación. Los antioxidantes presentes en los alimentos incluyen la lecitina, la vitamina E y ciertos aminoácidos que contienen azufre. Sin embargo, los antioxidantes más efectivos son sustancias químicas sintéticas cuya adición a los alimentos ha sido aprobada por las Autoridades Sanitarias (Potter, 56).

Algunos antioxidantes comerciales importantes son: butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), terbutilhidroquinona (TBHQ), galato de propilo (PG) y ácido nordihidroguayarático (NDGA) (Potter, 686). La concentración de antioxidantes en el producto

alimenticio no debe exceder 0.02% del peso total de grasa o aceite presente (incluyendo aceites esenciales) (Labuza, 130-131).

#### D. Métodos para evaluar el grado de oxidación de una grasa o aceite

##### 1. Índice de Yodo

El grado de insaturación de los ácidos grasos en una grasa o aceite se puede expresar en forma cuantitativa en términos del Índice de Yodo de la grasa. Este se refiere al número de gramos de yodo absorbido por 100 g de la grasa. Ya que el yodo reacciona en los sitios de insaturación de manera muy parecida a la del hidrógeno en la hidrogenación; cuánto más alto sea el Índice de Yodo, mayor será el grado de insaturación de la grasa. Los ácidos grasos insaturados son muy sensibles al ataque del oxígeno en los puntos de insaturación. Por consiguiente, la hidrogenación que satura la grasa también la vuelve más resistente a la oxidación y al desarrollo de sabores oxidados (Potter, 486, 504).

##### 2. Índice de Peróxido

El grado de oxidación que haya tenido lugar en una grasa o aceite se puede expresar en términos del Índice de peróxido. Este método determina todas las sustancias, en términos de miliequivalentes de peróxido por 1,000 gramos de muestra, que oxidan el yoduro de potasio (KI) bajo condiciones de la prueba. Las sustancias son generalmente asumidas como peróxidos u otros productos similares de la oxidación de grasas (Mehlbacker, Cd 8-53). Cuando los enlaces dobles de las grasas insaturadas se oxidan, los peróxidos se cuentan entre los productos formados por la oxidación. Bajo condiciones normales, estos peróxidos pueden liberar yodo del yoduro de potasio añadido al sistema. La cantidad de yodo liberada constituye entonces una medida del contenido de peróxido, que tiene correlación con el grado de oxidación ya experimen-

tado por la grasa y su tendencia probable a la rancidez oxidativa subsecuente. Esta rancidez resulta de la liberación de productos olorosos del deacoblamiento de ácidos grasos insaturados, los cuales suelen incluir compuestos como aldehídos, cetonas y ácidos grasos de cadena más corta. Este es el tipo de deterioro de la grasa que a menudo se puede prevenir o reducir mediante la adición de antioxidantes químicos, como butilhidroxianisol (BHA) y butilhidrotolueno (BHT) (Potter, 504).

#### E. Vida de Anaquel

Como la industria de alimentos se desplaza cada vez más a los alimentos procesados y a la comercialización de artículos de vida prolongada de anaquel, se hace muy importante la predicción de esa vida que se proyecta. Se emplean muchas técnicas, la mayoría de las cuales utilizan la resistencia de aceite al calentamiento o el burbujeo de oxígeno a través de este punto. Las observaciones de deterioro pueden hacerse "olfateando"; que es un mecanismo sensorial de exactitud sorprendente si la persona está sensibilizada y entrenada para hacerlo. Otras técnicas miden la composición química de los productos de oxidación como peróxido, ácidos grasos libres, aldehídos o absorción de oxígeno (Desrosier, 552-3). Estas pruebas se basan principalmente en acelerar los efectos del oxígeno atmosférico en el material, ya sea por medio del uso de gas puro ó a temperaturas elevadas (Williams, 59).

El término vida útil (vida de anaquel) puede definirse como el período de tiempo en el que un alimento mantiene características organolépticas aceptables para el consumidor. Puesto que la calidad de cualquier producto alimenticio se ve afectada por los distintos factores ambientales a su alrededor, su vida útil también se verá influenciada por dichos factores. Estos factores incluyen: temperatura, humedad, nivel de oxígeno y luz. La calidad de las materias primas, los distintos métodos de procesamiento de alimentos y los sistemas de empaque en que son colocados, determinan en buena medida los períodos de vida útil de los mismos. Los factores ambientales

mencionados interactúan con dichos sistemas pudiendo acelerar o disminuir procesos de deterioro tales como 1) crecimiento y actividad microbiana, 2) reacciones físico-químicas en la maduración de frutas y verduras, 3) actividad enzimática, 4) rancidez (oxidación lipídica), 5) degradación de vitaminas, y 6) cambios en color y otras características físicas de los distintos productos (Anzueto, 1).

### 1. Métodos de evaluación

Existen dos metodologías generales para la evaluación de la vida útil. La primera de ellas se basa en la utilización de un método acelerado (ASLT), en donde el producto se somete a condiciones nominales de abuso y luego se le hacen evaluaciones sensoriales, físicoquímicas y microbiológicas, y luego por medio de una gráfica se extrapola para condiciones nominales. La segunda metodología se basa en la aplicación de ciertos principios de cinética de reacciones respecto de una dependencia de temperatura, utilizando para las ecuaciones siguientes:

- Orden de reacción (pérdida de calidad)

$$-dA/dt = k(A)^n; n=0, 1, 2, \dots, \infty$$

- Ecuación de Arrhenius

$$k = k_0 e^{(E_a/RT)}$$

- Factor Q<sub>10</sub> (medida de sensibilidad de temperatura de una reacción)

$$t_0 = t_0 e^{-(\ln Q_{10}/10)T}$$

Ambas metodologías presentan sus limitaciones, por lo que se aconseja que sean utilizadas en forma combinada. Es importante mencionar que estos modelos no son válidos en todos los casos.

Un procedimiento general de diseño para estimar la vida de anaquel podría ser el siguiente:

- 1) Determinar el parámetro de calidad para el producto y el proceso en cuestión

- 2) Determinar las reacciones químicas y/o formas de deterioro principal en el producto
- 3) Definir el empaque a utilizar en la prueba
- 4) Seleccionar condiciones de almacenaje (mínimo 2 más un control)
- 5) Decidir qué pruebas se realizan y con qué frecuencia se realizarán (mínimo 6 puntos)
- 6) Programar y preparar el experimento (número de muestras necesarias, identificación, itinerario, duración de pruebas, etc.)
- 7) Monitorear el comportamiento del producto según diseño hasta que el estudio de inaceptabilidad sea alcanzado.

En el caso de que se utilice la metodología de cinética de reacciones se deben realizar gráficas de vida útil para distintos valores de temperatura,  $Q_{10}$ , y determinando el orden de la reacción, estimar la velocidad de la reacción y el tiempo de vida útil, con lo cual se elabora una gráfica de vida útil y se extrapola para obtener valores a una temperatura deseada.

- 8) Elaborar un informe final (Anzures, 2).

#### a. **Cinética de reacción**

La pérdida de calidad en la mayoría de los alimentos puede representarse por la ecuación matemática que sigue:

$$\frac{dA}{d\theta} = k A^n \quad (1)$$

donde:  $A$  = el factor de calidad medido

$\theta$  = tiempo

$k$  = una constante que depende de la temperatura y actividad del agua

$n$  = un factor de potencia llamado orden de reacción que define si la reacción

$\frac{dA}{d\theta}$  = La razón de cambio de A con el tiempo. Un signo negativo se utiliza si el deterioro es una pérdida de A y un signo positivo si es por la producción de un producto final indeseable.

Generalmente, los resultados de estudios de vida de anaquel no se obtienen como una razón sino como la cantidad de A como función con el tiempo. Debido a esto, para obtener la razón de deterioro, se debe transformar la información en un diagrama de cinética (Labuza, 44-46).

Basados en la ecuación (1), la mayoría de la literatura en productos alimenticios asume que el valor de  $n = 0$ . Esta suposición, llamada esquema de la reacción de cero orden, implica que la razón de pérdida a una temperatura y actividad de agua ( $a_w$ ) constantes, es constante como se muestra en la ecuación (2):

$$-\frac{dA}{d\theta} = k \quad (2)$$

La ecuación (2) indica que el porcentaje de pérdida en la vida de anaquel por día es constante a cierta temperatura constante. Matemáticamente, si la ecuación (2) se integrara como sigue:

$$-\int_{A_0}^{A_e} dA = \int_0^{\theta_e} k d\theta \quad (3)$$

entonces  $A = A_0 - k\theta$  (4)

ó  $A_e = A_0 - K\theta_e$  (5)

donde  $A_0$  = valor inicial de calidad

$A$  = cantidad remanente después de un tiempo  $\theta$

$A_e$  = valor de A al final de la vida de anaquel (puede ser cero u otro valor definido)

$t_s$  = vida de anaquel en días, meses, años, etc.

En muchos casos,  $A_0$  es un valor cuantificable o medible y se basa únicamente en un panel de evaluación sensorial. En este caso  $A_0$  se asume ser 100% de calidad y  $A_s$  es la calidad justa aceptable. La razón de deterioro o la constante de reacción sería:

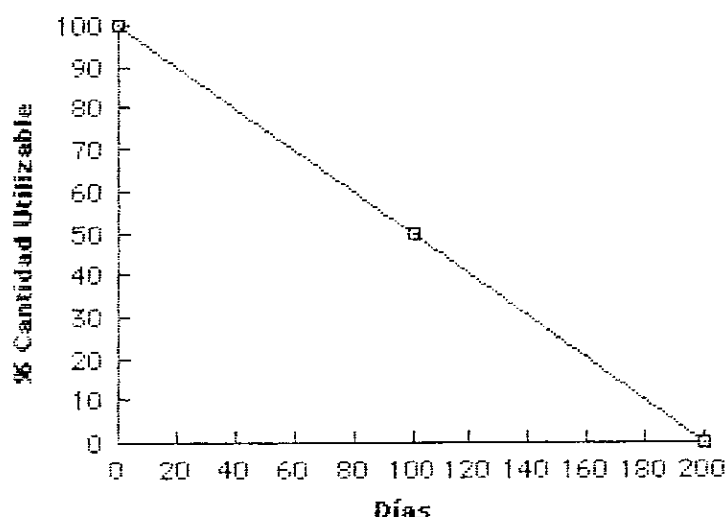
$$k = \frac{100\% - A_s}{t_s} = \% \text{ constante por día} \quad (6)$$

El mayor problema en la evaluación de la vida de anaquel es verificar que realmente  $n = 0$ , para que las ecuaciones (4), (5) o (6) puedan utilizarse. Basados en trabajos anteriores, algunas formas de deterioro pueden aplicarse directamente a reacciones cinéticas de cero orden. Estas incluyen: (1) Degradación enzimática (frutas frescas y vegetales, algunos alimentos congelados, algunas masas refrigeradas); (2) Emperdamiento no-enzimático (por ejemplo cereales deshidratados, productos lácteos deshidratados, alimentos deshidratados para perro, pérdida de valor proteico nutricional); (3) Oxidación de lípidos (desarrollo de rancidez en bocadillos, alimentos deshidratados, alimentos para perros, alimentos congelados) (Labuza, 47).

Basados en estos conocimientos, se podría predecir la vida de anaquel de un alimento a cierta temperatura dada si se conoce la cantidad de pérdida de cierta característica en cualquier momento. El problema está en construir la gráfica que determina la vida de anaquel como función del tiempo. Se debe observar que la vida de anaquel no es una función del tiempo, sino que es función de las condiciones ambientales y de la cantidad de pérdida en la calidad que puede permitirse. El problema es que la distribución de los alimentos se lleva a cabo a temperaturas variables, por lo que la información se debe recolectar a diversas temperaturas para que sean útiles los datos. Una gráfica típica de este tipo de pérdida constante en la vida de anaquel se observa en la Gráfica 2.1 (Labuza, 47).



Gráfica 2.1. Pérdida Constante en la Vida de Anaquel



La vida de anaquel en muchos casos no sigue una razón constante simple de degradación. De hecho, el valor de  $n$  puede ir para muchas reacciones desde cero hasta cualquier valor fraccional o valor entero hasta 2. Muchos alimentos que no se deterioran por una reacción de orden cero, siguen un patrón donde  $n = 1$ , que resulta en una disminución en la razón de pérdida a medida que la calidad disminuye. Esto no significa que la vida de anaquel de alimentos que siguen este esquema es más prolongada que aquellos con una razón constante, debido a que el valor de la constante  $k$  es diferente. Matemáticamente, para  $n = 1$  o una reacción de primer orden, la razón de pérdida es:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^1 \quad (7)$$

Por lo tanto, la razón de pérdida de calidad depende directamente de la cantidad remanente. En otras palabras, a medida que la calidad ( $A$ ) disminuye, la razón de pérdida de calidad se retarda. La integración de la ecuación (7) nos da:

$$\int_{A_0}^A dA = - \int_0^{\Theta} k d\Theta \quad (8)$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k\Theta \quad (9)$$

$$\text{ó} \quad \ln \frac{AE}{A_0} = -k\Theta_s \quad (10)$$

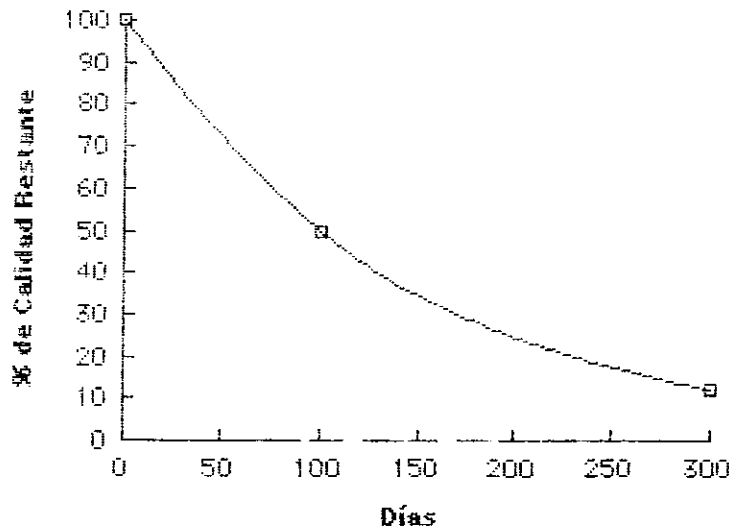
donde  $A$  = cantidad restante a un tiempo  $\Theta$

$AE$  = cantidad restante al final de la vida de anaquel  $\Theta_s$  ( $n = 0$ )

$k$  = constante de reacción en unidades de tiempo recíprocas

Un gráfico de la cantidad restante contra el tiempo no da una línea recta, como se ilustra en la Gráfica 2.2. Es por esto que es importante conocer el orden de reacción que se lleva a cabo durante la pérdida de calidad en los alimentos. Los tipos de deterioro que siguen un orden de reacción de  $n = 1$  son: (1) rancidez (como en aceites para ensaladas o vegetales deshidratados); (2) crecimiento microbiano (carne fresca y pescado) y muerte microbiana (tratamiento térmico); (3) producción microbiana de sabores indeseables y légame, tal como en carnes, pescado y aves; (4) pérdidas de vitamina (alimentos enlatados y deshidratados); y (5) pérdida de la calidad de proteína (alimentos deshidratados) (Labuza, 49).

Gráfica 2.2. Degradación de Primer Orden



Existe poca información que describa la degradación de alimentos por otros órdenes de reacción que no sean cero o de primer orden. Se ha descrito la degradación de vitamina C en alimentos líquidos, tales como jugo de tomate o fórmulas infantiles enlatadas por medio de una reacción de segundo orden (Labuza, 52).

Labuza ha revisado el área de la cinética de la oxidación lipídica y ha encontrado que la toma de oxígeno generalmente sigue una orden de reacción medio respecto del oxígeno para lípidos relativamente puros. Sin embargo, la adición de antioxidantes cambia el orden a un primer orden. En alimentos complejos, en cambio, los datos se adecuan mejor a una cinética de reacción de cero orden (Labuza, 52).

## 2. Técnicas de evaluación

La prueba más simple es la "prueba de almacenamiento" donde las muestras se retienen bajo condiciones de almacenamiento reales y se someten periódicamente a examen organoléptico para detectar deterioro. También se utilizan con frecuencia las titulaciones de peróxido junto con la prueba organoléptica. (Desrosier, 553).

Sin embargo, la prueba de almacenamiento es muy tardada y en ocasiones los resultados pueden obtenerse más rápido por medio de prueba a temperatura elevada. Una versión de esta técnica que generalmente se conoce como la Schaal Oven test (Prueba en horno Schaal). Aunque el tiempo se acorta en esta técnica, puede dar resultados confusos en algunas grasas debido a las rutas del mecanismo de la nueva reacción. Esta se hace con frecuencia para alimentos de cereales y grasas, como galletas, cortezas para tartas y hojuelas de papa (Desrosier, 553). Las muestras se colocan a una temperatura constante de 145°F (62.8°C), durante el tiempo necesario hasta que se detecten señales de rancidez. Durante el tiempo de almacenaje de las muestras, se realizan análisis periódicos del índice de peróxido para controlar el progreso de la oxidación (Cardona, 14). La muestra generalmente se oscurece a medida que se detecta un grado de rancidez organolépticamente. El número de días requeridos para que aparezca el olor característico es entonces anotado. El desarrollo de rancidez en la grasa puede ser complementado con una determinación de peróxidos a ciertos intervalos (Williams, 59).

Otra técnica común requiere un poco más de equipo y es más compleja, es el método de oxígeno activo o prueba de estabilidad de Swift. En esta técnica el aceite que es prueba se sumerge en un baño a 99°C y se hace burbujear aire purificado u oxígeno a través de él a un velocidad fija. Periódicamente se miden los peróxidos por retrotitulación del yodo liberado al agregar cloruro de potasio agregando una solución de tiosulfato de sodio y un indicador de almidón. En general esta técnica se aplica mejor a los aceites líquidos y es menos adecuada para las mezclas de alimentos (Desrosier, 553). En el Método de la Bomba de Oxígeno, que es un método acelerado, la grasa o aceite se somete a condiciones controladas (presión de oxígeno, temperatura, etc.), el cual permite una medida de la cantidad absorbida de oxígeno durante un lapso determinado. El punto final ocurre cuando se produce un cambio brusco en consumo de oxígeno, lo cual está indicado por un baja en la presión de la bomba. El tiempo requerido para llegar al punto final, se denomina estabilidad a la bomba de oxígeno que presenta el producto (Cardona, 14-15).

## F. Empaques

Los problemas de rancidez y ganancia de humedad hacen que los materiales de empaque sean de importancia crítica en proveer durabilidad en el producto alimenticio y protección contra oxígeno, humedad y luz (Labuza, 198).

Los plásticos más importantes empleados en el empaque de alimentos comprenden: celulosa regenerada (celofán), acetato de celulosa, poliamida (nylon), hidrocloreuro de caucho (pliofilm), resina poliéster (mylar, scotchpak, videne), resina de polietileno, resina de polipropileno, resina de poliestireno, cloruro de polivinilideno (saran, cryovac), y cloruro de vinilo. Hay una gran variedad de formas en que estos materiales pueden existir, de acuerdo con factores variables de su fabricación, como son la identidad y combinación de polímeros, uso de plastificantes y otros productos químicos y métodos de formación (moldeado, extrusión, etc.) (Potter, 540).

El nylon, polímeros de poliamidas termoplásticos, es una familia de materiales que cuando son convertidos en una película, ofrecen una variedad de propiedades, como por ejemplo: barrera excelente al oxígeno, sabores y aromas; alto punto de fusión; resistencia a la abrasión y resistencia química. Las películas pueden usarse individualmente o como parte de una estructura compuesta. El nylon es un polímero formado por la reacción de compuestos que contienen grupos amino y ácido múltiples para producir poliamidas. En la práctica estas reacciones se llevan a cabo combinando diácidos con diamidas o por la polimerización de aminoácidos. Las películas de nylon más utilizadas son el nylon 6 y 66. El número indica el número de carbonos en la unidad de monómero. En las aplicaciones para empaque, el área más grande donde se utiliza es en la industria de empaque de alimentos. Es utilizado para el empaque de carne fresca, carnes procesadas y queso. Debido a las propiedades que posee, en la industria se ha visto incrementado su uso para el curado en autoclave, empaque al vacío y bajo presión (De Antonis, 80).

El polietileno de alta densidad se encuentra entre los plásticos químicamente más resisten-

tes. No es afectado por la mayoría de ácidos, bases o sales. La razón de transmisión de vapor de agua es extremadamente bajo, pero la mayoría de aceites esenciales y gases (incluyendo oxígeno y dióxido de carbono) fácilmente penetran. El material tiene excelente resistencia a aceites y ácidos grasos. Posee una rigidez adecuada al igual que propiedades térmicas para la mayoría de aplicaciones (Muzikowski, 115)

La mayoría de los materiales de empaque utilizados para el empaque al vacío están hechos de laminaciones de los siguientes materiales: celofán, poliéster, nylon, cloruro de polivinilo y polipropileno. Estos materiales por lo general no son buena barrera contra el oxígeno por lo que se encuentran cubiertos con una capa de sarsn. Para que estos materiales se puedan sellar para hacer el empaque final, llevan una capa de material sellante, que por lo general se utiliza polietileno de baja densidad (Young, 194).

#### G. Empaque al vacío

El empaque atmosférico y al vacío están cobrando importancia como resultado de los análisis de costo y de durabilidad del producto. Los alimentos empacados al vacío tienen varias ventajas. Tienen una apariencia apetitosa; no están expuestos a agentes contaminantes del aire y no se deshidratan (Sparskowski, 30).

El empaque al vacío consiste en empacar un producto alimenticio en un envase flexible o semirígido del cual substancialmente todo el aire ha sido eliminado. El material de empaque debe ser altamente impermeable a la humedad y al oxígeno, y al mismo tiempo brindar un contacto íntimo con el producto empacado. El empaque debe permitir mantener el vacío y una buena adherencia de la película de empaque al producto para asegurar una prolongada vida útil (Morelli, 2).

El propósito principal del empaque al vacío es eliminar el oxígeno, el cual también se realiza por medio de un vacío compensado con un gas inerte. La principal diferencia es que un

gas inerte dentro del paquete remueve las fuerzas de presión atmosférica del producto empacado (Young, 192).

Para llevar a cabo un buen empaque al vacío, el empaque debe finalizarse dentro de una cámara al vacío. Esto permite que la presión, tanto dentro del empaque como fuera de él sean iguales, y de esta manera sellar el empaque sin la tendencia a formar arrugas en el sello debido a diferenciales de presión. El producto alimenticio entra al sistema de empaque de tal forma que el aire que originalmente lo rodeaba es desplazado por un gas al avanzar el producto dentro del sistema. El empaque es finalmente formado y sellado en un medio con gas inerte a presión atmosférica, en vez de a las presiones bajas encontradas en las cámaras de vacío. Sin embargo, equilibrios de presión también existen en este caso, por lo que no hay una presión diferencial para inducir arrugas de sellado. El gas inerte puede ser nitrógeno, dióxido de carbono o una mezcla de ambos dependiendo del producto y las condiciones deseadas (Young, 192).

La vida de anaquel de un producto empacado al vacío está directamente relacionada con la cantidad de oxígeno remanente en el empaque. A pesar de ello, es imposible remover completamente el oxígeno. Debido a que el oxígeno reacciona con el producto alimenticio, el punto importante es el de alcanzar el nivel más bajo posible en peso o de oxígeno remanente por libra de producto alimenticio en el empaque. Esto implica que los empaques pequeños deberán tener una remoción excelente del oxígeno para alcanzar una vida de anaquel prolongada, mientras que empaques más grandes o más pesados tolerarán proporciones mayores de oxígeno remanente (Young, 194).

La superlativa protección que se otorga al producto empacado es la principal ventaja del empaque al vacío. Las áreas potenciales de distribución pueden ser expandidas debido a que la vida útil de los productos perecederos puede ser aumentada y la calidad de los productos mantenida. Mientras que la protección del producto es la función clave del empaque al vacío, el atractivo adicional que confiere a estos productos para su venta es también un factor importantísimo. Los empaques deben ser atractivos y la identificación de la marca es importante

para su exitosa comercialización (Morelli, 2).



### III. OBJETIVOS

#### Generales:

Estudiar y estimar la vida de anaquel de manteca animal empacada al vacío y bajo condiciones normales de empaque.

#### Específicos:

- 1) Observar la diferencia en la vida de anaquel de manteca animal utilizando únicamente vacío y un vacío compensado con nitrógeno.
- 2) Estimar la vida de anaquel de manteca animal basándose en la cinética de la reacción de rancidez oxidativa, midiendo el valor de peróxido bajo diferentes condiciones de almacenamientos (empaque común, empaque al vacío, vacío compensado con nitrógeno a diferentes temperaturas: 35, 50 y 65°C).
- 3) Determinar el orden de la reacción de la rancidez oxidativa de manteca animal.

## IV. MATERIALES Y METODOS

### A. Materiales

- Manteca animal (Délica)
- Bolsas Vacío-pack (poliamidas) (Extrudoplast)

#### 1. Equipo

- Horno: Fischer Scientific, Isotemp Oven, Model 630G
- Balanza: Ohaus, Dial-O-Gram Balance, 310g Capacity,  $\pm 0.01$
- Máquina de Vacío: Audion Electron VM 151 HG
- Selladora de banda manual
- Balones volumétricos 500 y 1000 ml
- Erlenmeyers de 150ml con tapón de hule
- Beakers de 500 y 150 ml
- Pipeta graduada de 1 ml
- Pipeta volumétrica de 50 ml
- Bureta de 50 ml
- Probeta graduada de 10 y 100 ml
- Desecadora
- Crisol con tapadera
- Cronómetro

#### 2. Reactivos

- Solución Acido Acético - Cloroformo (3:2)
- Solución al 1% de Almidón
- Solución 0.1N de Tiosulfato de Sodio
- Solución 0.01N de Tiosulfato de Sodio
- Solución saturada de yoduro de potasio



## B. Metodología

### 1. Preparación de las muestras

a. **Manteca empacada como control:** se pesaron 40 gramos de manteca en una balanza y se colocaron dentro de la bolsa Vacío-pack. Esta bolsa fue sellada con una selladora de banda manual.

b. **Manteca empacada al vacío:** se pesaron 40 gramos de manteca en una balanza y se colocaron dentro de la bolsa vacío-pack. Por medio de la máquina de vacío, Audion Electron YM 151 HG, se empacaron al vacío las muestras de manteca, utilizando 20 segundos de vacío.

c. **Manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno:** se pesaron 40 gramos de manteca en una balanza y se colocaron dentro de la bolsa Vacío-pack. Por medio de la Máquina de vacío, Audion Electron YM 151 HG, se empacaron al vacío, inyectándoles nitrógeno a las muestras de manteca, utilizando en este caso, 20 segundos de vacío y 20 segundos de inyección de nitrógeno.

### 2. Método de evaluación

Las muestras se dividieron en tres lotes que estaban conformados por 6 muestras de cada una de las muestras empacadas (vacío, vacío compensado con nitrógeno y el control). Cada lote se trató a una temperatura distinta. Las temperaturas que se evaluaron fueron: 35, 50 y 65°C. Las muestras fueron colocadas dentro de un horno Fischer Scientific, Modelo 630 G. Se hizo una medición inicial del índice de peróxido, empleando el método Cd 8-53 de la AOCS. Cada 2 ó 3 días se hicieron mediciones del índice de peróxido empleando el mismo método.

### 3. Análisis de los resultados

a. **Determinación del orden de reacción:** para cada tipo de empaque realizado (vacío, vacío compensado con nitrógeno y el control) se graficaron los resultados del índice de peróxido con el tiempo transcurrido para las tres temperaturas estudiadas.

b. **Ecuación de Arrhenius:** de las pendientes obtenidas en cada una de las gráficas anteriores (3.1) se hizo un gráfico de Arrhenius en donde se relaciona la temperatura con la constante de velocidad de reacción, para cada uno de los empaques realizados.

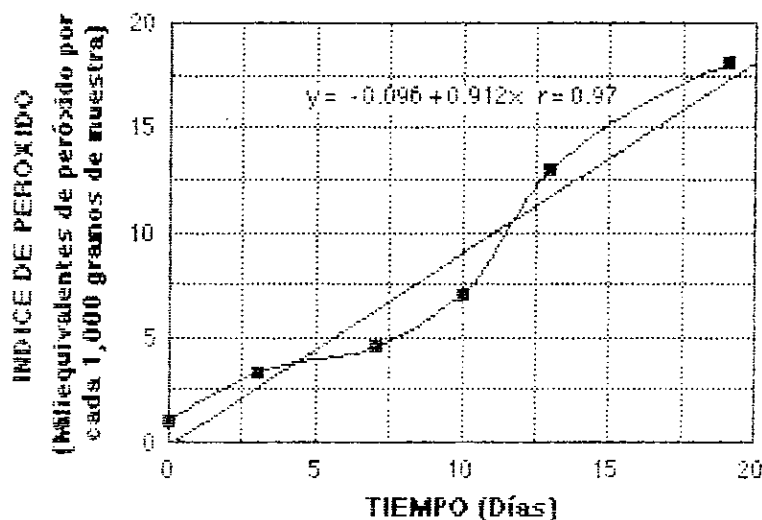
## V. RESULTADOS

### A. Manteca empacada como control

La Tabla 5.1 (Ver Apéndice B) muestra los valores de los índices de peróxido obtenidos para la manteca animal que se empacó como control. Para poder determinar el orden de la reacción, es necesario primero graficar los resultados del índice de peróxido vs. tiempo para cada temperatura y obtener logaritmos naturales del índice de peróxido para ver qué gráfica se ajusta mejor a los datos. Estas gráficas se muestran a continuación en las Gráficas 5.1 - 5.6.

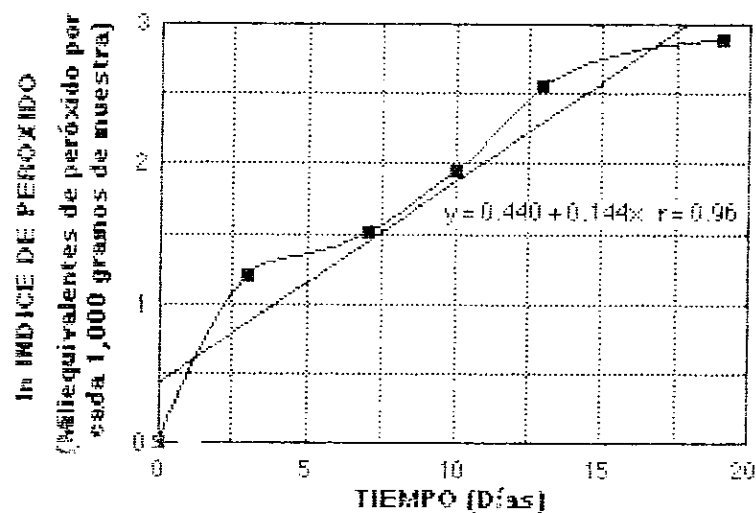
**Gráfica 5.1**

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 35°C



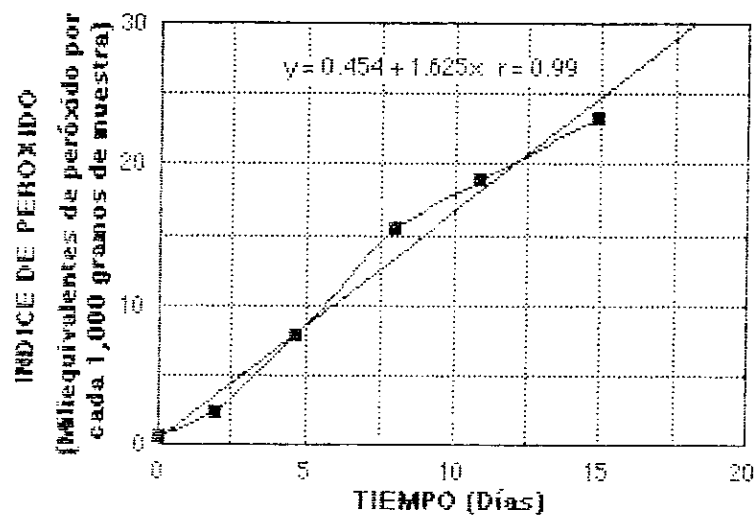
Gráfica 5.2

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
como control a 35°C



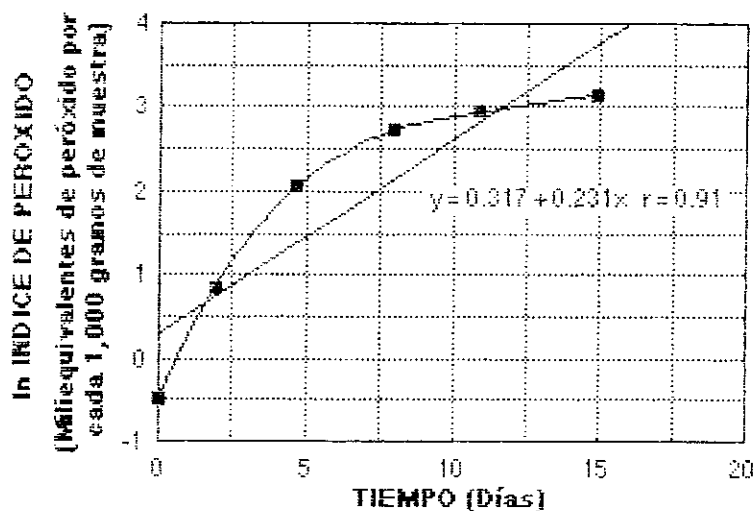
Gráfica 5.3

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
como control a 50°C



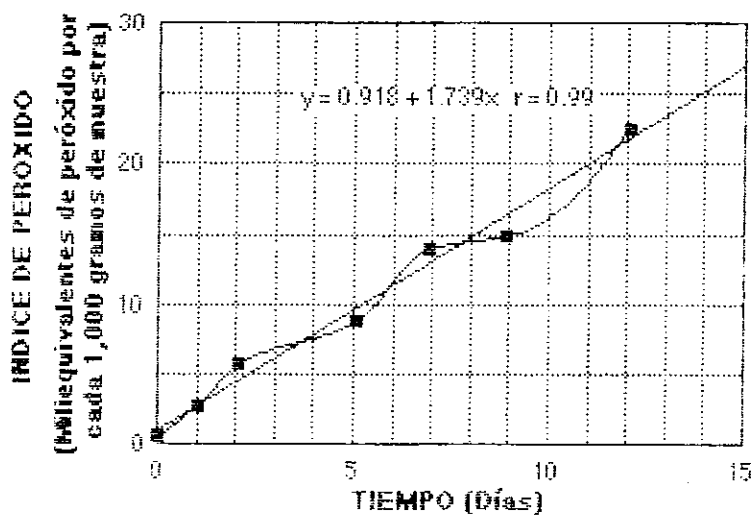
Gráfica 5.4

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
como control a 50°C



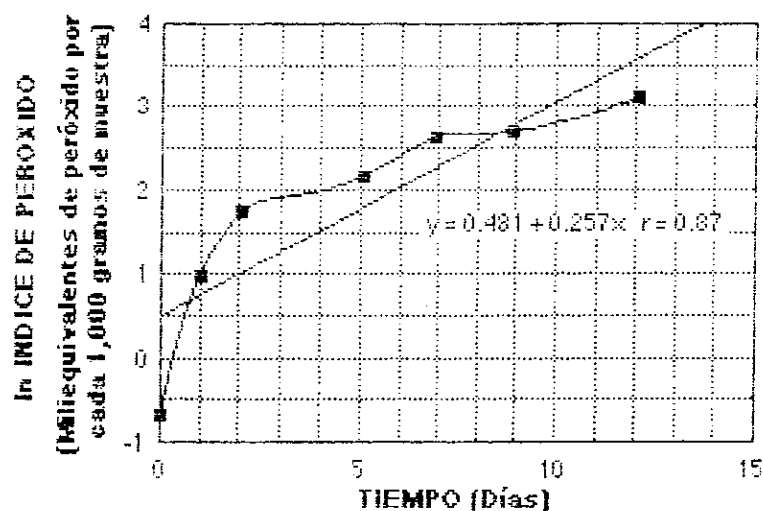
Gráfica 5.5

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
como control a 65°C



Gráfica 5.6

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada como control a 85°C



De las gráficas anteriores se puede observar que el coeficiente de correlación es mayor para las gráficas en donde se graficó directamente el índice de peróxido. El ajuste de las gráficas a una línea recta es mejor que la logarítmica. De la teoría se sabe que este tipo de comportamiento corresponde al de una reacción de cero orden. Como se había mencionado anteriormente, algunas reacciones de oxidación de lípidos siguen este orden, por lo que se puede llegar a decir que la rancidez oxidativa de la manteca animal es de cero orden ( $x = kt$ ). Habiendo determinado el orden de la reacción, en la Gráfica 5.7 se observen los datos obtenidos ya resumidos para las tres temperaturas estudiadas.

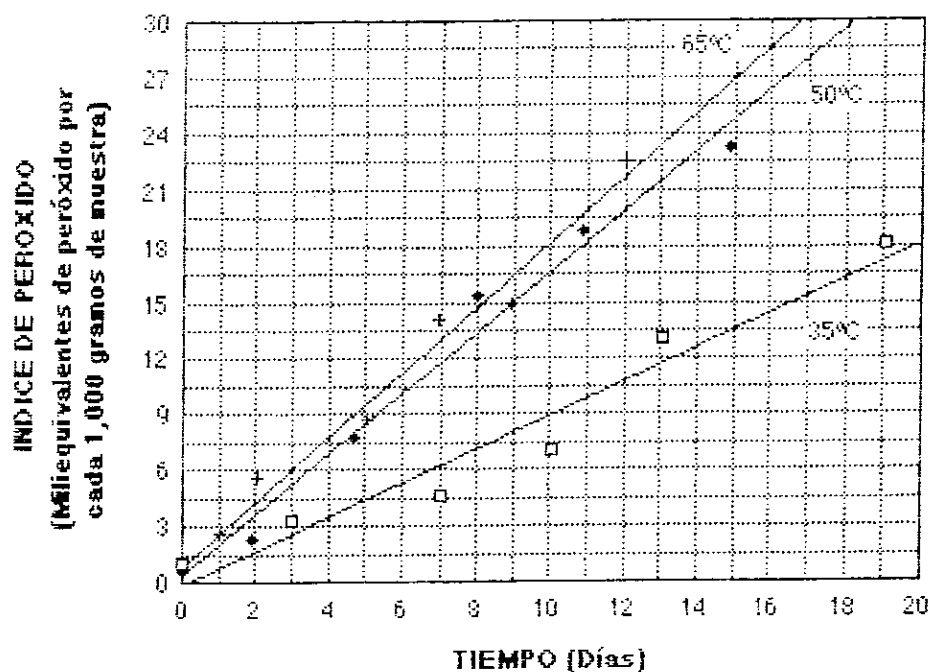
En la gráfica se puede observar que existe un mayor incremento en el índice de peróxido a altas temperaturas (65°C) que a bajas temperaturas (35°C). A medida que se incrementa la temperatura, aumenta la pendiente de la recta obtenida, es decir, crece la velocidad de la reacción. Esto significa que la manteca se rancia más rápidamente al incrementar la temperatura del medio. De las gráficas se puede observar también que a un mismo tiempo de residencia den-



tro del homo, existe un incremento en el índice de peróxido al subir la temperatura.

**Gráfica 5.7**

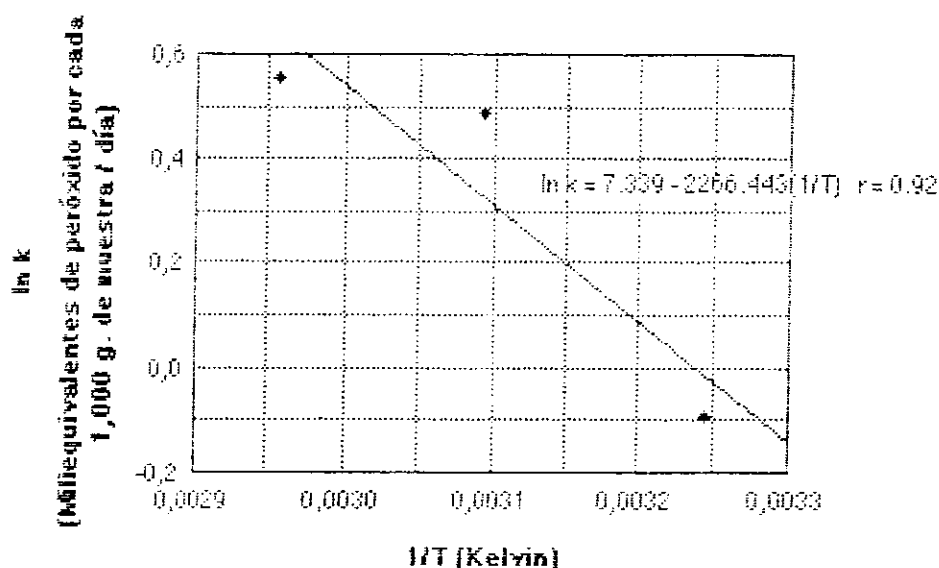
Índice de Peróxido para la manteca empacada como control  
a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°C



Tomando los valores de las pendientes de las rectas correspondientes a cada temperatura se hizo un gráfico de Arrhenius (Gráfica 5.8), donde se obtuvo que la ecuación que relaciona la temperatura con la constante de velocidad de reacción es  $\ln k = 7.339 - 2266.443(1/T)$ .

Gráfica 5.8

Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura para la muestra empacada como control

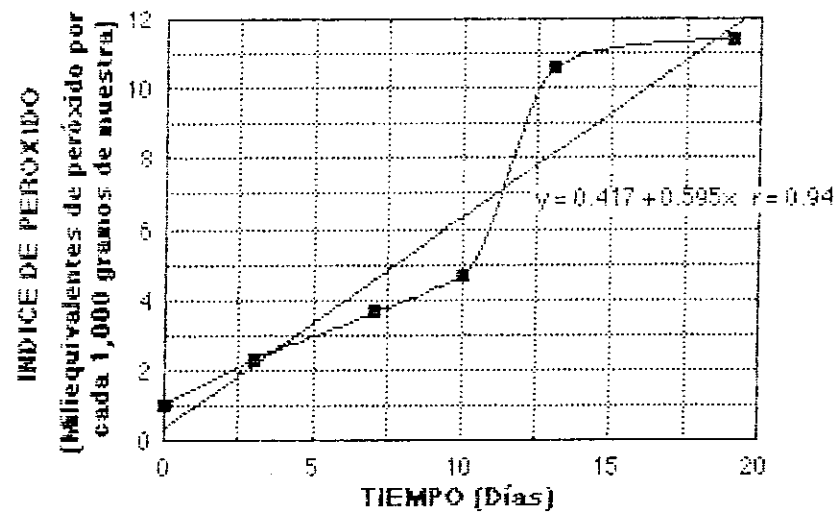


#### B. Manteca empacada al vacío

En la Tabla 5.2 del Apéndice B se muestran los índices de peróxido obtenidos para la manteca animal empacada al vacío a las tres temperaturas estudiadas. Al igual que para la muestra de manteca empacada como control, se construyeron las gráficas correspondientes para determinar el orden de la reacción (Gráficas 5.9 - 5.14). Se observa de los resultados que, al igual que en el caso anterior, los datos se ajustan mejor para las gráficas donde se graficó directamente el índice de peróxido; por lo tanto, se confirma de nuevo que el orden de reacción que se lleva a cabo en la rancidez de la manteca animal es de cero orden. Los datos ya resumidos se observan en la Gráfica 5.15. Continúa la tendencia a existir incrementos en el índice de peróxido con incrementos en la temperatura. De otra manera, para que se alcance un valor determinado en el índice de peróxido, se requiere un mayor período de tiempo para la manteca que se encuentra empacada al vacío que para la manteca empacada como control.

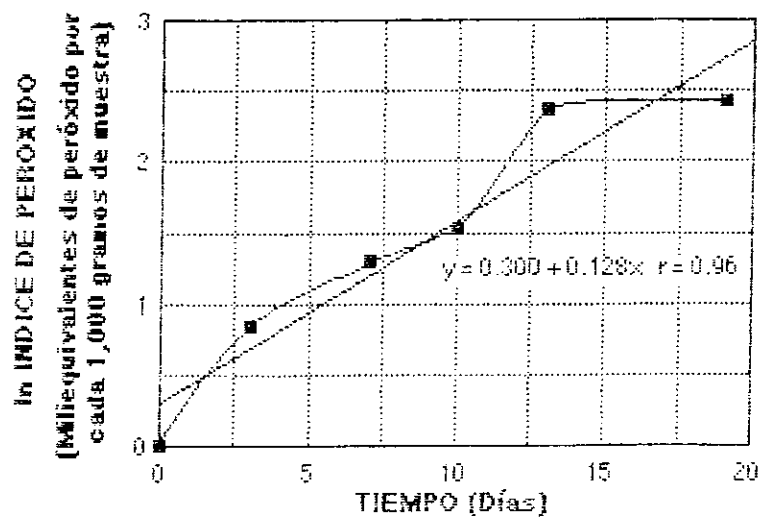
Gráfica 5.9

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío a 35°C



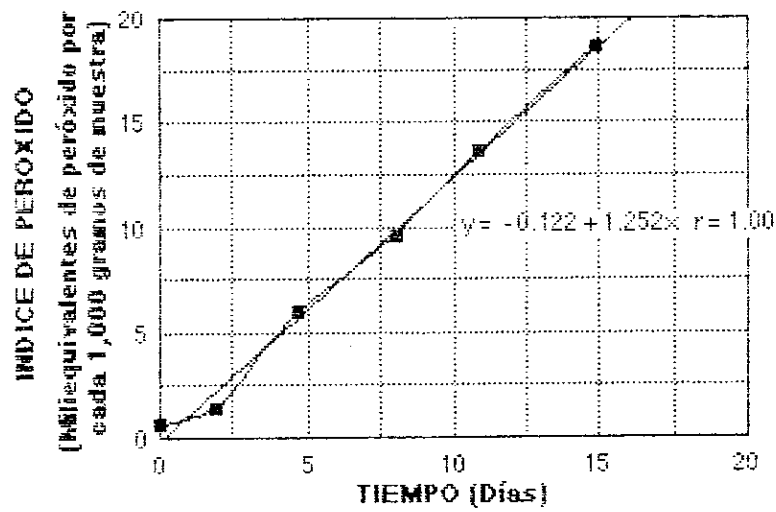
Gráfica 5.10

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío a 35°C



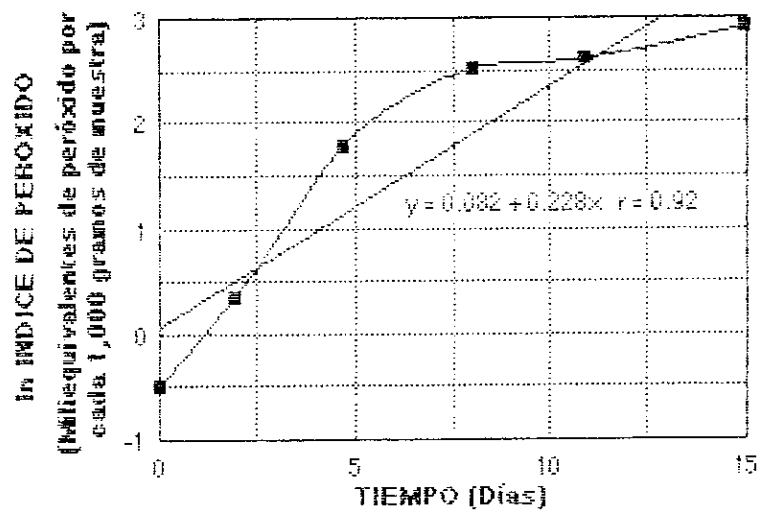
Gráfica 5.11

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empaçada  
al vacío a 50°C



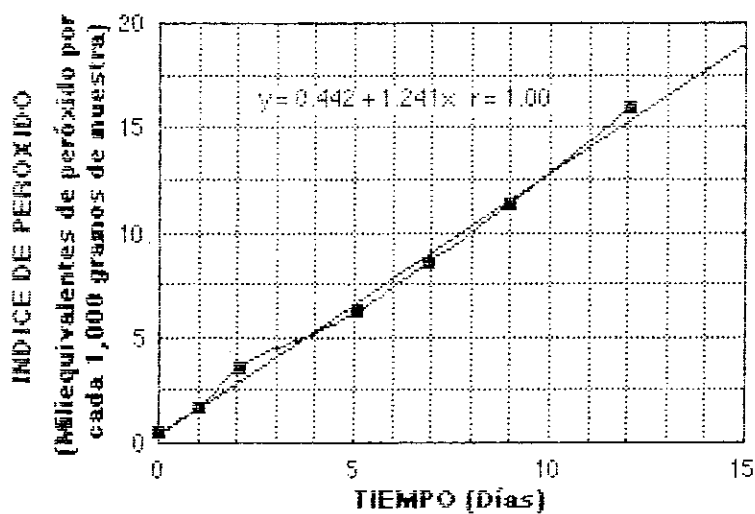
Gráfica 5.12

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empaçada  
al vacío a 50°C



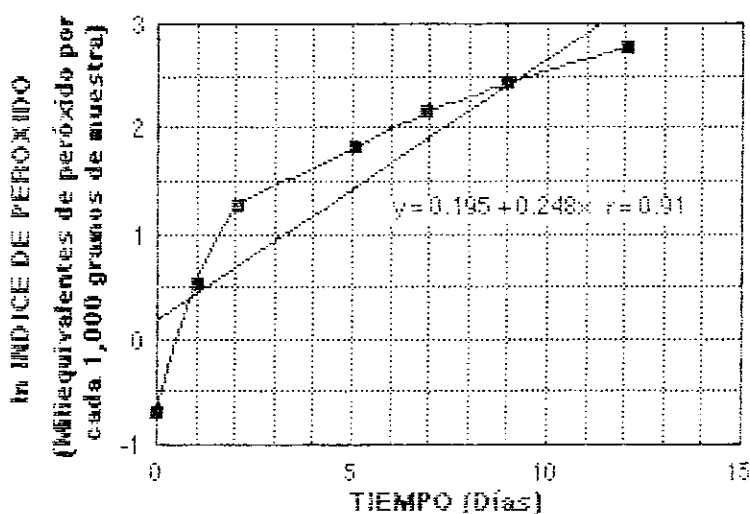
Gráfica 5.13

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío a 65°C



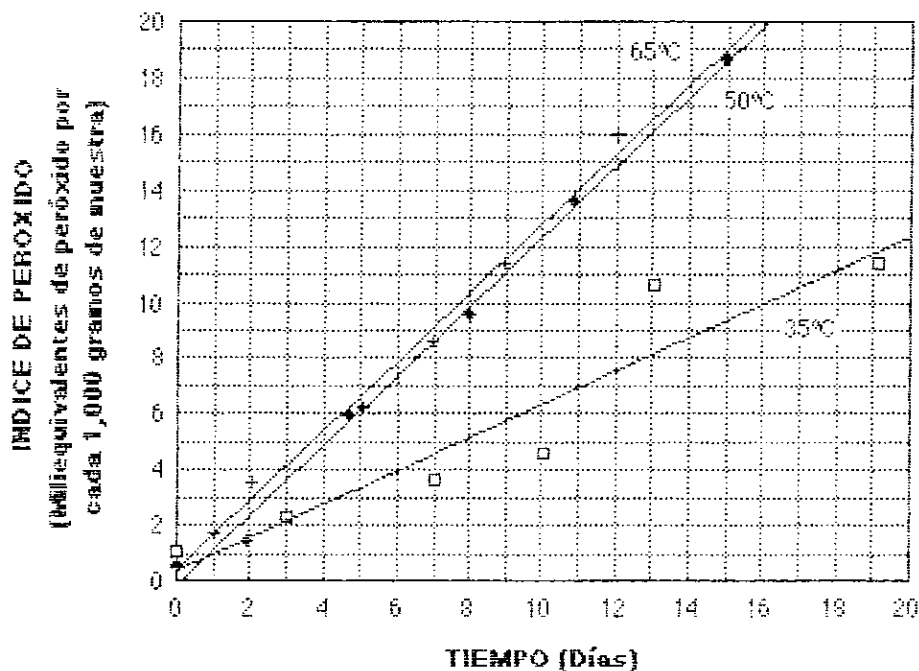
Gráfica 5.14

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío a 65°C



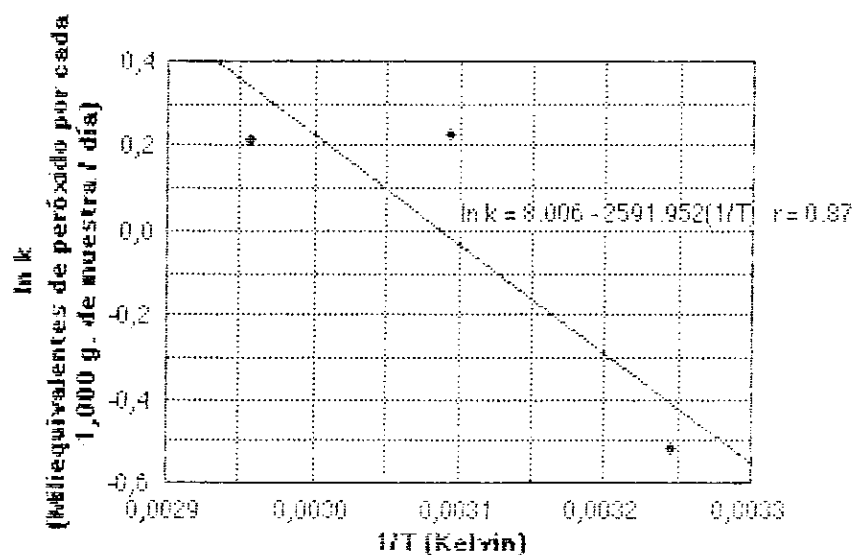
Gráfica 5.15

Índice de Peróxido para la manteca empacada al vacío  
a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°C



Gráfica 5.16

Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura  
para la muestra empacada al vacío



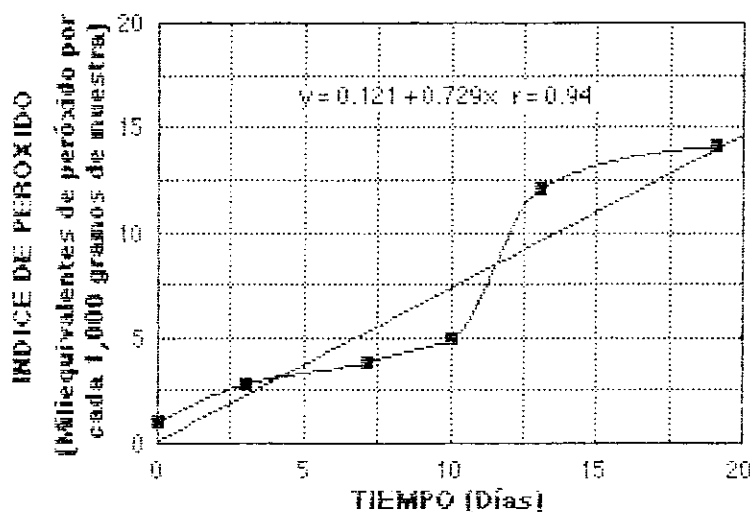
El gráfico de Arrhenius correspondiente a los datos de las constantes de reacción se observa en la Gráfica 5.16, en donde se obtuvo que la ecuación que relaciona la temperatura con la constante de velocidad de reacción es  $\ln k = 8.006 - 2,591.952(1/T)$ .

### C. Manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno

Los datos obtenidos para el índice de peróxido para la manteca que se empacó al vacío compensado con nitrógeno se observan en la Tabla 5.3 (Apéndice B). Con esos datos se construyeron las Gráficas 5.17-5.22, que se muestran a continuación. Se observa de nuevo que el ajuste de los datos es mejor para un orden de reacción de cero orden. Con esto se confirma el hecho de que la reacción que se lleva a cabo durante la rancidez oxidativa de la manteca animal es de cero orden. Todos los datos resumidos para la muestra que se empacó al vacío compensado con nitrógeno se pueden observar en la Gráfica 5.23.

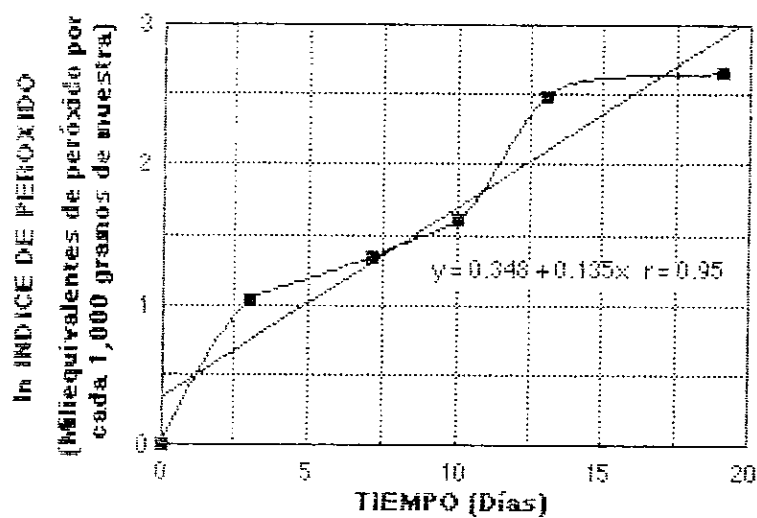
**Gráfica 5.17**

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 35°C



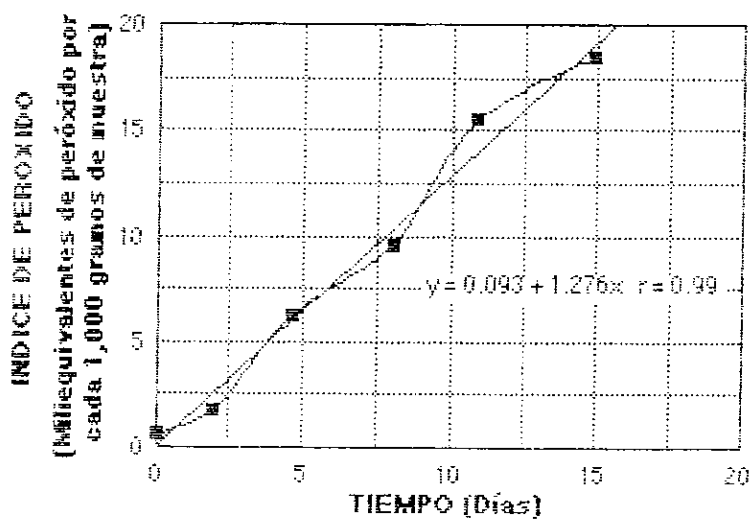
Gráfica 5.18

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío compensado con nitrógeno a 35°C



Gráfica 5.19

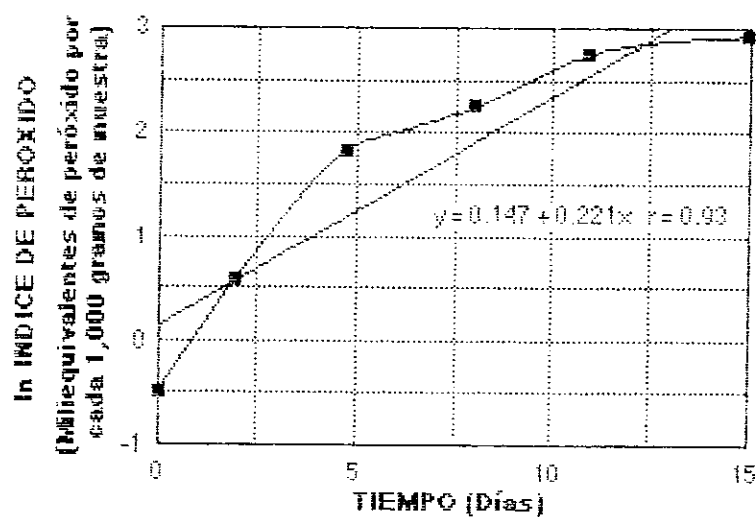
Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada  
al vacío compensado con nitrógeno a 50°C





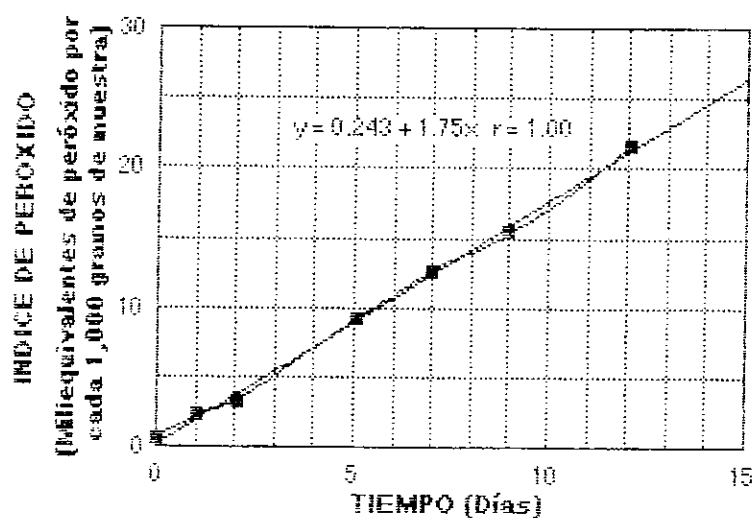
Gráfica 5.20

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 50°C



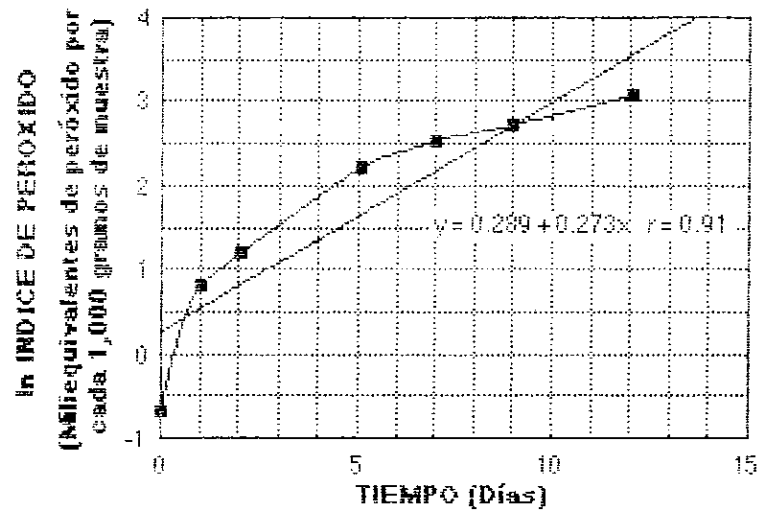
Gráfica 5.21

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 65°C



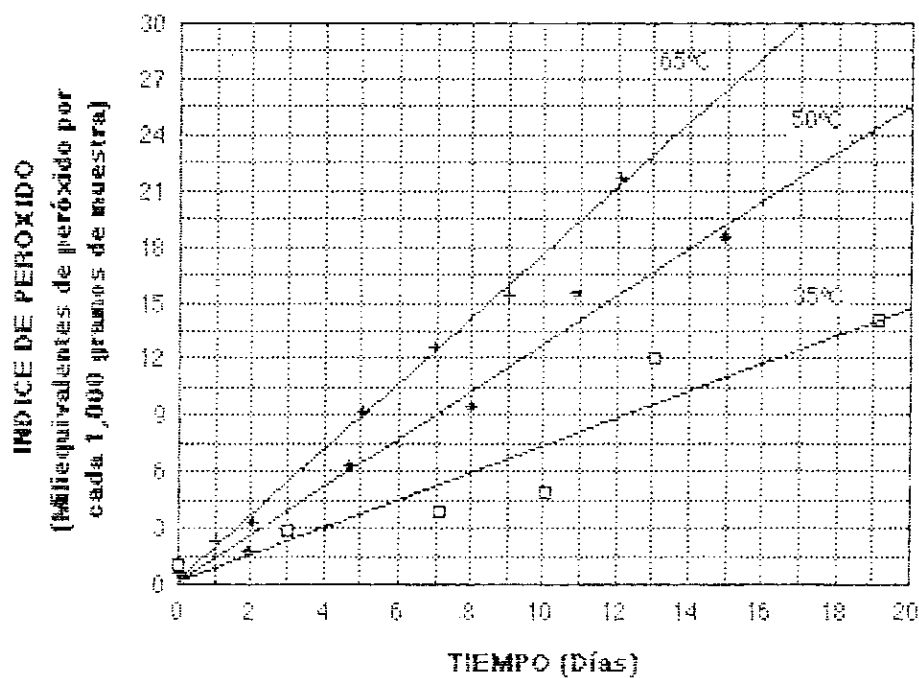
Gráfica 5.22

Índice de Peróxido vs. tiempo para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a 65°C



Gráfica 5.23

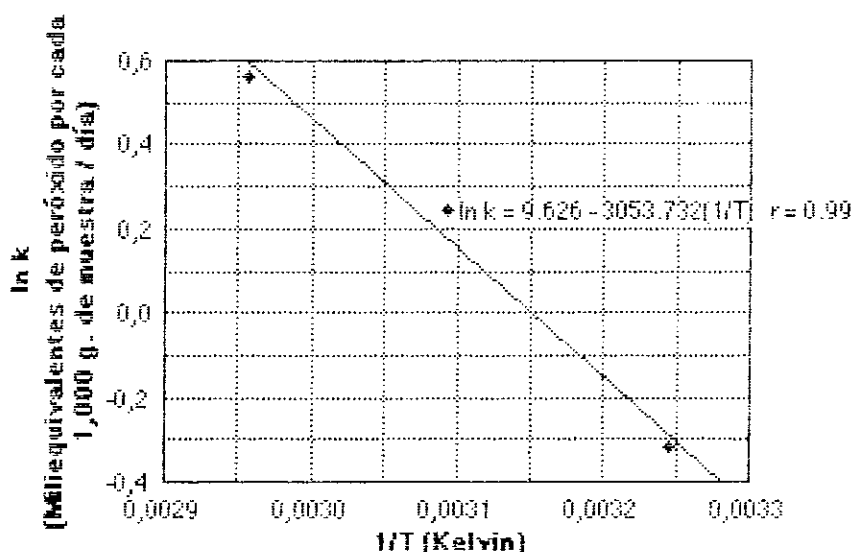
Índice de Peróxido para la manteca empacada al vacío compensado con nitrógeno a las tres temperaturas: 35, 50 y 65°C



Observando las gráficas anteriores, se evidencia que permanece la tendencia a seguir existiendo incrementos en el índice de peróxido a medida que se sube la temperatura para un mismo tiempo de residencia de la manteca dentro del horno. De igual manera que en los casos anteriores, se obtuvo la gráfica que nos relaciona la constante de reacción vs. la temperatura, la cual se observa en al Gráfica 5.24 que se muestra a continuación. La ecuación obtenida en este caso fue  $\ln k = 9,626 - 3,053.732(1/T)$ .

**Gráfica 5.24**

Constante de velocidad de reacción (k) vs. temperatura para la muestra empaçada al vacío compensado con nitrógeno

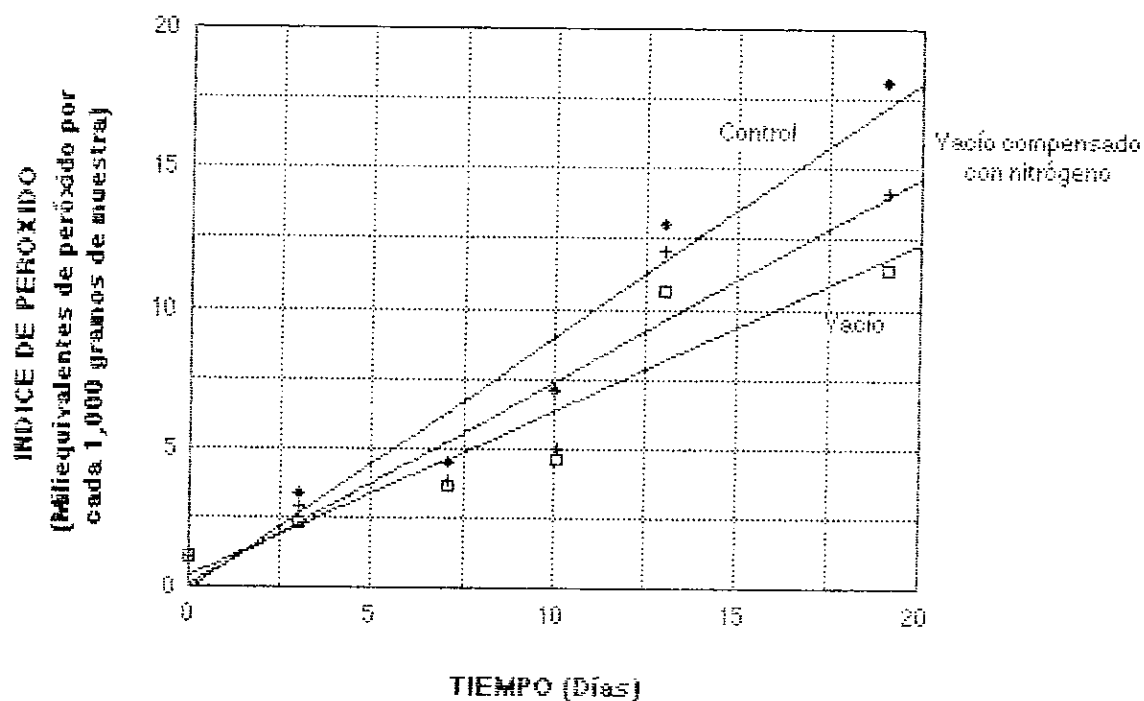


Teniendo los resultados de todas la muestras, se observa el efecto que hace el empaque al vacío en retardar la rancidez en la manteca animal, comparado con el empaque normal que es utilizado. Relacionando los tres diferentes medios de empaque se observa que tanto el empaque al vacío como el empaque al vacío compensado con nitrógeno, prolongan la vida de anaquel de la manteca animal. Numéricamente, se observó que para un mismo tiempo de residencia dentro del horno a una misma temperatura, el valor obtenido en el índice de peróxido

para la manteca empaçada como control es mayor que para la manteca empaçada al vacío compensado con nitrógeno, y estos últimos valores son mayores que para la manteca empaçada al vacío. Estos resultados se observan gráficamente en las Gráficas 5.25 - 5.27 donde se observa el comportamiento de cada muestra a las diferentes temperaturas de estudio.

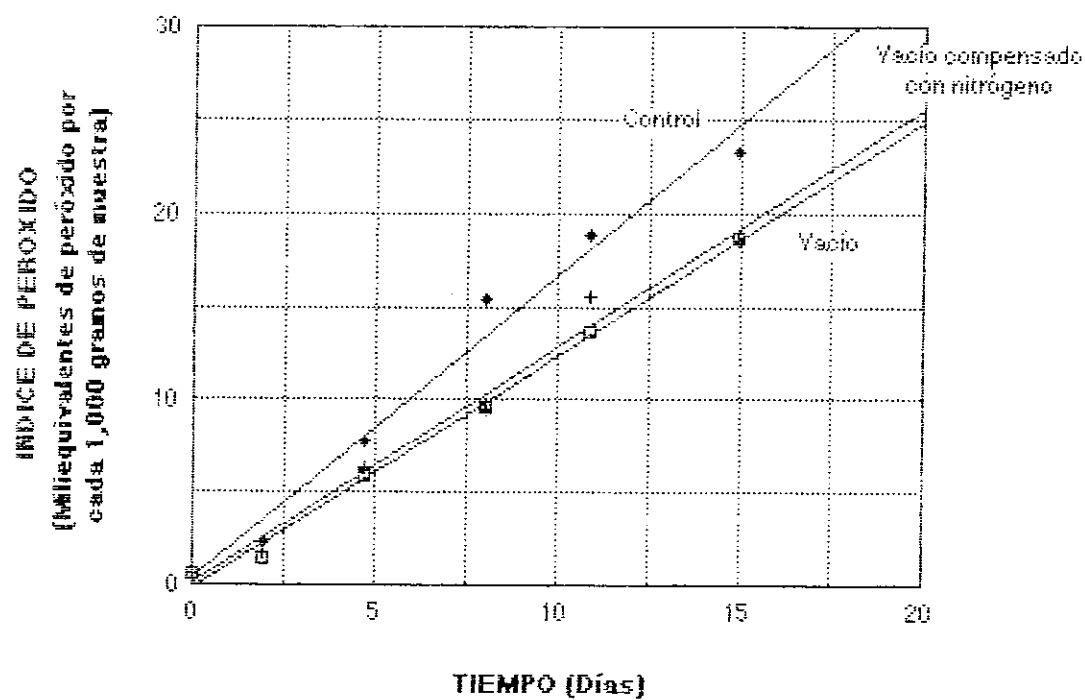
**Gráfica 5.25**

Indice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empaçadas: control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 35°C



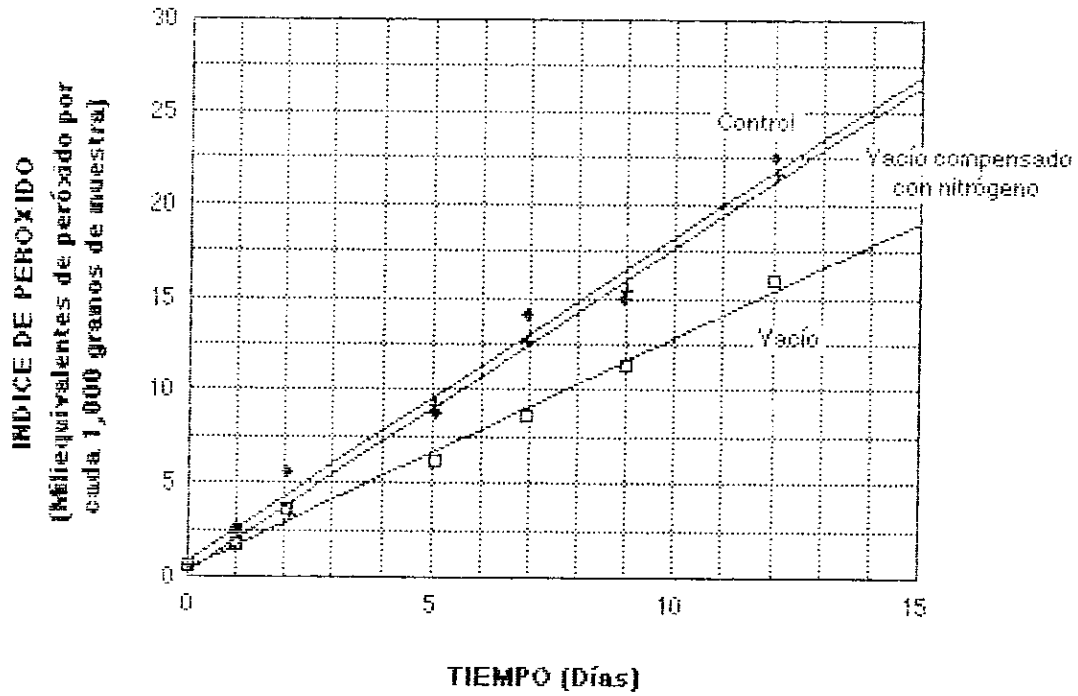
Gráfica 5.26

Índice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empacadas:  
control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 50°C



Gráfica 5.27

Índice de peróxido vs. tiempo para las tres muestras de manteca empacadas:  
control, vacío, vacío compensado con nitrógeno a 65°C



## VI. DISCUSION

La manteca o en general las grasas tienen como principal reacción degradativa el apareamiento de rancidez. Se considera que se rancian y deben sacarse del mercado cuando alcanzan un índice de peróxido de 9 (Fuente: Olmeca S.A., Ing. Angel Altán). Por lo general una manteca, grasa o aceite debe tener un índice de peróxido inicial de 0.4 - 0.6 miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g de muestra. Por los análisis del índice de peróxido realizados, se obtuvo que la manteca, inicialmente, tenía un índice que osciló entre 0.504 y 1.009 miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g de muestra. Al hacer una prueba organoléptica (sensorial), no se percibió sabor rancio en el inicio de las pruebas.

Al comparar las tres técnicas de empaque se observó una tendencia similar en el comportamiento del índice de peróxido respecto de la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, la manteca se hace más rancia en un menor tiempo. Haciendo una prueba organoléptica (sensorial), el sabor rancio se percibe cuando se alcanza un índice de peróxido entre 7 y 8 miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g de muestra. Comparando con datos de la literatura observamos que este valor es menor al que se considera como un producto no aceptable en el mercado. La diferencia puede deberse a que la manteca que se estudió era manteca animal y por esta razón no contiene la cantidad de antioxidantes naturales como los que posee la manteca vegetal, lo cual provoca que la manteca se haga rancia más rápidamente.

Se observa en las Gráficas 5.1 - 5.7, 5.9 - 5.15 y 5.17 - 5.23, que el ajuste de los datos es de una reacción de cero orden. Debido a que el orden de reacción puede determinarse únicamente en forma experimental, se concluyó que el tipo de reacción que se lleva a cabo en la rancidez oxidativa de la manteca animal es de cero orden, por lo que la ecuación correspondiente es  $x = kt$ , donde  $x$  es el índice de peróxido,  $k$  la constante de velocidad de reacción, y  $t$  el tiempo de vida de anaquel.

En las Gráficas 5.7, 5.15 y 5.23 puede observarse que la pendiente de las ecuaciones obtenidas, para cada una de las pruebas realizadas, aumentan al aumentar la temperatura. Esto es lo mismo que decir que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura. Esta tendencia era de esperarse ya que la temperatura es un factor que acelera la velocidad con que se lleva a cabo una reacción. Comparando las gráficas, también se puede observar que los valores de la constante de reacción,  $k$ , son mayores para la manteca empacada como control, luego para la muestra que se empacó con vacío compensado con nitrógeno y por último para la manteca que se empacó al vacío, como se observa en la tabla a continuación (Tabla 6.1).

**Tabla 6.1**

Valores de las constantes de reacción obtenidos para las diferentes muestras a las temperaturas estudiadas

MUESTRA	TEMPERATURA	CONSTANTE DE REACCION
Control	65	1.739
	50	1.625
	35	0.912
Vacío	65	1.241
	50	1.252
	35	0.592
Vacío compensado con nitrógeno	65	1.750
	50	1.278
	35	0.729

De esto se puede llegar a decir a primera vista, que el tiempo de duración de vida de anaquel va a ser más prolongado para la manteca empacada al vacío que para las otras muestras, ya que se requerirá de un mayor tiempo para que la manteca se rancie.

Al realizar las Gráficas de Arrhenius (Gráfica 5.8, 5.16 y 5.24) se obtienen las ecuaciones que relacionan la temperatura con la velocidad de reacción. Con estas ecuaciones se puede predecir el tiempo máximo de almacenamiento de la manteca, sin que ella se rancie, ya que se conoce que la reacción que se lleva a cabo es de cero orden. En el Apéndice C se muestran los cálculos y re-



resultados obtenidos al predecir la vida de anaquel de la manteca animal si ésta fuera almacenada a temperatura ambiente (25°C). De los resultados se observó que la vida de anaquel de la manteca se ve prolongada al empacar la misma en un empaque con vacío, siendo el valor encontrado para el control de 11.7 días, para vacío compensado con nitrógeno de 16.7 días, y para vacío de 17.9 días. De igual manera se predijo la vida de anaquel de la manteca almacenándola a temperatura de refrigeración (4°C), donde se obtuvo que la vida de anaquel para la manteca empacada como control es de 20.8 días, para la muestra empacada al vacío compensado con nitrógeno 36.2 días y para la manteca empacada al vacío de 34.6 días. Numéricamente, se documenta que existe ventaja en utilizar el empaque al vacío o el empaque al vacío compensado con nitrógeno, ya que la vida de anaquel de la manteca puede prolongarse. Normalmente, a la manteca que se le realizó la prueba se le estima una vida de anaquel en refrigeración de 6 días, por lo que este método prolonga dicha vida a 35 días, aproximadamente.

Analizando los resultados, se observó que no existe diferencia estadísticamente significativa (t de Student,  $\alpha = 95\%$ ) entre la manteca que se empacó al vacío compensado con nitrógeno y la manteca empacada al vacío; así como también no existe diferencia estadísticamente significativa (t de Student,  $\alpha = 95\%$ ) entre las muestras que se empacaron al vacío y las muestras control. Resumiendo, se llega a concluir que no existe diferencia significativa en la prolongación de la vida de anaquel de la manteca empacándola al vacío o empacándola en un medio de vacío compensado con nitrógeno.

Sin embargo, existen productos que no se ven beneficiados al ser empacados en un medio con vacío compensado con nitrógeno, como lo es la industria de los quesos. Una desventaja que puede observar del empaque al vacío compensado con nitrógeno es que aumenta el tamaño del empaque, ya que el gas, en este caso, nitrógeno, aumenta el volumen del empaque y esto provoca mayor espacio de anaquel. En cambio, si se empaca al vacío, el tamaño del empaque se ve reducido y el espacio de anaquel que ocupa es menor. Una ventaja que se ha observado del

empaques al vacío es en la industria de los productos cásmicos, ya que el consumidor puede ver el producto, y el empaque le da al mismo una mejor apariencia.

Utilizando los valores de las constantes de velocidad de reacción encontradas en cada muestra analizada, se realizó una prueba de Diferencia Mínima Significativa (DMS) entre los datos. En ella se encontró que existe diferencia significativa ( $\alpha = 5\%$ ) entre las medias de las constantes de velocidad de reacción para cada una de las muestras. Por lo tanto, se concluye que existe diferencia significativa en la velocidad de reacción de degradación de la manteca animal al ser ésta empaçada en un medio con vacío, en vacío compensado con nitrógeno y el empaque normal. Por medio de estos resultados se observó que la vida de anaquel se ve prolongada al ser empaçada la manteca animal en un medio de vacío.

### VII. CONCLUSIONES

- A. El orden de reacción que se lleva a cabo durante la rancidez oxidativa de la manteca animal es de cero orden,  $x = kt$ , donde  $x$  es el índice de peróxido,  $k$  la constante de velocidad de reacción, y  $t$  el tiempo de vida de anaquel.
- B. La vida de anaquel estimada para la manteca animal a 25°C es de: 11.7 días para el control, 16.7 días para vacío compensado con nitrógeno, y 17.9 días para vacío.
- C. La vida de anaquel estimada para la manteca animal a 4°C (temperatura de refrigeración) es de: 20.8 días para el control, 36.2 días para vacío compensado con nitrógeno, y 34.6 días para vacío.
- D. No existe diferencia estadísticamente significativa ( $t$  de Student,  $\alpha = 95\%$ ) entre el empaque al vacío, vacío compensado con nitrógeno y el empaque normal de la manteca animal en la prolongación de la vida de anaquel, para todas las temperaturas estudiadas (35, 50 y 65°C).
- E. Existe diferencia estadísticamente significativa (DMS,  $\alpha = 5\%$ ) entre las medias de las constantes de velocidad de reacción de las muestras de manteca animal empaquetada al vacío, vacío compensado con nitrógeno y el empaque normal.

## **VIII. RECOMENDACIONES**

- A.** Hacer predicciones de vida de anaquel en otros productos alimenticios, cuya vida de anaquel se ve limitada por el medio del empaque.

## IX. BIBLIOGRAFIA

1. Anzueto, C.R. "Vida de Anaquel de Productos Alimenticios Procesados". 1er. Congreso Nacional de la Industria de Alimentos, Asociación Guatemalteca de Tecnólogos de Alimentos, Guatemala. Memorias del Primer Congreso Nacional de la Industria de Alimentos.
2. Cardona L., J.F. "Evaluación de Antioxidantes en el Aceite Vegetal de Semilla de Algodón Winterizado y Deodorizado". Tesis para optar el título de Ingeniero Químico Industrial. Universidad Rafael Landívar. Facultad de Ingeniería.
3. Charley, H. Tecnología de Alimentos. 2da. reimpresión. Editorial Limusa, S. A. de C.V., México, D.F. 767pp.
4. DeAntonis, B.A. "Films, Nylon". The 1982 Packaging Encyclopedia. Cahners Publication, 1982 27(4): 80
5. Decrosier, N.W. Elementos de Tecnología de Alimentos. 5ta. impresión. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México, D.F. 783pp.
6. Hoel, P.G. Estadística Elemental. 5ta. impresión. Compañía Editorial Continental, S.A., México, D.F. 328pp.
7. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Método Cd 8-53. Peroxide Value.
8. Labuza, T.P. Shelf-Life Dating of Foods. Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Connecticut, U.S.A. 500 pp.
9. Morelli, J.R. "Envasado al Vacío de Carnes Frescas y Procesadas". Seminario Técnico: Procesamiento y Empaque de Productos Alimenticios.
10. Muzikowski, J.A. "Polymers, High-Density Polyethylene". The 1982 Packaging Encyclopedia. 27(4): 115-116.
11. Potter, N. La Ciencia de los Alimentos. 2da. Edición. EDUTEX, S.A., México, D.F. 749pp. 1978
12. Snedecor, G.W. y W.G. Cochran. Statistical Methods. 7a. Edición. The Iowa State University Press, U.S.A. 507pp.
13. Sparskowski, W. "Empaque. Tendencias en el Mercado Europeo". Industria Alimenticia. 3 1992 (8): 30.
14. Williams, K.A. Oils, Fats and Fatty Foods. Their Practical Examination. 4th. Edition. Hazell, Watson and Viney Ltd., England. 488 pp.

15. Young, W.E. "Vacuum and Gas Packages-Flexible". The 1982 Packaging Encyclopedia. 1982 27 (4): 192-194
16. Young, W.E. "Vacuum Packaging Trends". Modern Packaging Encyclopedia. 43 (7A): 191-1970 194.

## APENDICE A

### INDICE DE PEROXIDO Método Ácido Acético - Cloroforno Método Oficial A.O.C.S., Cd 8-53 (Oficial 1960; Revisado 1986; Reaprobado 1989)

Definición: Este método determina todas las substancias, en términos de miliequivalentes de peróxido por 1,000 gramos de muestra, que oxidan el yoduro de potasio (KI) bajo las condiciones del análisis. Estas substancias generalmente se asumen que son peróxidos o productos similares de la oxidación de grasas.

Aplicación: Este método es aplicable a todos los aceites y grasas nomiales, incluyendo margarina. Este método es altamente empírico y cualquier variación en el procedimiento puede significar una variación en los resultados.

#### Equipo:

1. Pipeta Mohr, de 1 ml.
2. Matraz Erlenmeyer de 250 ml con tapón

#### Reactivos

1. Solución de ácido acético-cloroforno, 3:2 w/v. Mezcle tres partes por volumen de ácido acético glacial, grado reactivo, con 2 partes por volumen de cloroforno, grado U.S.P.
2. Solución saturada de yoduro de potasio, grado A.C.S., en agua destilada, preparada cada día de análisis disolviendo un exceso de KI en agua destilada recientemente hervida. Asegúrese que la solución permanezca saturada lo cual está indicado por la presencia de cristales no disueltos. Guárdese en la oscuridad. Analícese diariamente agregando 2 gotas de solución indicadora de almidón a 0.5 ml. de solución de ácido acético-cloroforno. Si se

foma una coloración azul que requiere más de 1 gota de solución 0.1N de tiosulfato sódico para desaparecer, descarte la solución y prepare una nueva.

3. Solución de tiosulfato de sodio, 0.1N. Prepárese disolviendo 24.9 g de tiosulfato de sodio en 1 litro de agua destilada. Estandarícese con dicromato de potasio. Secar dicromato de sodio previamente molido a 105°C por 2 horas y enfriar en desecador. Pesar 0.16-0.22 g de dicromato de potasio en balón aforado de 500 ml. Disolver en 25 ml de agua destilada y agregar 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 20 ml de solución de yoduro de potasio. Dejar reposar por 5 minutos y agregar 100 ml de agua destilada. Titular con solución de tiosulfato de sodio hasta que el color amarillo casi desaparezca. Agregar 1-2 ml de solución indicadora de almidón y continuar la titulación hasta la desaparición del color azul.

$$? N \text{ sol. tiosulfato de sodio} = \frac{20.394 \times \text{Peso } K_2Cr_2O_7}{\text{ml sol. tiosulfato}}$$

4. Solución de tiosulfato de sodio, 0.01N. Colocar 100 ml de solución tiosulfato de sodio 0.1N en balón volumétrico 1,000 ml. Aforar con agua destilada recién hervida.
5. Solución indicadora de almidón al 1%. Hacer una pasta con 1 g de almidón y una pequeña cantidad de agua destilada fría. Adicionar mezclando 100 ml de agua hirviendo y hervir por pocos segundos. Remover del calor y enfriar. Agregar ácido salicílico para preservar (1.25 g/litro). Mantener refrigerada a 4-10°C. Analícese colocando 5 ml de solución indicadora de almidón en 100 ml de agua y agregar 0.05 ml de solución de yoduro de potasio. El color azul intenso debe desaparecer con la adición de 0.05 ml de solución de tiosulfato de sodio 0.1N.

#### Procedimiento para grasas y aceites

1. Pese  $5.00 \pm 0.05$  g de la muestra en el Erlenmeyer de 250 ml y agregue 30 ml de solución de ácido acético-cloroforno. Agite todo el contenido hasta disolver la muestra. Agregue 0.5 ml de solución saturada de yoduro de potasio utilizando la pipeta Mohr.
2. Deje descansar la solución exactamente un minuto, agitándola ocasionalmente. Luego agregue 30 ml de agua destilada.



3. Titule con solución de tiosulfato de sodio 0.1N, agregándola gradualmente con agitación constante y vigorosa. Continúe la titulación hasta que la coloración amarilla casi haya desaparecido. Agregue 0.5 ml de solución indicadora de almidón. Continúe la titulación, agitando el Erlenmeyer vigorosamente para liberar todo el yodo de la fase de cloroformo. Continúe agregando el tiosulfato hasta que la coloración azul desaparezca.

NOTA: Si la titulación es menor de 0.5 ml, repita la determinación utilizando solución de tiosulfato de sodio 0.01N.

4. Conduzca la determinación diaria de un blanco únicamente con los reactivos. La titulación no deberá exceder 0.1 ml de solución 0.1N de tiosulfato de sodio.

#### Cálculos

El índice de peróxido con miliequivalentes de peróxido por 1,000 gramos de muestra es:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(S-B) \times N \times 1000}{\text{Peso muestra}}$$

en donde B es el gasto en ml para titular el blanco; S es el gasto en ml para titular la muestra; N es la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio y W es el peso de la muestra en gramos.

## APENDICE B

**Tabla 5.1**

Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empacada como control a las tres temperaturas estudiadas

Temperatura (°C)	Tiempo (días)	ml tiosulfato utilizados *	Índice de peróxido **	Prueba Organoléptica (rancidez)	
				olor	sabor
35	0	0.50	1.009	no	no
	3.0035	1.65	3.326	no	no
	7.0583	2.25	4.538	no	no
	10.0278	3.50	7.060	si	si
	13.0049	6.45	13.010	si	si
	19.0722	8.95	18.052	si	si
50	0	0.30	0.605	no	no
	1.9167	1.15	2.320	no	no
	4.6812	3.85	7.000	no	no
	7.9799	7.65	15.430	si	si
	10.8549	9.35	18.859	si	si
	14.9042	11.55	23.296	si	si
65	0	0.25	0.504	no	no
	1	1.30	2.622	no	no
	2.0451	2.30	5.648	no	no
	5.0668	4.33	8.724	si	si
	6.9306	6.35	14.018	si	si
	8.9306	7.40	14.926	si	si
	12.0333	11.20	22.590	si	si

\* Análisis efectuados en duplicado

\*\* Miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g. de muestra

**Tabla 5.2**

Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empaquetada al vacío a las tres temperaturas estudiadas

Temperatura (°C)	Tiempo (días)	ml tiosulfato utilizados *	Índice de peróxido **	Prueba Organoléptica (rancidez)	
				olor	sabor
35	0	0.50	1.009	no	no
	3.0104	1.15	2.320	no	no
	7.0644	1.80	3.631	no	no
	10.0382	2.30	4.639	no	no
	13.0257	5.25	10.589	si	si
	19.0854	5.65	11.396	si	si
50	0	0.30	0.605	no	no
	1.9257	0.70	1.412	no	no
	4.6896	2.95	5.950	no	no
	7.9917	4.75	9.581	si	si
	10.8632	6.75	13.615	si	si
	14.9146	9.25	18.657	si	si
65	0	0.25	0.504	no	no
	1.0104	0.85	1.714	no	no
	2.0556	1.78	3.580	no	no
	5.0792	3.08	6.202	no	no
	6.9410	4.25	8.572	si	si
	8.9688	5.65	11.396	si	si
	12.0465	7.90	15.934	si	si

\* Análisis efectuados en duplicado

\*\* Miliéquivalentes de peróxido por cada 1,000 g. de muestra

**Tabla 5.3**

Resultados del índice de peróxido y prueba organoléptica para la muestra de manteca animal empacada al vacío compensada con nitrógeno a las tres temperaturas estudiadas

Temperatura (°C)	Tiempo (días)	ml Niosulfato utilizados *	Índice de peróxido **	Prueba Organoléptica (rancidez)	
				olor	sabor
35	0	0.50	1.009	no	no
	3.0208	1.40	2.824	no	no
	7.0799	1.90	3.632	no	no
	10.0451	2.45	4.942	no	no
	13.0361	6.00	12.102	si	si
	19.0958	7.00	14.119	si	si
50	0	0.30	0.605	no	no
	1.9326	0.88	1.765	no	no
	4.6999	3.10	6.253	no	no
	8.0021	4.73	9.53	si	si
	10.8736	7.70	15.531	si	si
	14.9243	9.15	18.456	si	si
65	0	0.25	0.504	no	no
	1.0208	1.13	2.269	no	no
	2.0694	1.65	3.328	no	no
	5.0868	4.55	9.177	si	si
	6.9583	6.25	12.606	si	si
	8.9792	7.65	15.43	si	si
	12.0556	10.75	21.683	si	si

\* Análisis efectuados en duplicado

\*\* Millequivalentes de peróxido por cada 1,000 g. de muestra

**Tabla 5.4**

Valores obtenidos para las diferentes muestras para la obtención de las ecuaciones de Arrhenius

MUESTRA	1/T (1/K)	Cte. de reacción, k	ln k
Control	0.00296	1.739	0.553
	0.00309	1.625	0.486
	0.00325	0.912	-0.092
Vacío	0.00296	1.241	0.216
	0.00309	1.252	0.255
	0.00325	0.595	-0.519
Vacío compensado con nitrógeno	0.00296	1.750	0.560
	0.00309	1.276	0.244
	0.00325	0.729	-0.316

## APENDICE C

Las ecuaciones de Arrhenius encontradas fueron las siguientes:

- Muestra empacada como control  $\ln k = 7.339 - 2,266.443(1/T)$
- Muestra empacada con vacío  $\ln k = 8.006 - 2,591.952(1/T)$
- Muestra empacada con vacío compensado con nitrógeno  $\ln k = 9.629 - 3,053.732(1/T)$

Para Temperatura ambiente,  $T = 25^{\circ}\text{C} = 298.15\text{K}$

- $k_{\text{Control}} = 0.768982$
- $k_{\text{Vacío}} = 0.502857$
- $k_{\text{Vacío compensado con nitrógeno}} = 0.539956$

La reacción de cero orden,  $x = kt$ , de donde obtenemos que  $t = x/k$ , donde  $x$  es igual a 9 miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g. de muestra.

- $t_{\text{Control}} = 11.703785$  días
- $t_{\text{Vacío}} = 17.8977$  días
- $t_{\text{Vacío compensado con nitrógeno}} = 16.6600$  días

Para una temperatura de,  $T = 4^{\circ}\text{C} = 277.15\text{K}$

- $k_{\text{Control}} = 0.432282$
- $k_{\text{Vacío}} = 0.260237$
- $k_{\text{Vacío compensado con nitrógeno}} = 0.248494$

La reacción de cero orden,  $x = kt$ , de donde obtenemos que  $t = x/k$ , donde  $x$  es igual a 9 miliequivalentes de peróxido por cada 1,000 g. de muestra.

- $t_{\text{Control}} = 20.8197$  días
- $t_{\text{Vacío}} = 34.5839$  días
- $t_{\text{Vacío compensado con nitrógeno}} = 36.2182$  días