

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA
FACULTAD DE INGENIERÍA EN INDUSTRIAS ALIMENTARIAS
DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E
INGENIERIA DE ALIMENTOS



"SIMULACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL DEL ACEITE DE SOYA
(*Glycine max*), UTILIZANDO PRUEBAS ACELERADAS"

Tesis

Para optar al título de:

INGENIERO EN INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

LUIS ALBERTO AYALA GODOY

PROMOCIÓN 2011 - II

Tingo María- Perú

Año 2012



J11

A93

Ayala Godoy, Luis Alberto

Simulación del tiempo de vida útil del aceite de soya (*Glycine max*), utilizando pruebas aceleradas Tingo María 2012

90 páginas; 27 cuadros; 12 fgrs.; 35 ref.; 30 cm.

Tesis (Ingeniero en Industrias Alimentarias) Universidad Nacional Agraria de la Selva, Tingo María (Perú). Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias.

1. PERÓXIDO

2. SIMULACIÓN

3. ACEITE

4. CINÉTICA

5. VIDA ÚTIL

6. SOYA



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA
Tingo María
FACULTAD DE INGENIERIA EN INDUSTRIAS ALIMENTARIAS
Av. Universitaria s/n. Teléfono (062) 561385 – Fax (062) 561156
Apart. Postal 156 Tingo María E.mail; fia@unas.edu.pe

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los Miembros del Jurado que suscriben, reunidos en acto público el 20 de julio de 2012, a horas 5:00 p.m. en la Sala de Grados de la Universidad Nacional Agraria de la Selva, ubicada en la ciudad de Tingo María, provincia de Leoncio Prado, departamento de Huánuco, para calificar la tesis presentado por el Bach. **AYALA GODOY, Luis Alberto**, titulada:

“SIMULACION DEL TIEMPO DE VIDA UTIL DEL ACEITE DE SOYA (*Glycine max*), UTILIZANDO PRUEBAS ACELERADAS”

Después de haber escuchado la sustentación, las respuestas a las preguntas formuladas, lo declaran **APROBADO** con el calificativo de **MUY BUENO**; en consecuencia el Bachiller, queda apto para recibir el título de **Ingeniero en Industrias Alimentarias** del Consejo Universitario, de conformidad con el Art. 22° de la Ley Universitaria 23733; los artículos 51° y 52° del Estatuto de la Universidad Nacional Agraria de la Selva.

Tingo María, 24 de julio de 2012

Ing. Eduardo Cáceres Almenara
Presidente

Ing. Williams Roldán Carbajal
Miembro

Ing. Luz M. Follegatti Romero
Miembro

Ing. Jaime E. Basilio Atencio
Asesor

DEDICATORIA

A nuestro divino creador:

Por brindarme la vida, sabiduría, paciencia, e iluminar mi camino para poder alcanzar mis metas y continuar hasta el último momento de mi vida.

A mis padres:

Juan Ayala Montalvo y Alejandrina Godoy Rojas por su apoyo económico, moral y comprensión, paciencia, motivación y sacrificio para lograr mi más deseado anhelo.

A mis hermanos:

Juan Mecias Ayala Godoy, Juan Geremias Ayala Godoy y Juan Porfirio Ayala Godoy por su cariño, comprensión y apoyo moral, económico en los momentos más difíciles para lograr mis grandes anhelos y metas.

A mi cuñada:

María García Rodríguez, por su ayuda incondicional y consejos para terminar mi carrera profesional.

A mis sobrinas:

Yelitza E. Ayala García y Lizeth D. Ayala García, por su cariño y quienes son la razón de mi superación.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a nuestro divino creador por todo.

A quienes desde el inicio de mi vida me llevaron por un buen camino, y aunque es una forma mínima de agradecer por todo su esfuerzo y dedicación, y solo quiero que sepan que todos mis logros son sus logros. Gracias a mis padres Juan Ayala Montalvo y Alejandrina Godoy Rojas y a mis hermanos Juan Mecias, Juan Geremias y Juan Porfirio por el apoyo que me brindaron durante todos mis estudios y aún en los momentos difíciles ellos supieron como motivarme para seguir adelante.

A los que me apoyaron y confiaron en mi para lograr este objetivo, gracias a todos mis familiares y amigos.

A la Universidad Nacional Agraria de la Selva mi alma mater y en especial a la Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias por la oportunidad de estudiar la carrera de ingeniería en Industrias Alimentarias

A todos y cada uno de los profesores que me impartieron su cátedra, en gran parte es por ellos que adquirí los conocimientos sobre la carrera de Ingeniería en Industrias Alimentarias.

A mi asesor de tesis, Ing. Basilio Atencio, Jaime E. quien mostro mucho interés, por su tiempo y dedicación em la asesoría del presente trabajo de investigación y en especial por sus orientaciones, alcances y consejos.

Al Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA), por las facilidades de la obtención de las muestras de aceite para el desarrollo de esta tesis. Al Jefe Zonal Lic. Adm. Víctor Raúl García Negrete, Lic. Adm. José Lozano Vargas y al Ing. Jorge Escalante Soplín, pues gracias a ellos se pudo conseguir el aceite y a los trabajadores del Equipo Zonal Huánuco.

A los ingenieros designados como jurado calificador, por su tiempo en la revisión de este trabajo de investigación.

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1. Antecedentes.....	3
2.1.1. Estructura.....	4
2.1.2. Composición.....	6
2.2. Oxidación o rancidez oxidativa.....	8
2.2.1. Mecanismo de la autooxidación.....	9
2.2.2. Factores que favorecen la oxidación.....	9
2.2.3. Efectos nocivos de las grasas oxidadas.....	10
2.2.4. Determinación analítica del enranciamiento.....	11
2.3. Estabilidad y tiempo de vida en anaquel de los alimentos.....	13
2.3.1. Estabilidad de aceites comestibles.....	13
2.3.2. Definición e importancia del tiempo de vida en anaquel.....	16
2.3.3. Metodología para la estimación del tiempo de vida en anaquel.....	17
2.3.4. Factores que influyen la vida en anaquel.....	19
2.3.5. Prueba de estabilidad acelerada de la vida en anaquel.....	20
2.3.6. Cinética de reacciones básicas para predecir la pérdida de la calidad en los alimentos.....	22
2.3.7. Efecto de la temperatura en la velocidad de deterioro (k).....	30
2.3.8. Determinación de los parámetros cinéticos.....	35

III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
3.1. Lugar de ejecución.....	37
3.2. Materiales y equipos.....	37
3.2.1. Materia prima.....	37
3.2.2. Materiales de laboratorio.....	37
3.2.3. Equipos.....	38
3.2.4. Reactivos.....	38
3.3. Métodos de análisis.....	39
3.3.1. Índice de peróxido por el método de la AOAC (1995).....	39
3.3.2. Índice de acidez.....	40
3.3.3. Pruebas espectrofotométrica ultravioleta a 233 y 268nm.....	40
3.3.4. Análisis estadístico.....	41
3.4. Metodología experimental.....	41
3.4.1. Evaluación durante el almacenamiento de aceite de soya.....	41
3.4.2. Determinación de los parámetros de cinética.....	42
3.4.3. Simulación del tiempo de vida del aceite de soya.....	44
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45
4.1. valuación del índice de peróxido durante el almacenamiento.....	45
4.1.1. Análisis estadístico de la influencia de la temperatura y tiempo de almacenamiento en la formación de peróxidos.....	50
4.2. Determinación de los parámetros de cinética para la formación de peróxidos.....	51
4.2.1. Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para índice de peróxido (I.P).....	51

4.2.2	Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para el índice de peróxido (I.P).....	52
4.3	Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, en función de Índice de Peróxidos.....	56
4.3.1	Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de peróxido a diferentes temperaturas.....	56
4.3.2	Simulación del tiempo de vida del aceite de soya a diferentes temperaturas en función del índice de peróxido.....	58
4.3.3	Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, para las diferentes provincias del departamento de Huánuco.....	59
4.4	Resultado de la evaluación de la acidez durante el almacenamiento de aceite de soya.....	61
4.5	Resultado de la determinación de parámetros de cinética para la acidez.....	64
4.5.1	Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (k), para la acidez.....	64
4.5.2	Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la acidez.....	65
4.6	Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, en función de la acidez.....	66
4.6.1	Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de acidez a diferentes temperaturas.....	66
4.6.2	Simulación del tiempo de vida del aceite de soya, a diferentes temperaturas en función a la acidez.....	67

4.7	Resultado de la evaluación de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) durante el almacenamiento de aceite de soya.....	69
4.8	Resultado de la determinación de los parámetros de cinética para la prueba espectrofotométrica a 233nm (λ_{233}).....	70
4.8.1	Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para la prueba espectrofotométrica a 233nm (λ_{233}).....	70
4.8.2	Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}).....	71
4.9	Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de la prueba espectrofotométrica a 233nm (λ_{233}) a diferentes temperaturas.....	73
4.10	Resultado de la evaluación de la prueba espectrofotométrica a 268nm (λ_{268}) durante el almacenamiento de aceite de soya.....	74
4.11	Resultado de la determinación de los parámetros de cinética para la prueba espectrofotométrica a 268nm (λ_{233}).....	75
4.11.1	Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para la prueba espectrofotométrica a 268nm (λ_{268}).....	75
4.11.2	Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la prueba espectrofotométrica a 268nm (λ_{268}).....	76

4.12 Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) a diferentes temperaturas.....	78
4.13 Software para predicción de vida útil de aceite.....	81
VII. CONCLUSIONES.....	82
VI. RECOMENDACIONES.....	84
VII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....	85
ANEXO.....	90

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Composición de la soya y de sus partes (%).....	5
2. Composición promedio de Aceite de soya crudo y refinado (%).....	6
3. Composición de ácidos grasos del aceite de soya.....	7
4. Mecanismo de oxidación de lípidos.....	9
5. Ecuaciones para los parámetros de calidad en función del tiempo para diferentes órdenes de reacción (n).....	25
6. Dependencia del Q_{10} de la E_a y la temperatura.....	34
7. Variación del índice de peróxido en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya de la marca palma real.....	45
8. Efecto de la temperatura, en el índice de peróxido en almacenamiento del aceite de soya marca Palma Real.....	50
9. Constante de velocidad de reacción (k) de formación de peróxido del aceite de soya de la marca palma real.....	52
10. Constante de velocidad de reacción deformación de peróxido del aceite de soya de la marca palma real.....	53

11. Parámetros de Arrhenius para la formación de peróxidos en el aceite de soya almacenado a diferentes temperaturas.....	56
12. Valores de la constante de velocidad de reacción (k), de formación de peróxidos predecidos a diferentes temperaturas.....	57
13. Resultado de la simulación de tiempo de vida útil para el aceite de soya en función del índice de peróxidos, almacenado a diferentes temperaturas.....	59
14. Vida útil simulado del aceite de soya de la marca palma real, en almacenamiento en diferentes lugares de Huánuco.....	60
15. Variación de la acidez del aceite de soya marca palma real, en almacenamiento a diferentes temperaturas, en % a.g.l (expresado como ácido oleico).....	61
16. Constante de velocidad de reacción de la variación del índice de acidez del aceite de soya de la marca palma real.....	65
17. Constante de velocidad de reacción de la variación del acidez del aceite de soya de la marca palma real.....	65
18. Valores de la constante de velocidad de reacción (k), predecidos a diferentes temperatura.....	67

19. Resultado de la simulación de tiempo de vida útil en función de la acidez para el aceite de soya almacenado a diferentes temperaturas.....	68
20. Variación de absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya.....	69
21. Constante de velocidad de reacción de la variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) en almacenamiento del aceite de soya.....	71
22. Constante de velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) del aceite de soya.....	72
23. Valores de la constante de velocidad de reacción (k) del coeficiente de extinción específica ($\lambda_{233\text{nm}}$), predecido a diferentes temperaturas.....	73
24. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) en almacenamiento a diferentes temperaturas para el aceite de soya.....	74
25. Constante de la velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) del aceite de soya de la marca palma real.....	76
26. Constante de velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) del aceite de soya.....	77
27. Valores de la constante de velocidad de reacción (k), predecido a diferentes temperaturas	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Variación del índice de peróxido del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.....	46
2. Variación del Ln IP (Índice de peróxido) del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.....	49
3. Variación de 1/IP (índice de peróxido) del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.....	49
4. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxido de orden cero con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.....	53
5. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxidos de primer orden con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius...	54
6. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxido, de segundo orden con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.....	55
7. Variación del porcentaje de ácidos grasos libres del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.....	62

8. Relación de la constante de velocidad de reacción de acidez de orden
cero con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.....66
9. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233
nm (λ_{233}) durante el almacenamiento del aceite de soya70
10. Relación de constante de velocidad de reacción de la prueba
espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) con la temperatura, ajustada a la
ecuación de Arrhenius.....72
11. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268
nm (λ_{268}) durante el almacenamiento del aceite de soya.....75
12. Relación de la constante de velocidad de reacción de la prueba
espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) con la temperatura, ajustada a
la ecuación de Arrhenius.....77

I. INTRODUCCIÓN

El Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA), distribuye aceite de soya, de la marca PALMA REAL, pero la falta de conocimiento del comportamiento del aceite a las diferentes temperaturas de almacenamiento no permite organizar adecuadamente la distribución del aceite, llegando al consumidor muchas veces en el límite de tiempo de vida útil.

La formación de peróxidos limita el tiempo de vida del aceite, este deterioro depende de la temperatura de almacenamiento (Fennema, 2000). El aceite es un alimento semiperecible, por lo que es necesario realizar su evaluación por pruebas aceleradas.

La presente investigación se realizó utilizando pruebas aceleradas, usando la temperatura como factor que acelera la formación de los peróxidos, se almacenó a 40, 50 y 60°C, evaluándose la formación de peróxido, acidez y absorción espectrofotométrica ultravioleta (UV), los peróxidos indican el índice de calidad que tiene como límite máximo de 10 meq.O₂/Kg de aceite de acuerdo a la legislación vigente.

Los valores experimentales fueron ajustados a modelos de cinética de orden cero, uno y dos, reportado por LABUZA (2000), y la relación entre temperaturas por el modelo de Arrhenius, prediciendo de esta manera el tiempo de vida del aceite a diferentes temperaturas de almacenamiento.

Los resultados obtenidos de esta investigación permitirán al Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA), organizar mejor su sistema de distribución a los diferentes lugares de distribución, por lo que se planteó los siguientes objetivos:

- Evaluar durante el almacenamiento acelerado, la variación de índice de peróxido, acidez y prueba espectrofotométrica en la región ultravioleta (dienos y trienos).
- Determinar los parámetros de cinética como: orden de reacción, constante de velocidad de reacción (k) y energía de activación (E_a), para el índice de peróxido, acidez y prueba espectrofotométrica en la región ultravioleta.
- Simular el tiempo de vida útil del aceite de soya marca PALMA REAL a las temperaturas de almacenamiento de las provincias de Huánuco: Puerto Inca, Leoncio Prado, Marañón, Huacaybamba, Huánuco, Pachitea, Lauricocha, Dos de Mayo, Ambo, Huamalíes y Yarowilca, y desarrollar un programa en el software Lab View.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. Antecedentes

La soya *Glycinemax*, es una importante semilla perteneciente a la familia de las leguminosas, y por su elevado contenido de aceite, se incluye, junto con el cártamo, algodón, girasol, cacahuete en las oleaginosas. En muchos países occidentales, esta semilla se utiliza para la extracción de aceite el residuo o pasta, rico en proteína, se emplea para la alimentación animal; por otra parte, en el oriente, la soya es fundamental en la dieta de un gran sector de la producción (BADUI, 2006).

Debido a sus propiedades nutritivas, principalmente por su proteína, en los últimos años habido un gran desarrollo científico y tecnológico, para su aprovechamiento integral. La producción de proteínas de soya, representa una alternativa muy importante para la gran deficiencia que existe de las proteínas convencionales, como las de la leche y carne.

Existen tres especies principales: *Glycine ussuriensis*- en estado natural, *Glycine max*- cultivada y *Glycine gracilis*- intermedia. Siendo *Glycine max* la más desarrollada en todo el mundo (SALUNKHE, 1992).

El aceite de soya es un producto importante de la industria procesadora de soya. La mayoría de la cosecha de soya es procesada en aceites y harinas a través de un proceso de extracción con solventes. Dicho proceso consiste principalmente de tres pasos: 1) preparación de la soya, 2) extracción del aceite y 3) extracción del solvente (ERICKSON, 2000).

El aceite de soya es uno de los más importantes aceites vegetales, es más barato que el aceite de maíz y girasol, se caracteriza por su alto contenido de ácido linoleico y su bajo contenido de ácidos grasos saturados, lo que lo hace más deseable nutricionalmente comparado con otros aceites saturados. El aceite de soya posee ciertas ventajas comparado con otros aceites vegetales:

- (1) Un alto nivel de insaturación está presente.
- (2) El aceite permanece líquido sobre un amplio rango de temperaturas.
- (3) Puede ser hidrogenado selectivamente para mezclarlo con aceites líquidos o semisólidos.
- (4) Posee antioxidantes naturales (tocoferoles) (PRYDE, 1990).

2.1.1. Estructura.

La soya es generalmente una semilla esférica, del tamaño de un guisante y de color amarillo. Algunas variedades presentan una marca negra que corresponde al hilo de la semilla. Su tamaño es mediano 1000 semillas pesan de 5 a 10 gramos.

La semilla de soya tiene tres partes principales: cubierta, cotiledón e hipocotiledon, la cubierta es distinta con una marcada abertura y el embrión muestra los rasgos principales de la leguminosa, que son dos cotiledóneos abultados (SALUNKHE, 1992).

En forma general, la soya esta anatómicamente constituida por tres fracciones principales: La cascarilla, que representa el 8% del peso total de la semilla, el hipocotilo 2% y el cotiledón 98%; en este último se localiza el aceite en unos pequeños compartimientos, llamados esferosomas, de 0.2 a 0.3 μ , y que a su vez están dispersos entre los cuerpos proteínicos (denominados aleuronas) de mayor tamaño integrados por aproximadamente 98% de proteínas y algo de lípidos y de ácido fítico. La composición de la soya y de sus partes en (%), está presentada en el cuadro 1, a continuación(BADUI, 2006).

Cuadro1. Composición de la soya y de sus partes (%)

	Proteína	Grasa	Carbohidratos	Cenizas	Constituyentes de la semilla
Soya total	40	21	34	4,9	
Cotiledón	43	23	29	5,0	90
Cascarilla	9	1	86	4,4	8
Hipocotilo	41	11	43	4,3	2

Fuente: BADUI (2006)

2.1.2. Composición.

La composición del aceite de soya crudo y refinado muestra en el cuadro 2. El proceso de refinado no afecta la composición de ácidos grasos, pero remueve la mayoría de los pigmentos y disminuye el contenido de algunos constituyentes minoritarios como los tocoferoles y esteroides (PRYDE, 1990).

Cuadro 2. Composición promedio de aceite de soya crudo y refinado (%)

	Aceite crudo	Aceite refinado
Triglicéridos	95 - 7	>99
Fosfátidos	1,5 - 2,5	0,003 - 0,045
Material no saponificable	1,6	0,3
Esteroides	0,33	0,13
Tocoferoles	0,15 - 0,21	0,11 - 0,18
Hidrocarburos	0,014	0,01
Ácidos grasos libres	0,03 - 0,7	<0,05
Metales traza		
Hierro, ppm	1 - 3	0,1 - 0,3
Cobre, ppm	0,03 - 0,05	0,02 - 0,06

Fuente: Pryde, 1990

En suma a estos constituyentes, el aceite crudo contiene pequeñas cantidades de otros materiales incluyendo ceras, pigmentos y minerales. Las ceras se originan de la corteza de la semilla de soya y son ésteres de cadena larga, ácidos grasos y alcoholes. Uno de los pigmentos predominantes es el β -Caroteno, el cual es el responsable del color amarillo del aceite de soya. El grupo de β -Carotenos es destruido mediante hidrogenación y con altas temperaturas en la deodorización (PRYDE, 1990).

El contenido de ácidos grasos del aceite de soya se presenta en el cuadro 3.

Cuadro3. Composición de ácidos grasos del aceite de soya

Ácido	Composición (%)
Mirístico	0,1
Palmitico	10,5
Esteárico	3,2
Oleico	22,3
Linoleico	54,5
Linolenico	8,3
Araquidónico	0,2
Eicosenoico	0,9

Fuente: ERICKSON, 2000

Los triglicéridos del aceite de soya incluyen ácidos grasos saturados e insaturados. El único paso del proceso de refinación que tiene efecto sobre los tipos de ácidos grasos presentes es la hidrogenación parcial, la cual resulta en la formación de cantidades pequeñas de isómeros geométricos y posicionales de los ácidos insaturados originalmente presentes (PRYDE, 1990).

El aceite de soya tiene de 2-13 %, con un promedio de 7 % de ácido linolenico en sus ácidos grasos. El clima y la variedad tienen un marcado efecto sobre el contenido de ácidos linolenico. El ácido linolenico es un ácido graso poliinsaturado y es mucho más susceptible a la auto-oxidación que los ácidos oleico y linoleico (ERICKSON, 2000).

2.2. Oxidación o rancidez oxidativa.

FENNEMA (2000), indica que la oxidación de los lípidos es una de las causas principales del deterioro de los alimentos. Produce profundas preocupaciones económicas en la industria alimentaria, porque da lugar a la aparición de sabores y olores anómalos, generalmente denominados “rancios” (enranciamiento oxidativo), en los alimentos que contienen grasas, deteriorando su calidad organoléptica.

BADUI (2006), define la oxidación como un mecanismo que genera compuestos que a su vez mantiene y aceleran la reacción; entre los productos sintetizados se encuentran algunos de peso molecular bajo que le confiere el olor característico a las grasas oxidadas.

PRIMO (1997), señala que el enranciamiento o autooxidación es una alteración de gran importancia comercial por las pérdidas que produce en grasas, aceites y componentes grasos de los alimentos. La acción del oxígeno atmosférico, sobre las cadenas alifáticas poliinsaturadas de ácidos grasos y glicéridos, da lugar a sabores y olores típicos, fuertes y desagradables, y a la formación de compuestos nocivos.

2.2.1. Mecanismo de la autooxidación

El mecanismo de la autooxidación es bastante compleja, según FENNEMA (2000), la oxidación tiene lugar mediante un mecanismo de reacción de la cadena radical libre que comprende tres fases: (1) iniciación o formación de radicales libres, (2) propagación o de radicación de los radicales libres entre si y (3) terminación o de constitución de productos no radicales. Este mecanismo de oxidación se presenta en el cuadro4:

Cuadro 4. Mecanismo de oxidación de lípidos

Etapa	Reacción	Productos
Iniciación:	$RH \rightarrow R + H$	Radical libre
Propagación:	$R + O_2 \rightarrow ROO$	Radical de hidroperóxido
	$ROO + RH \rightarrow R + ROOH$	Hidroperóxido
Terminación:	$R + R \rightarrow RR$	
	$R + ROO \rightarrow ROOR$	
	$ROO + ROOR \rightarrow ROOR + O_2$	
	$RO + R \rightarrow ROR$	
	$2RO + 2ROO \rightarrow 2ROOR + O_2$	

Fuente: BADUI (2006)

2.2.2. Factores que favorecen la oxidación

Según ALVARADO (1996), señala los mecanismos y los factores que afectan la autooxidación. Entre ellos: el número total de enlaces insaturados en la muestra, en especial el grado de insaturación de cada molécula; la presencia de oxígeno; la presencia de la radiación luminosa desde la región ultravioleta hasta la infrarroja. En especial la luz ultravioleta (UV)

favorece la reacción, al igual que la temperatura; La humedad parece prevenir o inhibir la reacción; trazas de varios metales, en especial el cobre y hierro, actúan como prooxidantes.

FENNEMA (2000), señalan que los factores que afectan a la oxidación lipídica de los alimentos son: composición en ácidos grasos, ácidos grasos libres, concentración de oxígeno, temperatura, área superficial, agua, orientación molecular, estado físico, energía radiante, emulsificación, prooxidantes (metales) y antioxidantes.

El aceite de sojas llena por completo las necesidades de ácidos grasos poliinsaturados, que contiene las cantidades recomendadas de los omega3 y 6, tan importante para la salud cardiovascular (MARTINE *et al.*, 2006).

2.2.3. Efectos nocivos de las grasas oxidadas

Los peróxidos son, en general compuestos tóxicos. Los hidroperóxidos del ácido linoleico son de los más tóxicos que se producen en la alteración de las grasas, alterándose las vitaminas y la hemoglobina, inhibiéndose algunas enzimas, oxidan los grupos-SH y pueden ejercer una acción mutagénica(PRIMO, 1997).

Cuando se oxidan grasas muy insaturadas, en emulsión acuosa, en presencia de proteína se forman compuestos de condensación de aldehído-amina, entre el producto de oxidación de las grasas y las proteínas. En las harinas de pescado, que contienen grasas muy insaturadas fácilmente oxidables y proteínas de elevado valor biológico, en las que además, la

oxidación esta alteración, lo cual se traduce en disminución de la lisina asimilable. La pérdida aumenta considerablemente con la temperatura, así como también la posible oxidación de los demás ácidos grasos esenciales (PRIMO, 1997).

2.2.4. Determinación analítica del enranciamiento

El grado de enranciamiento oxidativo puede determinarse organolépticamente, apreciando el sabor y aroma rancios, lo que, para efectos comparativos y para grados umbrales, exige una educación sensorial. Por esta razón, hay muchos métodos propuestos para determinar el enranciamiento, y cada uno es adecuado para algunos casos concretos y da resultados erróneos en otros (PRIMO, 1997).

El sistema real sería aquel que tuviera alguna forma fácil y lógica de relacionar los valores numéricos del grado de oxidación obtenidos del análisis instrumental, con las evaluaciones sensoriales; realmente no existe ninguno que pueda relacionar perfectamente ambas determinaciones (FENNEMA, (2000); BADUI, (2006)).

La primera fase del proceso se mide por el índice de peróxido (I.P) la determinación del I.P se basa en que estos se oxidan I^- a I_2 , el cual se puede valorar con tiosulfato. El I.P es el número de mili equivalente de I que forma por cada Kg de grasa pre oxidada. Nos indica la primera proporción de los primeros productos de la oxidación pero no causa los que están transformados cuando el proceso avanza. Para este objeto, se utilizan algunos tests, basadas

en medidas calorimétricas de compuestos aldehídicos o cetónicos, que conviene contrastar con ensayos organolépticos (PRIMO, 1997).

La prueba por **espectrofotometría ultravioleta**, es otro método de análisis para determinar peróxidos, han sido ampliamente usados como un índice de la peroxidación lipídica. Este método puede proporcionar indicaciones sobre la calidad de una materia grasa, su estado de conservación y las modificaciones inducidas por los procesos tecnológicos. El aceite se disuelve en isooctano, y el coeficiente de extinción de la disolución se determina usando el disolvente como blanco, a las longitudes de onda especificadas ($K^{1\%, 1\text{cm}}$ 232 y $K^{1\%, 1\text{cm}}$ 270 nm); el % indica la disolución del aceite en el disolvente indicado, y 1cm es el espesor de la cubeta de cuarzo (APARICIO y HARWOOD, 2003).

FENNEMA (2000), menciona que a veces se utiliza la medida de la absorbancia a 234nm (dienos conjugados) y a 268nm (trienos conjugados) para seguir el proceso de oxidación. Sin embargo, la magnitud del cambio no puede relacionarse fácilmente con el grado de oxidación excepto en las primera etapas.

Los ácidos grasos oxidados que contienen dobles enlaces conjugados absorben en la ultravioleta fuertemente entre los 230 y 375nm, los dienos absorben aproximadamente a 234nm y los trienos a 268nm. Los trienos conjugados se forman durante los procesos industriales, como la decoloración con tierra para blanquear. En las primeras etapas de oxidación, la absorción en la ultravioleta no se relaciona con facilidad con la cantidad de oxidación, de manera que el método es más aplicable a la detección de cambios relativos de

la oxidación del aceite en experimentos de comparación o prueba de estabilidad (KIRK *et al.*, 1996).

2.3. Estabilidad y tiempo de vida en anaquel de los alimentos

2.3.1. Estabilidad de aceites comestibles

La estabilidad de un alimento se refiere al nivel de calidad que este debe mantener para que sea aceptado por el consumidor. Mediante las pruebas aceleradas se puede estimar el tiempo en que pierde dicha estabilidad.

Los productos alimenticios son inherentemente inestables, y su calidad depende de la duración del tiempo y de la temperatura de almacenamiento. Esta naturaleza fundamental en los alimentos debe ser reconocido en el desarrollo de nuevos productos, en el mejoramiento de otro, o en las modificaciones de un proceso. Siendo responsabilidad de los productores el definir objetivamente "la calidad del producto" (KWOLEK y BOOKWALTER, 1971).

La estabilidad de una grasa, es decir su resistencia a la autooxidación, es una cualidad apreciada que supone la capacidad para mantener su calidad organoléptica durante el almacenamiento, y depende de su composición de ácidos grasos insaturados y de la presencia de componentes menores, de propiedades antioxidantes (PRIMO, 1997).

Generalmente el estudio de la estabilidad de un aceite comestible, o resistencia al deterioro debido a cualquiera de los tipos de rancidez, se realiza en función de variables o índices que permitan determinar si ha ocurrido

reacciones con los grupos funcionales de las grasas o aceites que pudieran provocar degradación de los mismos o de sus componentes. Entre ellos destacan el índice de acidez (IA), que es una medida de los ácidos libres presentes en grasas y aceites, y el índice de peróxido (IPO), que es una medida del oxígeno unido a las insaturaciones presentes en los ácidos grasos en forma de peróxidos (RAMOS y TARAZONA, 2001).

La grasa, al igual que en otras muchas sustancias no saturadas, sufre una oxidación espontánea por el oxígeno atmosférico el resultado de una prolongada oxidación de las grasas es el desarrollo de una rancidez acompañada de una palatabilidad y del contenido de sabores y olores no deseables (MEHLENBACHER, 1979).

Problemas relacionados a la estabilidad en el almacenamiento son comunes en la industria de alimentos. Para maximizar la mantención de la calidad en alimentos, el productor debe conocer y ser capaz de controlar las condiciones bajo las cuales sus productos son elaborados, almacenados, distribuidos y vendidos (DETHMERS, 1979).

MEHLENBACHER (1979), señala que los métodos empleados para poder indicar la duración de tiempo que puede esperarse que resista la grasa sin oxidarse (índice de estabilidad), se basan en una oxidación acelerada, corrientemente mediante el empleo de calor, con o sin exceso de aire u oxígeno. Tales métodos requieren el establecimiento de un arbitrario punto final de la oxidación.

Prueba de almacenamiento acelerado. Estas pruebas se han utilizado ampliamente para observar la estabilidad de los aceites vegetales usando una modificación de la prueba Schaal Oven (APARICIO y HARWOOD, 2003).

La muestra se almacena a unos 60 - 65°C en la oscuridad y se examina periódicamente hasta detectar el enranciamiento producido por la oxidación, bien organolépticamente o bien midiendo el índice de peróxido (FENNEMA, 2000).

Existen variaciones en las condiciones de la prueba de la estufa o de Schaal, estas incluyen diferencias en la cantidad de aceite a almacenar, el tamaño de los depósitos de almacenamiento y la proporción entre la superficie del aceite y su volumen, así como si los depósitos están cubiertos o descubiertos durante el tiempo de almacenamiento. La proporción entre el área de la superficie y el volumen del aceite afecta directamente al nivel de oxidación (APARICIO y HARWOOD, 2003).

Aumentando la temperatura de almacenamiento, el nivel oxidación crece de tal modo que la totalidad de la prueba se puede realizar en un espacio de tiempo más corto. Un día de almacenamiento bajo esta condición equivale a un mes de temperatura ambiente (APARICIO y HARWOOD, 2003).

Pruebas de almacenamiento a temperatura ambiente. Esta prueba el almacenamiento es a temperatura ambiente. Las pruebas deben llevarse a cabo durante un largo periodo de tiempo debido a la lentitud del proceso de oxidación, consecuentemente son muy costosas y necesitan mucho tiempo (APARICIO y HARWOOD, 2003).

2.3.2. Definición e importancia del tiempo de vida en anaquel

El Institute of Food Technologists (IFT) de los EE.UU, define la vida en anaquel de un producto como: "El periodo entre la manufactura y venta al por menor de un producto alimenticio durante el cual el producto tiene y una calidad satisfactoria" (DETHMERS, 1979).

Según TORRES(2003), define a la vida en anaquel como el periodo de tiempo durante el cual el producto alimenticio permanecerá seguro y retendrá las deseadas características sensoriales, químicas, físicas, microbiológicas y nutritivas.

LABUZA (2000), indica que la vida en anaquel depende de 4 factores principales: formulación, procesamiento, empaque y condiciones de almacenamiento. La formulación involucra la selección de las materias primas más apropiadas e ingredientes funcionales que permitan incrementar la aceptación y logrará la seguridad e integridad del producto. El procesamiento somete las materias e ingredientes formulados a condiciones que son desfavorables o inhibitorias para las reacciones de deterioro y promueven cambios físicos y químicos favorables que dan al alimento su forma y características finales. Una vez que el alimento abandona la etapa de procesamiento sigue manteniendo sus características y el periodo en que el alimento retiene dichos atributos está en función del microambiente del empaque. Los parámetros más importantes son: composición del gas (oxígeno, dióxido de carbono, gases inertes, etileno, etc.), humedad relativa, presión o

estrés mecánico, luz y temperatura. Estos parámetros son dependientes tanto del empaque como de las condiciones de almacenamiento.

La vida del producto debe exceder el tiempo mínimo de distribución requerido, hasta que llegue al consumidor y que este, como usuario final, someta a un periodo razonable de almacenamiento al producto (DETHMERS, 1979).

2.3.3. Metodología para la estimación del tiempo de vida en anaquel

2.3.3.1 Datos de literatura

Se puede intentar estimar el tiempo de vida en anaquel de un nuevo producto basado en datos publicados LABUZA y RIBOH (1982). El problema es que estos datos son limitados y no tienen información detallada de las condiciones de proceso y almacenamiento. Dentro de una compañía puede usarse sus propios datos para la predicción de la vida útil de la línea de extensiones dando buenas estimaciones sin realizar pruebas.

2.3.3.2 Retorno de la distribución

Un segundo planteamiento es usar los tiempos de la distribución conocidos para productos similares en la vida en anaquel de un nuevo producto. Esto también no requiere de ninguna comprobación si se toma algún riesgo. Se necesitaran determinar los datos reales del tiempo de almacenamiento en los hogares del consumidor para obtener una mejor estimación. Si no existe ningún producto similar este método no puede usarse (LABUZA y RIBOH, 1982).

2.3.3.3 Pruebas aceleradas de vida útil (PAVU)

Esta es la metodología más usada, el objetivo es almacenar la combinación final producto/empaque bajo alguna condición desfavorable de prueba, examinar el producto hasta que ocurra el extremo de vida en anaquel entonces se usa estos resultados para proyectar la vida en anaquel del producto bajo verdaderas condiciones de distribución. El método no tiene problemas, el cuidado debe ejercerse en la interpretación de los resultados obtenidos y su extrapolación a otras condiciones(LABUZA y RIBOH, 1982).

2.3.4. Factores que influyen la vida en anaquel

La vida en anaquel de un producto está básicamente determinada por los componentes del sistema, el proceso de elaboración, el método de empaque, el tiempo y la humedad relativa durante el transporte y el almacenamiento. En forma general, estos factores pueden ser categorizados en factores intrínsecos y extrínsecos(CHAU, 2003).

Los factores intrínsecos están constituidos por las propiedades del producto final, como son:

- Actividad de agua
- pH y acidez; tipo de ácido
- Potencial redox
- Oxígeno disponible
- Nutrientes
- Micro flora natural y recuento de microorganismos supervivientes

- Bioquímica de la formulación del producto (Enzimas, reactivos químicos, etc.)
- Uso de preservante en la formulación del producto (por ejemplo: sal).

Los factores intrínsecos se encuentran influenciados por variables como: tipo y calidad de la materia prima, formulación del producto y su estructura. Los factores extrínsecos son aquellos que el producto tiene que enfrentar durante la cadena de distribución del mismo, estos incluyen los siguientes:

- Perfil tiempo-temperatura durante el procesamiento, presión del espacio de cabeza.
- Control de temperatura durante el almacenamiento y distribución
- Humedad relativa durante el procesamiento, almacenamiento y distribución
- Exposición a la luz (UV e IR) durante el procesamiento, almacenamiento y distribución
- Contaminación microbiana durante el procesamiento, almacenamiento y distribución
- Composición de la atmosfera dentro del empaque.
- Tratamiento térmico subsecuente (es decir, recalentamiento o cocción del producto antes de lo que sea consumido).
- Manipulación del consumidor.

Estos factores operan comúnmente en forma conjunta e impredecible, por lo que debe investigarse la posibilidad de interacción entre

ellos. Un tipo de interacción particular muy útil ocurre cuando los autores como, reducción de la temperatura, tratamiento térmico, acción del antioxidante y empaque en atmósfera controlada, operan con la finalidad de inhibir el crecimiento microbiano, en el llamado “efecto de barrera”.

Esta forma de interacción de los factores, los cuales, de forma individual, no podrían prevenir el crecimiento microbiano, en combinación, permiten a los productores usar técnicas de procesamiento más moderadas de tal manera que permitan una mayor retención de las propiedades sensoriales y nutricionales CHAU (2003).

La estabilidad y pérdida de calidad de un producto está básicamente determinada por los componentes, el proceso de elaboración, el método del empaçado, el tiempo y la humedad relativa durante el transporte y el almacenamiento. El control de estos factores va a retardar o prevenir la pérdida de calidad IFT (1974); DETHMERS (1979).

2.3.5. Prueba de estabilidad acelerada de la vida en anaquel

Las pruebas aceleradas consisten en experimentos de almacenamiento a condiciones extremas, con el fin de predecir, con un cierto margen de incertidumbre, la estabilidad o la pérdida de calidad en el alimento. Según LABUZA y SCHMIDL (1985), estas predicciones se darán en un periodo de tiempo mucho más corto que con métodos tradicionales.

Los efectos de la temperatura sobre las velocidades de las reacciones químicas, fueron estudiados primero por Vant Of. En 1884, por

Hood en 1885 y Arrhenius en 1889. Bunker en 1974 revisó la historia inicial de esta evolución en la química, Labuza en 1980 mostró cierta aplicación en el estudio de pérdidas de calidad en los alimentos (LABUZA y RIBOH, 1982).

La predicción de tiempo en que se mantiene estable la calidad de un alimento depende de ciertos factores físicos los cuales varían en función del tiempo en la distribución. La temperatura ha sido un factor más estudiado (LABUZA, 1979).

Varias reacciones químicas y biológicas pueden darse en alimentos dependiendo de la temperatura a la cual sean almacenados. La velocidad de reacciones químicas simples aumenta a medida que la temperatura se eleva, y esta relación puede representarse en la ecuación de Arrhenius. Como una guía general, la velocidad de reacción es duplicada por cada 10°C de incremento de temperatura (IFT, 1974).

Almacenar los productos alimenticios a temperaturas elevadas causará cambios más rápidos, y el alimento se volverá inaceptable en un tiempo más corto que si estuviera almacenado a una temperatura menor (IFT, 1974). Por lo que se puede reducir que la estabilidad de un alimento depende tanto del tiempo como de la temperatura de almacenamiento.

Los alimentos están generalmente sujetos a condiciones de deterioro extremas para acelerar la reacción y reducir el tiempo requerido para el estudio.

La condición más usada para reacciones de oxidación de lípidos en pruebas aceleradas es almacenar el producto a alta temperaturas (LABUZA Y BERGQUIST, 1983).

El objetivo inicial de los estudios de cinética experimental es el desarrollo de un modelo matemático para describir la velocidad de reacción como una función de variables experimentales. Varias expresiones de velocidad pueden ser combinadas con la definición básica de velocidad de reacción para producir ecuaciones, las cuales pueden ser usadas para predecir la composición de un sistema como una función del tiempo (HILL Y GRIEGER-BLOCK, 1980).

2.3.6. Cinética de reacciones básicas para predecir la pérdida de la calidad en los alimentos

ALVARADO (1996), indica que la cinética química involucra el estudio de la velocidad y mecanismo por el cual una especie química se convierte en otro. La velocidad de reacción es la variación por la unidad del tiempo de la concentración de un reactante o de un producto. La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactantes y, en algunos casos especiales, de los productos; es de esperar entonces que, al avanzar la reacción y modificarse las concentraciones, varíe la velocidad. Por lo tanto, conviene referirse a la velocidad instantáneas, es decir en intervalos de tiempo infinitamente pequeños. Esto requiere definir la velocidad de reacción como derivada de la concentración respecto al tiempo. Dado una transformación química:



La velocidad de reacción será:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad (2)$$

El signo negativo indica que la concentración de los reactantes [A] y [B] decrece al transcurrir el tiempo; por el contrario, el signo de la velocidad será positivo respecto al producto de la reacción [C], pues su concentración aumenta con el incremento del tiempo.

Por otro lado en muchos casos se ha determinado en forma experimental que la velocidad de reacción se ajusta a una expresión matemática del tipo:

$$V = k[A]^i[B]^j \quad (3)$$

En el caso de expresiones cinéticas de este tipo, se define como orden de reacción respecto a una de las sustancias el exponente al cual esta eleva la concentración de dicha sustancia en la expresión cinética.

La constante k de la expresión representa la velocidad específica, también llamada constante de velocidad de reacción. Salvo en casos especiales, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de los reactivos y productos, y por lo tanto del grado de avance de la reacción.

Para el caso de reacciones de un solo reactivo y de orden n , la expresión de la velocidad de reacción puede ser escrita:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (4)$$

Según LABUZA y RIBOH (1982), indicaron que el concepto de reacción puede ser extendida a la pérdida de calidad para muchos alimentos, y también puede ser representada por una ecuación matemática en la forma siguiente:

$$\pm \frac{d[A]}{d\theta} = k[A]^n \quad (5)$$

Dónde:

A: Factor de calidad a medir

θ : Tiempo

K: Constante que especialmente depende de la temperatura y actividad de agua.

n: Factor de potencia llamado "orden de reacción", el cual define si la velocidad es dependiente de la cantidad presente de A.

$\pm \frac{d[A]}{d\theta}$: Velocidad de cambio de A con respecto al tiempo.

El signo negativo es utilizado si el deterioro es una pérdida o destrucción de A (por ejemplo, un nutriente o un aroma característico) y un signo positivo señala si por la producción de un producto final indeseable (por ejemplo, formación de peróxidos, coloración).

Usualmente los resultados de estos estudios para predecir la pérdida de calidad no son obtenidos como una velocidad sino más bien como la cantidad de A como una función del tiempo. Así para obtener la velocidad de deterioro, uno debe transformar los datos mediante un gráfico cinético (HILL y GRIEGER-BLOCK, 1980).

2.3.6.1. Orden de reacción.

LABUZA (2000), menciona que es sumamente complejo reconocer un sistema alimentario con respecto a las pérdidas de calidad, lo cual es representado por la pérdida de un factor deseable (ejemplo; valor de

peróxido). Las velocidades de pérdidas de A, r_A y de formación de B, r_B son dadas por las ecuaciones siguientes:

$$r_A = -d \frac{d[A]}{dt} = K[A]^n \quad (6)$$

$$r_B = -d \frac{d[B]}{dt} = K'[B]^n \quad (7)$$

El factor de $[A]$ y $[B]$ pueden medirse como un parámetro químico, físico, microbiológico o sensorial. K y K' son las constantes de velocidad de reacción y n y n' las ordenes de reacción. La reacción aparente y las constantes son determinadas por ajustes de los datos medibles de $[A]$ o $[B]$ con el tiempo para las ecuaciones (6) y (7). Las ecuaciones de velocidad que permiten resolver analíticamente la expresión de la concentración de A o B están en función del tiempo. La forma de estas funciones para diferentes órdenes de reacción se muestra en el cuadro 5.

Cuadro 5. Ecuaciones para los parámetros de calidad en función del tiempo para diferentes órdenes de reacción (n)

Orden de reacción (n)	Ecuación para A	Ecuación para B
0	$A_0 - A = kt$	$B_0 - B = kt$
1	$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt$	$\ln\left(\frac{B_0}{B}\right) = kt$
$n-1$	$\frac{1}{A^{n-1}} - \frac{1}{A_0^{n-1}} = (n-1)kt$	$\frac{1}{B^{n-1}} - \frac{1}{B_0^{n-1}} = (n-1)kt$

Fuente: LABUZA (2000).

Para determinar el orden de reacción aparente se asume diferentes valores de n (0, 1 y más) y se prueba con un gráfico o un ajuste

lineal a las ecuaciones correspondientes con los datos experimentales. Si el experimento se ha llevado a cabo por lo menos 50% de conversión y preferentemente 75% es normalmente fácil determinar qué orden de la reacción da mejor ajuste, el coeficiente de determinación (R^2) de la regresión lineal es en la mayoría de los casos un criterio suficiente. La mayoría de los casos un alimento que se ha estudiado se ha caracterizado como pseudo-ceros (velocidad constante de deterioro) o primer orden (velocidad exponencial de deterioro).

Una vez que el orden aparente de reacción de deterioración de la calidad se ha determinado, más allá del análisis estadístico del parámetro k , la constante de velocidad, se requiere para conseguir una estimación del error en la determinación de k y la vida en anaquel.

2.3.6.2. Orden cero.

Según TORRES (2003), considera un atributo de calidad A , que disminuye durante el periodo de almacenamiento. Un examen más íntimo del ploteo lineal implica que la velocidad de pérdida de un atributo de calidad es constante a lo largo del periodo de almacenamiento y no depende de la concentración de A . esta asunción se ha usado ampliamente en la literatura de la ciencia de los alimentos. Este ploteo lineal representa una reacción del orden cero y sustituye $n = 0$ por consiguiente en la ecuación (7) se tiene:

$$-\frac{dA}{dt} = k \quad (8)$$

La ecuación (8) al integrarse resulta:

$$A = A_0 - kt_s \quad (9)$$

Donde A_0 representa algún valor inicial de un atributo de calidad y A es la cantidad de ese atributo después del tiempo t .

Si al final de la vida anaquel, t_s , es denotado por el atributo de calidad que alcanza en un cierto nivel, se dice A_e , entonces:

$$A_e = A_0 - kt_s \quad (10)$$

Por consiguiente, la vida en anaquel, t_s , puede calcularse como:

$$t_s = \frac{A_0 - A_e}{k} \quad (11)$$

Un orden de reacción de $n = 0$ es aplicables para las siguientes formas de deterioro LABUZA Y RIBOH (1982):

- Degradación enzimática (frutas frescas y vegetales, algunos alimentos congelados, algunas patatas refrigeradas).
- Pardeamiento no enzimático (cereales secos, productos lácteos, deshidratados, alimentos secos para mascotas).
- Oxidación de lípidos (desarrollo de rancidez en bocaditos, alimentos secos, alimentos para mascotas, alimentos congelados).

El ploteo de la pérdida de calidad versus el tiempo es lineal en coordenadas cartesianas ($n = 0$), donde el valor de k es la pendiente LABUZA Y RIBOH (1982).

2.3.6.3. Primer orden.

La pérdida de calidad en muchos casos no sigue una velocidad constante de degradación. En efecto, el valor de n puede variar para

muchas reacciones desde cero hasta cualquier valor fraccional o entero. Muchos alimentos que no se deterioran por orden cero siguen un modelo donde $n = 1$, que resulta en un decremento exponencial en la velocidad de pérdida como calidad decreciente. Esto no significa que la vida en anaquel de alimentos que siguen este diseño es más larga que la de aquellos con una velocidad constante; desde que el valor de la constante de velocidad k es diferente. Matemáticamente para $n = 1$ o una reacción de primer orden, la velocidad de pérdida es LABUZA y RIBOH, (1982):

$$-\frac{dA}{dt} = kA \quad (12)$$

Integrando resulta:

$$\text{Ln} \left[\frac{A}{A_0} \right] = -kt \quad (13)$$

Donde A es la cantidad del atributo de calidad dado al tiempo t .

Al final de la vida en anaquel, t_s para un cierto nivel final de atributo de calidad A_e también se puede escribir la ecuación (13) como:

$$\text{Ln} \left[\frac{A_0}{A_s} \right] = -kts \quad (14)$$

O también:

$$ts = \frac{\text{Ln} \left[\frac{A_0}{A_e} \right]}{k} \quad (15)$$

A veces, es deseable conocer el tiempo de vida media de una reacción. Para obtener el tiempo de vida media, la ecuación (15) puede ser modificada sustituyendo $A_e = 0,5 A$. Otra manera de representar el deterioro exponencial es plateando la pérdida de calidad versus tiempo es sobre un papel semilogarítmico.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k} \quad (16)$$

Los tipos de deterioro que siguen $n = 1$ son (LABUZA Y RIBOH, 1982):

- Rancidez (aceite de ensalada o vegetales secos).
- Crecimiento microbiano (carne y pescado fresco) y mortalidad (tratamiento térmico).
- Producción microbiana de sabores indeseables y limo, tal como encarne, pescado y aves.
- Pérdidas de vitaminas (alimentos envasados y deshidratados).
- Pérdida de calidad proteica (alimentos deshidratados).

Al conocer el orden de la reacción, se puede extrapolar basándose en pocas medidas, mediante representaciones gráficas correctas, a los valores máximos permitidos de los índices ensayados al término fijado de su vida útil (FENNEMA, 2000).

2.3.6.4. Otras ordenes

Existen muy pocos datos para describir la degradación de alimentos por otros órdenes diferentes de cero o primer orden. LEE *et al.*, (1977) y SING *et al.*, (1976); citado por LABUZA Y RIBOH, (1982) describieron la degradación de la vitamina C en alimentos líquidos como jugos de tomates o formulas envasadas para infantes, con tipo de deterioro de segundo orden. Estudiando la captación de oxígeno en oxidación cinética de los lípidos. LABUZA (1971), encontró una reacción de medio orden con respecto al

oxígeno para lípidos relativamente puros. El orden de reacción se incrementa a un primer orden cuando se agregan antioxidantes.

2.3.7. Efecto de la temperatura en la velocidad de deterioro (k)

FENNEMA (2000), menciona las ecuaciones cinéticas de la vida en anaquel son específicas para el alimento estudiado y las condiciones ambientales empleadas. De los factores no composicionales que llegan a afectar las reacciones, tales como la temperatura, humedad relativa, presión parcial de los gases envasado, luz y tensiones mecánicas, el único normalmente incorporado a los modelos de vida en anaquel es la temperatura. Esta afecta intensamente a las velocidades de reacción y es el único factor entre los mencionados que no es afectado por el tipo de material de empaque del alimento.

Los análisis matemáticos anteriores de pérdida de calidad asumen una temperatura constante. La influencia de la temperatura a partir de las ecuaciones de cero o primer orden es la constante de velocidad k (LABUZA y RIBOH, 1982).

LABUZA (2000), menciona la importancia de la temperatura en las velocidades de reacción y que esto es reconocido por mucho tiempo.

Generalmente la velocidad de reacción se incrementa conforme la temperatura aumenta. El más prevalente y ampliamente usado es la ecuación de Arrhenius, derivado de las leyes termodinámicas así como los principios de la estadística mecánica. La relación de Arrhenius, desarrolla teóricamente para las reacciones químicas moleculares reversibles, ha mostrado

experimentalmente sostener empíricamente varios y complejos fenómenos físicos-químicos (ejemplo: viscosidad, difusión, sorción). También se ha mostrado la reacción de pérdida de calidad de un alimento descritas por modelos cinéticos mencionados para seguir un comportamiento de Arrhenius con la temperatura.

2.3.7.1. La ecuación de Arrhenius

La influencia de la temperatura en la velocidad de reacción ha sido derivada empíricamente así como también a partir de mecanismos termodinámicos, estadísticos y otros medios. Básicamente, el logaritmo de la constante de velocidad es proporcional a la inversa de la temperatura absoluta (LABUZA y RIBOH, 1982):

$$K = K_0 e^{\left[\frac{E_a}{RT}\right]} \quad (17)$$

Dónde:

K : Constante de velocidad de reacción

K_0 : Factor pre-exponencial

E_a : Energía de activación (cal / mol)

R : Constante de gases ideales (1.987 cal / mol °K)

La ecuación de Arrhenius enuncia que un ploteo del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción (Ln K) versus la reciproca de la temperatura absoluta (1/T) genera una línea recta cuya pendiente es la energía de activación dividida entre las constante de las gases R y al conocer el valor de la pendiente podemos obtener el valor de la energía de activación para dicha recta y mediante la regresión lineal se podrá obtener

el valor de la constante pre-exponencial. Además una pendiente excesiva se significa que la reacción es más dependiente de la temperatura; es decir, a medida que la temperatura se incrementa, la reacción aumenta a una velocidad mayor (LABUZA y RIBOH, 1982).

GONZALES (2001), señala que existe una dependencia de la temperatura con la velocidad de reacción. En un eje semilogarítmico, se tiene un ploteo lineal entre constante de velocidad y la inversa de la temperatura absoluta. Una energía de activación pequeña significa poca pendiente en la representación de Arrhenius y que la reacción es tan rápida que poca aceleración o activación se logra elevando la temperatura. Por el contrario, una energía de activación grande se significa una reacción lenta, gran pendiente en la representación tipo Arrhenius, y que por tanto se activara sustancialmente al elevar la temperatura.

El principal valor de la representación es que puede recogerse datos a altas temperaturas (baja $1/T$) y a continuación extrapolar para hallar la constante de velocidad a alguna temperatura más baja (FENNEMA, 2000).

Cuando se aplican técnica de regresión, se utiliza el análisis estadístico para determinar el 95% de los límites de confianza de los parámetros de Arrhenius. Si sólo se dispone de tres valores k , el rango de confianza normalmente es grande. Para obtener límites de confianza estrecha y significativa en E_a y K_a , se necesita velocidad a más temperaturas. Se ha propuesto que cinco o seis temperaturas experimentales dan el cociente óptimo

práctico de exactitud, frente a la cantidad de trabajo experimental. Limitándose a tres temperaturas experimentales debido al coste y/o dificultad de disponer incubadoras a seis temperaturas constantes, pueden utilizarse diversos métodos estadísticos para aumentar la exactitud, uno de los cuales es considerar cada par de datos (punto) como una estimación independiente de k (FENNEMA, 2000).

2.3.7.2. El valor Q_{10}

LABUZA (2000), indica que una alternativa para expresar la dependencia de la temperatura que ha sido usada extensivamente por la industria alimentaria y la ciencia de los alimentos, y las literaturas de la bioquímica es el concepto de Q_{10} , que se define como la reacción de las constantes de velocidad de reacción a temperaturas que difieren por 10°C . Equivalentemente se ha definido Q_{10} como el cambio de vida útil t_s , es decir, el tiempo para A (o B) en alcanzar los niveles inaceptables, cuando el alimento es almacenada a una temperatura más alta por 10°C .

RONDÓN (2004), define el factor de aceleración Q_{10} como una manera práctica y confiable de predecir el efecto de las variables de temperaturas de almacenamiento en un alimento, el cual indica el número de veces que se modifica la velocidad de reacción de deterioro cuando la temperatura es variada en 10°C .

$$Q_{10} = \frac{\text{Velocidad de reacción a temperatura } (T+10^{\circ}\text{C})}{\text{Velocidad de reacción a temperatura } T^{\circ}\text{C}} \quad (18)$$

Un valor de Q_{10} alto indica que el alimento es muy sensible a los cambios de temperatura; por el contrario, un valor próximo a la unidad indica que el alimento es poco sensible a los cambios de temperatura, desde el punto de vista de calidad analizado por (ALVARADO, 1996).

FENNEMA (2000), menciona además que la relación entre los parámetros cinéticos mencionados se expresa como:

$$Q_{10} = e^{(E_a \times 10 / R \times T(T+10))} \quad (19)$$

En el cuadro 6 se muestra la dependencia de la temperatura y la E_a , así como importantes tipos de reacciones de los alimentos que corresponden a diversos valores de Q_{10} y energía de activación (E_a).

Cuadro6. Dependencia del Q_{10} de la E_a y la temperatura

E_a , kJ/mol (Kcal/mol)	Q_{10} a 5°C	Q_{10} a 20°C	Q_{10} a 40°C	Reacciones típicas de los alimentos
41,8(10)	1,87	1,76	1,64	Difusión controlada, enzimática, hidrolítica
83,7(20)	3,51	3,10	2,70	Ox. De los lípidos, pérdida de nutrientes
125,5(30)	6,85	5,47	4,45	Pérdida de nutrientes, pard. No enzimático
209,2(50)	23,1	20,0	12,0	Destrucción de células vegetativas.

Fuente: Fennema (2000).

2.3.7.3. Otros modelos

Otras funciones distintas que la ecuación o modelo de Arrhenius han sido sugeridas ocasionalmente para la correlación de la

información de estabilidad de alimentos, siendo los siguientes modelos las formas de dependencia de la temperatura (SAGUY y KAREL, 1980).

$$\text{Modelo lineal} \quad : \quad K = a + bT \quad (20)$$

$$\text{Modelo exponencial} \quad : \quad K = aT^b \quad (21)$$

$$\text{Modelo hiperbólico} \quad : \quad K = \frac{a}{b} - T \quad (22)$$

Dónde:

K: Pendiente que relaciona A (valor de característica en el tiempo θ , según ecuación 10 y 14) y θ (tiempo).

a, b: Constantes

T: Temperatura en grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$)

Debido a que virtualmente hay limitadas opciones de modelos matemáticos para ajustar las ecuaciones a los datos experimentales, las condiciones en la elección de un modelo seguirían estas principales (SAGUY y KAREL, 1980):

- Simplicidad del modelo, menos coeficientes son compatibles con un error razonable.
- La más baja desviación posible entre el modelo predicho y los datos experimentales, medido por el cuadrado medio del error.
- Sin discontinuidad en el rango de variables.

2.3.8. Determinación de los parámetros cinéticos

Según TORRES (2003), aclara que para describir la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, como por el uso de la expresión de Arrhenius, es necesario saber los valores de los parámetros cinéticos como la

constante de velocidad y energía de activación. Dos procedimientos son normalmente empleados para determinar estos parámetros cinéticos:

- El método de regresión lineal involucra plotear el logaritmo de la constante de velocidad contra el recíproco de la temperatura (absoluta). Es necesario obtener las constantes de velocidad por lo menos tres temperaturas diferentes. Puesto que este ploteo debe ser una línea recta, el procedimiento de la regresión es para determinar la pendiente y el intercepto, y se llega a obtener valores para el factor pre exponencial y la energía de activación.
- Un método de regresión no lineal sugerido por SAGUY,(1980), es usado para determinar la energía de activación directamente desde la concentración o del nivel de un atributo de calidad. Este método evita la determinación de las constantes de velocidad. La ventaja de este método es el uso de puntos de los datos originales relacionado a la variación de atributos de calidad calculado los parámetros cinéticos deseados.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de ejecución

El trabajo de investigación se desarrolló en los laboratorios de: Ingeniería de alimentos, microbiología de alimentos y análisis de alimentos en la Universidad Nacional Agraria de la selva, en la ciudad de Tingo María, ubicado a 660 msnm, a 09° 17' 08" de Latitud Sur, a 75° 59' 52" de Longitud Oeste, con una temperatura y humedad relativa promedio de 27°C y 84.5 % respectivamente, en el Distrito de Rupa Rupa, Provincia de Leoncio Prado, Región de Huánuco.

3.2. Materiales y equipos

3.2.1. Materia prima

Como materia prima se utilizó el aceite de soya de la marca palma real, adquirido por el Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA) Huánuco.

3.2.2. Materiales de laboratorio

- Matraz volumétrico de vidrio de 25, 200 y 250 mL
- Vaso de precipitación de 50, 100, 250 y 500 mL
- Probeta de 50, 100 y 250 mL
- Fiola con tapa esmeriladas de 100 mL

- Bureta de 10 mL
- Gradilla de meta
- Pastilla magnética
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL

3.2.3. Equipos

- Espectrofotómetro de marca espectral, Modelo Genesys 6
- Tres estufas con control de temperatura.
- Balanza analítica, marca ADAM, modelo pw 254, de 0 - 250 g de cap. D = 0.0001 g.
- Agitador (Marca VWR, Stir: 60-1600rpm).
- Micropipeta (Marca ACCUMAX 10 a 1000uL).
- Termómetro capacidad de -50 a 150°C

3.2.4. Reactivos

- Tiosulfato de sodio 0,02N.
- Yoduro de potasio
- Ácido acético
- Cloroformo
- Carbonato de sodio
- Almidón soluble al 1%
- Etanol de grado reactivo para análisis de laboratorio 99.9%
- Fenolftaleína al 1%
- Alcohol 96%
- Hidróxido de sodio eisooctano (2,2,4-trimetilpentano).

3.3. Métodos de análisis

3.3.1. Índice de peróxido por el método de la AOAC (1995).

- Se pesa con exactitud $5,00 \pm 0,05$ g de aceite o extracto lipídico de la muestra en un matraz de 250 mL
- Añadir 30mL de la mezcla de 3:2 ácido acético / cloroformo en el matraz en previo movimiento hasta que el aceite se disuelva.
- Utilizar una micropipeta para añadir 0,5mL de solución saturada de yoduro de potasio en el matraz.
- Utilizar un agitador magnético por uno a dos minutos, luego añadir 30ml de agua destilada en el matraz.
- Utilizar un micropipeta para añadir 0,5mL de solución de almidón al 1% indicador.
- Utilizar una bureta de vidrio de 10mL de capacidad para titular, añadir poco a poco tiosulfato de sodio 0,02N
- Continuar la titulación, agitando enérgicamente el matraz cerca del punto final para liberar todo el yodo de la capa de cloroformo. Añadir gota a gota la solución de tiosulfato de sodio hasta que el color violeta desaparece. Registrar el volumen total de tiosulfato de sodio añadido.
- Llevar a cabo una determinación en blanco de los reactivos siguiendo los pasos(es decir sin la adición de la muestra de aceite o extracto lipídico).
- La medición de un blanco sólo necesita ser llevado a cabo una sola vez por día experimental.

- Calcular el valor actual utilizando la siguiente ecuación:

$$PV = ((S - B) * N * 1000) / W$$

Donde: S es volumen(mL) de tiosulfato de sodio requerido para valorar la muestra, B es volumen(mL) de tiosulfato de sodio requerida para el blanco, N es la normalidad calculada de la solución de tiosulfato de sódico normalizado y W es el peso de la muestra (g).

De esta ecuación el PV se expresa como meq. de oxígeno activo / kg de la muestra y es igual a oxígeno activo mmol /2kg de muestra.

3.3.2. Índice de acidez.

Se utilizó el método de la titulación, según el método de la AOAC (1995), que se fundamenta en la neutralización de los ácidos grasos libres hasta el punto de equivalencia, con una solución de NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.

3.3.3. Pruebas espectrofotométrica ultravioleta a 233 y 268nm.

Se realizó por el método ISO (2002).El cual se describe a continuación.

- Se pesa con exactitud (y registrar el peso de) 0,01g de aceite o extracto lipídico de la muestra en un matraz aforado de 25 mL.
- Disolver muestra en 2,2,4-trimetilpentano (Isooctano) y llevar enrasar.

- Utilizar un agitador magnético por uno a dos minutos para ayudar a la disolución de la muestra.
- Encienda el espectrofotómetro y ajustar la longitud de onda de 233nm para la medición de dienos conjugados (CD). Deje calentar el instrumento ≥ 30 minutos antes de tomar cualquier lectura.
- Poner a cero el espectrofotómetro con blanco de disolvente (es decir, 2,2,4-trimethylpentano) utilizando una cubeta de cuarzo.
- Medir la absorbancia de la muestra de aceite disuelta utilizando una cubeta de cuarzo.
- Repita las mediciones de absorbancia a 268nm para la determinación de trienos conjugados (TC).

3.3.4. Análisis estadístico

La determinación de los efectos del tiempo y temperatura en el índice de peróxido, prueba espectrofotométrica ultravioleta y índice de acidez se realizó por diseño bloque completo al azar (DBCA), el cual se realizó con el Software Statgraphics 5.1.

3.4. Metodología experimental

3.4.1 Evaluación durante el almacenamiento de aceite de soya.

Las muestras de aceite fueron envasadas en envases PET de 250 mL, y almacenadas a temperatura ambiente (27°C), 40, 50 y 60°C, se evaluó el índice de peróxido, prueba espectrofotométrica en la región ultravioleta y el

índice de acidez, las temperaturas y tiempos están apoyados en trabajos de investigación realizados por (TORRES, 2003).

- **Evaluación del índice de peróxido.**

Se evaluó cada 24 horas durante 14 días el índice de peróxido en las muestras de aceite almacenadas a diferentes temperaturas.

- **Evaluación de acidez.**

Se evaluó cada 3 días durante 27 días la acidez en % A.G.L (expresado como ácido oleico) en las muestras de aceite almacenadas a diferentes temperaturas.

- **Evaluación espectrofotométrica en región ultravioleta.**

Se evaluó el coeficiente de extinción específica a dos longitudes de onda $\lambda_{233\text{nm}}$ y $\lambda_{268\text{nm}}$, durante 25 días en las muestras de aceite almacenadas a diferentes temperaturas.

3.4.2 Determinación de los parámetros de cinética.

- **Determinación del orden de reacción (n), y constante de velocidad de reacción (K)**

Se empleó el modelo de integración, planteado por LABUZA (1979), y aplicado por ALVARADO (1996), para determinar el orden de reacción de deterioro de las muestras de aceite según los factores de calidad evaluados. Este método consiste en elegir un orden de reacción (n) igual a

cero, uno y dos e integrar la ecuación: $\frac{dA}{dt} = kA^n$

Para $n=0$ se tiene: $A = A_0 + Kt$

Para $n=1$ se tiene: $\text{Ln}A = \text{Ln}A_0 + Kt$

Para $n=2$ se tiene: $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + Kt$

En las ecuaciones obtenidas se remplazara los valores experimentales de A y t , se regresiona linealmente, para luego poder escoger el modelo que mejor ajuste a lo planteado en base al coeficiente de correlación (R^2) obtenido del análisis de regresión lineal aplicado.

Determinando el orden de reacción para cada grupo de valores mediante la regresión lineal, se determina el valor de la constante de velocidad de reacción (k) que es igual al valor de la pendiente de dicha regresión.

- Determinación la energía de activación (E_a), usando el modelo Arrhenius.

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de reacción (k) con la temperatura.

$$K = K_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \longrightarrow \text{Ln } K = \text{Ln}K_0 - \frac{E_a}{R\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Los valores de la constante de velocidad de reacción obtenidos experimentalmente a sus respectivos temperaturas en grados Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), se ajustan al modelo de Arrhenius por regresión, luego en esta ecuación reemplazamos en el valor de $R = 1,98717 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, y se despeja la energía de activación E_a .

3.4.3 Simulación del tiempo de vida del aceite de soya

Con la ecuación de Arrhenius obtenido, se predice el valor de K a la temperatura de almacenamiento de los diferentes lugares de la zona de influencia del Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA) - HUÁNUCO.

Posteriormente el valor obtenido de k es reemplazado en la ecuación de pérdida de calidad ya determinada anteriormente, según el orden de reacción que más se ajustan a los valores experimentales y conocido los valores iniciales de los parámetros de calidad evaluadas (A_0) y los valores límites de calidad de los mismos (A), establecidos por normas nacionales e internacionales, para el índice de peróxido es de 10 meq O_2 /Kg de grasa según Codex Alimentarius (1992) e ITINTEC (1986), se simuló el tiempo de vida a los diferentes temperaturas de los lugares de la zona de influencia del Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA) Huánuco.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Evaluación del índice de peróxido durante el almacenamiento.

El resultado de la evaluación de índice de peróxido se muestra en el cuadro 7 y figura 1.

Cuadro 7. Variación del índice de peróxido en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya de la marca Palma Real.

Tiempo (horas)	Índice de peróxido (mg O ₂ / Kg grasa)			
	27°C	40°C	50°C	60°C
0	2,67116	2,70055	2,70973	2,72912
24	2,73685	2,83336	2,93183	3,12259
48	2,78064	2,92191	3,15394	3,62392
72	2,82443	3,14326	3,37605	3,84762
96	2,86822	3,38675	3,59816	4,33842
120	2,95579	3,48597	3,88690	4,76212
144	3,04337	3,52947	4,17564	6,03986
168	3,07474	3,66228	4,61986	7,14784
192	3,00611	3,72869	4,85272	6,98870
216	3,05369	3,81004	5,02537	7,39041
240	3,00127	4,12635	5,46224	8,22129
264	3,05264	4,16120	5,67278	8,44041
288	3,10022	4,23391	6,06122	9,47774
312	3,11585	4,35449	6,22754	9,86699
336	3,25295	4,53157	6,50492	10,54473

Fuente: Evaluación propia

De esto se observa que los valores de índice de peróxido para la temperatura de 60°C pasa el límite permitido según el Codex Alimentarius (1992) e ITINTEC (1986) que reporta 10meqO₂/kg de aceite a 336 horas, por lo que solo se trabajó con los valores obtenidos del índice de peróxido hasta este tiempo.

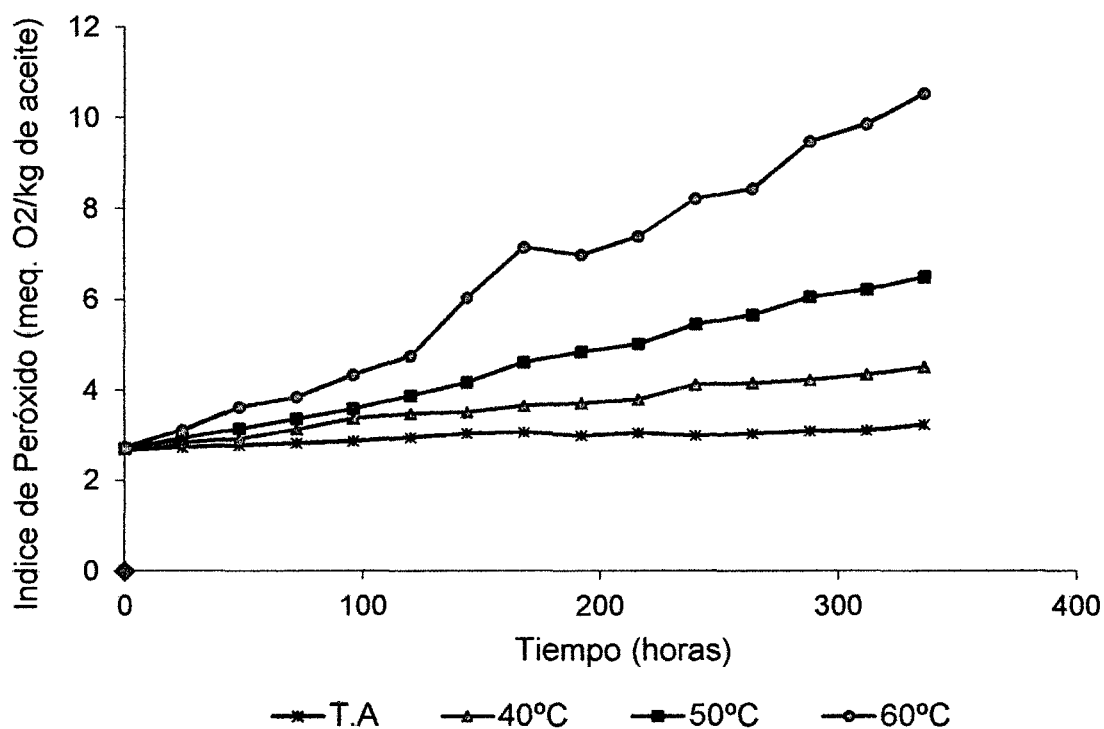


Figura 1. Variación del índice de peróxido del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.

El índice de peróxido para las tres temperaturas tiene la tendencia al incremento en el almacenamiento, siendo mayor a medida que la temperatura aumenta, esto se debería a que la temperatura acelera la oxidación de lípidos como lo manifestado por FENNEMA (2000) y CASIMIR (2002).

LAWSON(1999) y FENNEMA (2000), menciona que el desarrollo de los hidroperóxidos conocidos como peróxidos comienza en forma lenta y luego se incrementa con mayor velocidad. De los resultados obtenidos a temperatura de 60°C, se puede notar esta variación a partir de aproximadamente 120 horas de almacenamiento.

La evaluación se realizó hasta que el contenido de peróxidos no superen los 10meq O₂/kg de aceite, debido a que es límite permitido para la vida útil, y los peróxidos alcanzan una concentración máxima para luego disminuir debido a su descomposición; es decir al estudiar una grasa demasiado oxidada, es probable que este índice sea bajo, a pesar que el olor sea característico de reacciones muy avanzadas (BADUI, 2006).Esto resulta de la formación de aldehídos y cetonas que dan a la grasa el sabor rancio seboso (LAWSON, 1999).

Las grasas y los aceites pueden sufrir diferentes transformaciones y reducir el valor nutritivo del alimento, producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores desagradables (BADUI, 2006).

La oxidación de lípidos, que puede causar pérdida de valor nutritivo por la descomposición de los ácidos y la formación de compuestos que pueden reaccionar con otros componentes de los alimentos, en perjuicio del consumidor(MATEO Y ABRAHAM, 2006).

PRIMO (1998), señala que los ácidos poliinsaturados son los componentes más inestables, que son atacados fácilmente por el oxígeno; los ácidos grasos saturados también se oxidan a altas temperaturas.

Los hidroperóxidos que se llegan a formar en el proceso de autooxidación de los ácidos grasos poliinsaturados carecen de olor o flavor, pero se ascienden fácilmente por el doble enlace adyacente formándose diversos compuestos volátiles de bajo peso molecular como aldehídos, hidrocarburos, alcoholes o cetonas. (RAHMAN, 2003).

FENNEMA (2000), señala que los hidroperóxidos comienzan a descomponerse tan pronto como se forma. En los primeros estudios de la autooxidación, la velocidad de formación supera a la descomposición, pero en etapas posteriores ocurre lo contrario.

Las reacciones de autooxidación habitualmente presentan un periodo de inducción, durante el cual se producen cambios muy pequeños en los lípidos. Tras el periodo de inducción, el periodo oxidativa de los lípidos se produce mucho más rápidamente; los sabores inadecuados son más notables al final del periodo de inducción (POKORNY *et al.*, 2001).

La oxidación de los aceites provoca la liberación de compuestos tóxicos, tales como el peróxido formado al comienzo de la rancidez (MENDONÇA *et al.*, 2008).

Los compuestos tóxicos formados pueden causar daños leves o graves para la salud en función de la cantidad ingerida, tiempo y la frecuencia (MARQUES, 2009).

Los resultados mostrados en el cuadro 7, se acondicionaron para realizar el ajuste a la cinética de primer orden y segundo orden el cual se muestra en los anexos I y II, y figuras 2 y 3 respectivamente.

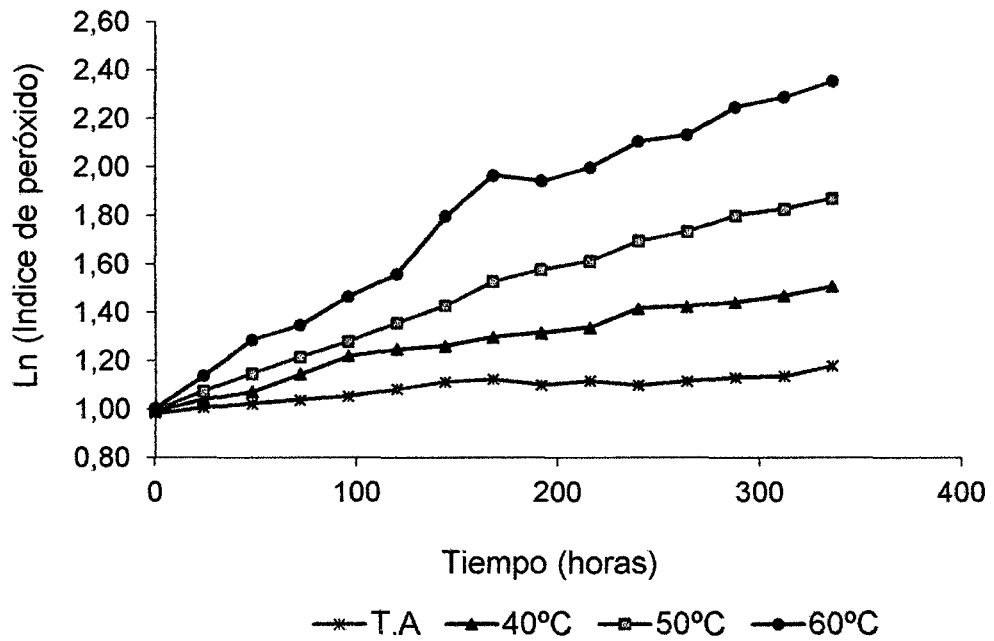


Figura 2. Variación del Ln IP (Índice de peróxido) del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.

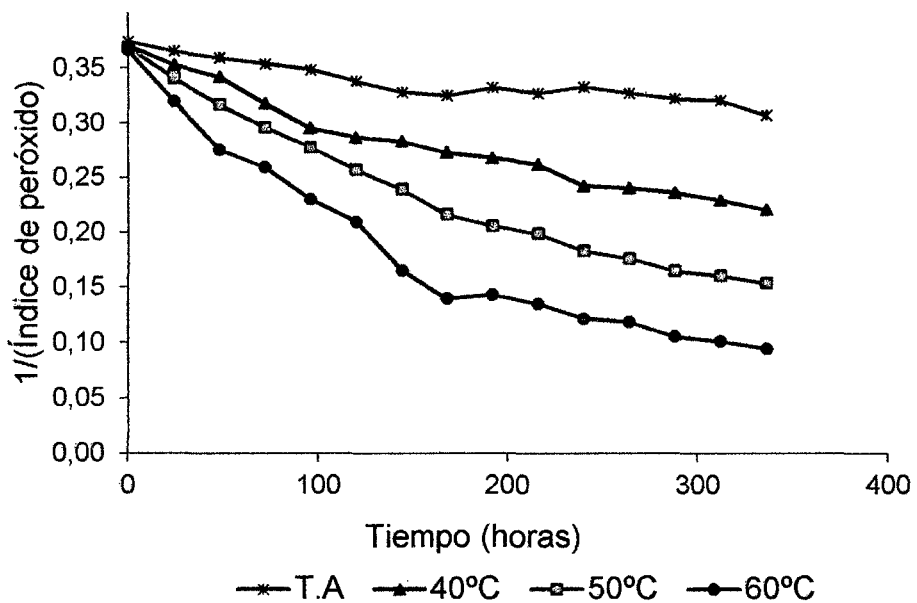


Figura 3. Variación de 1/IP (índice de peróxido) del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.

4.1.1. Análisis estadístico de la influencia de la temperatura y tiempo de almacenamiento en la formación de peróxidos.

El análisis de varianza (ANVA) de los datos experimentales se muestra en el Anexo III, donde se encuentra que existe efecto altamente significativo del tiempo y la temperatura de almacenamiento en la formación de peróxidos con $P_{valor} = 0.00$ para ambos casos. Por lo que podemos decir que un aumento de la temperatura es indeseable, dado su efecto de aceleración de cada una de las etapas del proceso de oxidación de los lípidos como lo manifestado por (POKORNY *et al.*, 2001).

La oxidación es responsable de cambios de color, sabor, textura y valor nutritivo de los alimentos, puede evitarse mediante la modificación de las condiciones ambientales o el uso de antioxidantes. (AMAROWICZ *et al.*, 2004).

El efecto de la temperatura se llevó a la prueba de comparación de medias por Tukey, obteniéndose los resultados mostrados en el cuadro 8

Cuadro 8. Efecto de la temperatura, en el índice de peróxido en almacenamiento del aceite de soya marca Palma Real.

Temperatura de almacenamiento T(°C)	Cantidad	Promedio Índice de Peróxido(meq O ₂ /kg de aceite)
27	45	2.9692 ^a
40	45	3.6407 ^b
50	45	4.5506 ^c
60	45	6.4361 ^d

Los valores representan el promedio, los datos provienen del experimento (n=45) valores de una misma fila con superíndices diferentes son significativos ($p < 0,05$), por Tukey

Del cuadro 8, se puede notar que existe diferencia entre todas las temperaturas, lo que significa que la temperatura es un factor muy importante que define la estabilidad del aceite, como lo manifestado por (FENNEMA, 2000), que señala que la velocidad de oxidación aumenta con la temperatura, ya que influye está en la relación entre velocidad y la presión parcial de oxígeno. A medida que la temperatura aumenta, disminuye la influencia de la presión parcial de oxígeno sobre la velocidad de la reacción, por que disminuye la solubilidad parcial del oxígeno en los lípidos y en el agua.

4.2 Determinación de los parámetros de cinética para la formación de peróxidos.

4.2.1 Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para índice de peróxido (I.P)

Se evalúa la velocidad o rapidez de las reacciones de deterioro, expresados como cambios de concentración por unidad de tiempo. El orden de la reacción en un alimento se puede calcular en función de la concentración de los reactantes o de los productos. La mayor parte de los datos de vida útil para el cambio de una característica de calidad, basado en una reacción química o crecimiento bacteriano, sigue un modelo de orden cero ($n = 0$) o de primer orden ($n = 1$) y hasta fraccionados (SHITOLE *et al.*, 2005).

Los valores de los cuadros 7, Anexos I y II, fueron ajustados a los modelos de cinética de orden cero, primero orden y segundo orden, el resultado de estos ajustes se muestra en el cuadro 9.

Cuadro 9. Constante de velocidad de reacción (K) de la formación de peróxido del aceite de soya de la marca palma real.

Temperatura T (°C)	Orden Cero		Orden Uno		Orden Dos	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
27	0,001401	0,87446	0,000476	0,87153	0,000162	0,86717
40	0,005304	0,98644	0,001489	0,97405	0,000424	0,95170
50	0,011698	0,99625	0,002665	0,99063	0,000635	0,96019
60	0,023909	0,98585	0,004056	0,96788	0,000764	0,90149

Fuente: Evaluación propia

De acuerdo al cuadro 9, se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al orden de reacción cero, teniendo mayor R² que los demás.

Entonces la cinética para el incremento de índice de peróxido corresponde a Orden Cero como lo reportado por (LABUZA Y RIBOH, 1982).

Teóricamente se requiere una sola molécula como radical libre para iniciar la reacción de autooxidación en cadena. Esto explica el hecho de que la cinética de orden cero o de medio orden permita describir la reacción de oxidación de lípidos según lo indicado por (LABUZA, 1982).

4.2.2 Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para el índice de peróxido (I.P)

Las constantes de velocidad de reacción (k) a orden 0, 1 y 2 a diferentes temperaturas acondicionadas para el ajuste al modelo de Arrhenius se muestran en el cuadro 10, y figuras 4, 5 y 6.

Cuadro 10. Constante de velocidad de reacción deformación de peróxido del aceite de soya de la marca palma real.

Temperatura		Orden Cero		Orden Uno		Orden Dos	
T (°C)	1/°K	K	R ²	K	R ²	K	R ²
27	0,003333	0,001401	0,87446	0,000476	0,87153	0,000162	0,86717
40	0,003195	0,005304	0,98644	0,001489	0,97405	0,000424	0,95170
50	0,003096	0,011698	0,99625	0,002665	0,99063	0,000635	0,96019
60	0,003003	0,023909	0,98585	0,004056	0,96788	0,000764	0,90149

Fuente: Evaluación propia

Con los valores de regresión al modelo de Arrhenius se determinó la energía de activación E_a .

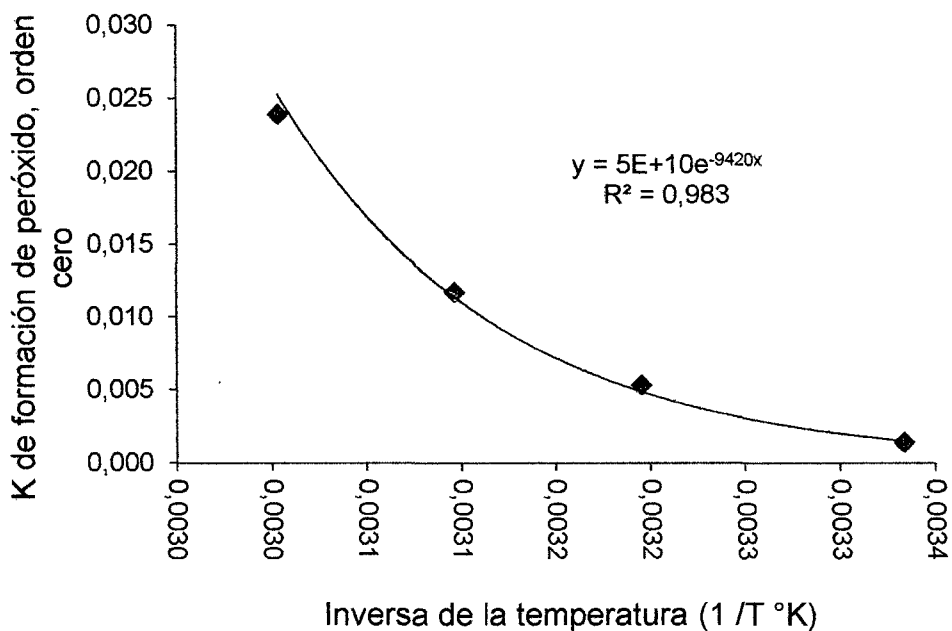


Figura 4. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxido de orden cero con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

El cálculo de la energía de activación se realiza con el modelo de Arrhenius el cual se detalla a continuación:

$$\text{Modelo Arrhenius } K = K_0 \cdot e^{Ea/RT} \quad ; \quad K = 5(10^{-10})e^{9420/T}$$

$$\frac{Ea}{R} = \frac{Ea}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 9420 \rightarrow Ea_{\text{orden cero}} = 18,72 \text{ kcal/mol}$$

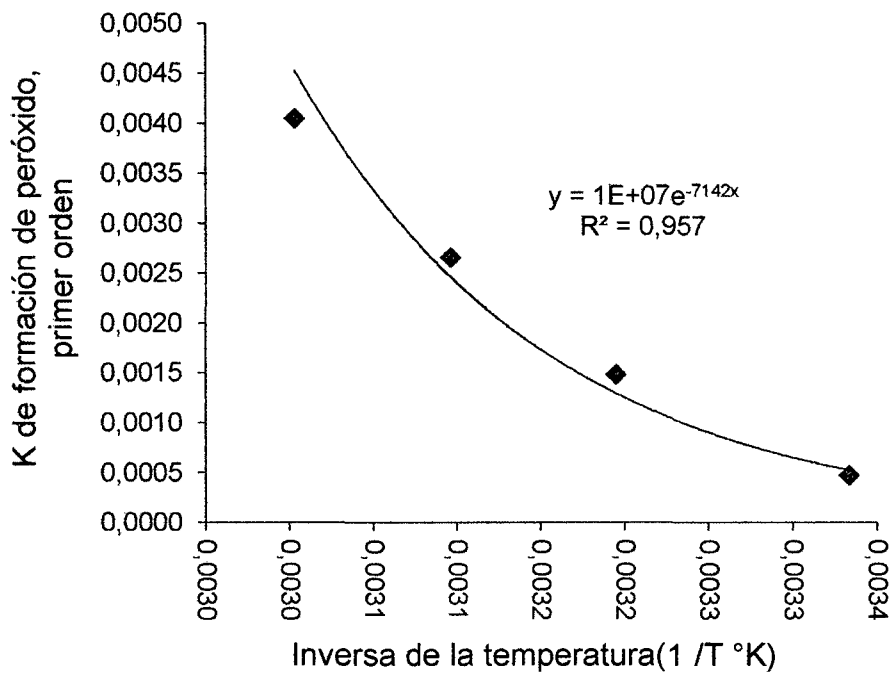


Figura 5. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxidos de primer orden con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

El cálculo de la energía de activación se realiza con el modelo de Arrhenius el cual se detalla a continuación:

$$\text{Modelo Arrhenius: } K = K_0 \cdot e^{Ea/RT} \quad ; \quad K = 1(10^{-7})e^{7142/T}$$

$$\frac{Ea}{R} = \frac{Ea}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 7142 \rightarrow Ea_{\text{orden uno}} = 14,19 \text{ Kcal/mol}$$

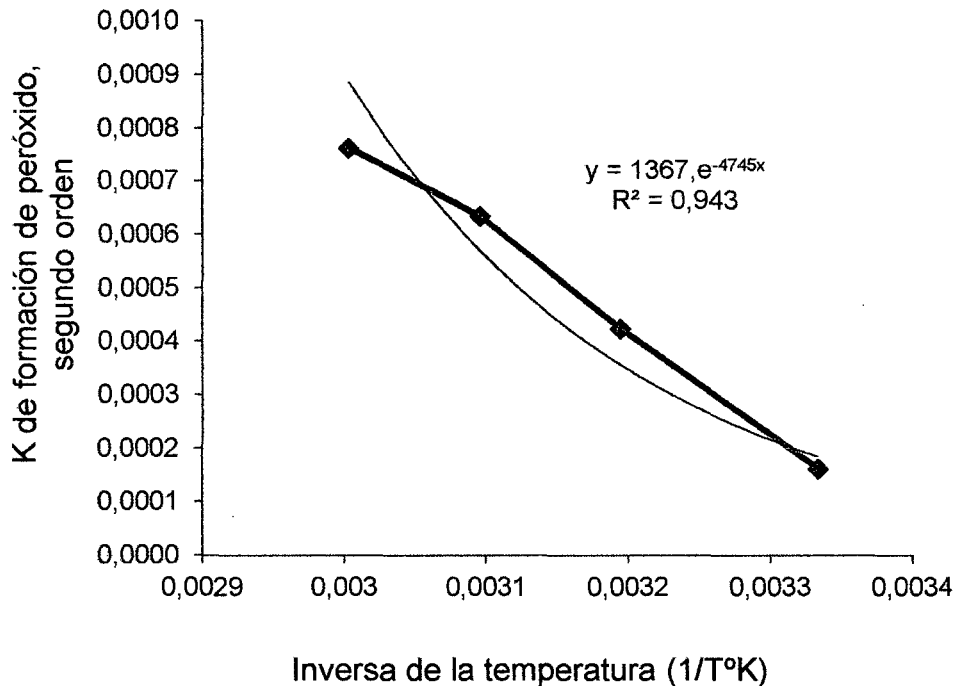


Figura 6. Relación de la constante de reacción (k) de formación de peróxido, de segundo orden con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

El cálculo de la energía de activación se realiza con el modelo de Arrhenius el cual se detalla a continuación:

$$\text{Modelo de Arrhenius: } K = K_0 \cdot e^{Ea/RT} \quad ; \quad K = (1367)e^{4745/T}$$

$$\frac{Ea}{R} = \frac{Ea}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 4745 \rightarrow Ea_{\text{orden dos}} = 9,43 \text{ Kcal/mol}$$

El ajuste de los valores de velocidad de reacción (k) de diferentes órdenes de reacción al modelo de Arrhenius y la energía de activación se muestra en el cuadro 11.

Cuadro 11. Parámetros de Arrhenius para la formación de peróxidos en el aceite de soya almacenada a diferentes temperaturas.

Orden de reacción(n)	Ko	Ea(Kcal/mol)	R ²
Orden Cero	1x10 ¹⁰	18,72	0,983
Orden Uno	1x10 ⁷	14,19	0,957
Orden Dos	1367	9,43	0,943

Fuente: Evaluación propia

Los valores de K que mejor se ajustan al modelo de Arrhenius son los de orden cero, lo que verifica lo encontrado anteriormente que la cinética de deterioro es de orden cero.

Los valores encontrados en la energía de activación para el índice de peróxido es relativamente bajo lo que indica que el índice de peróxido es un parámetro muy susceptible de deterioro lo cual puede ser usado como índice de calidad para determinar la vida útil.

En el cuadro 11 se puede verificar que el mejor ajuste se obtiene con orden cero, R²=0,983, por la que para la formación de peróxidos, se debe usar esta energía de activación para estimar la vida útil.

4.3 Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, en función de Índice de Peróxidos

4.3.1 Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de peróxido a diferentes temperaturas.

Con la ecuación de Arrhenius, correspondiente a los valores K de orden cero, se simuló las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas el cual se muestra en el cuadro 12.

Por ejemplo para 25°C (298°K):

Modelo Arrhenius $K = K_0 \cdot e^{E_a/RT}$; obtenido: $K = (5 \times 10^{10})e^{(-9420 \times)}$

Reemplazando la temperatura:

$$K_{25^\circ\text{C}} = (5 \times 10^{10})e^{(-\frac{9420}{298})} \rightarrow K_{25^\circ\text{C}} = 0,000935 \text{ kcal/mol}$$

Cuadro 12. Valores de la constante de velocidad de reacción (k), de formación de peróxidos predecido a diferentes temperaturas

T°C	K(predecido)
10	0,000175
15	0,000312
20	0,000545
25	0,000935
30	0,001574
35	0,002608
40	0,004251
45	0,006824
50	0,010794
55	0,016836
60	0,025913

Fuente: Elaboración propia

Del cuadro 12 se puede notar que la contante de velocidad de reacción (K) se incrementa con la temperatura, lo cual corrobora los resultados del análisis estadístico de la influencia altamente significativa de la temperatura.

4.3.2 Simulación del tiempo de vida del aceite de soyaa diferentes temperaturas en función del índice de peróxido.

En la ecuación de cinética de orden cero se reemplaza los valores de constante de velocidad de reacción (K predecido), el valor inicial de índice de peróxido(I.P_o)y el valor límite de peróxido (I.P = 10meq O₂/Kg de grasa), y se despeja el tiempo de vida.

Por ejemplo para 25°C (298°k):

$$I.P = I.P_o + K. ts \quad \rightarrow 10 = 0,1 + 0,000935 \times ts$$

$$ts = 10\ 588,23 \text{ horas} \cong 441,17 \text{ días} \cong 14,71 \text{ meses}$$

De esta manera se obtiene el tiempo de vida para el aceite de soya marca Palma real a diferentes temperaturas el cual se muestra en el Cuadro 13.

Cuadro 13. Resultado de la simulación de tiempo de vida útil para el aceite de soya en función del índice de peróxidos, almacenado a diferentes temperaturas.

Temperatura			Tiempo de vida útil		
T°C	T°K	K(predecido)	Horas	Días	Meses
10	283	0,000175	56583,1	2357,63	78,588
15	288	0,000312	31747,8	1322,83	44,094
20	293	0,000545	18168,0	757,00	25,233
25	298	0,000935	10593,4	441,39	14,713
30	303	0,001574	6287,73	261,99	87,330
35	308	0,002608	3795,84	158,16	52,720
40	313	0,004251	2328,76	97,032	32,344
45	318	0,006824	1450,82	60,451	20,150
50	323	0,010794	917,206	38,217	12,739
55	328	0,016836	588,018	24,501	0,8167
60	333	0,025913	382,043	15,918	0,5306

Fuente: Elaboración propia

4.3.3 Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, para las diferentes provincias del departamento de Huánuco.

Considerando que los lugares de almacén y entrega de alimentos de influencia del PRONAA Huánuco tienen diferentes temperaturas, se realizó la simulación de tiempo de vida para estos lugares, considerando para ello la temperatura promedio anual de los mismos. El resultado se muestra en el cuadro 14.

Cuadro 14. Vida útil simulado del aceite de soya de la marca palma real, en almacenamiento en diferentes lugares de Huánuco.

Lugar de entrega de alimentos	T°C(promedio)	Tiempo simulado(días)
Provincia de Puerto Inca	29	290,39
Provincia de Leoncio Prado	27	357,52
Provincia de Marañón	23	546,49
Provincia de Huacaybamba	23	546,49
Provincia Huánuco	20	757,00
Provincia de Pachitea	20	757,00
Provincia de Lauricocha	19	845,12
Provincia Dos de Mayo	18	944,19
Provincia de Ambo	18	944,19
Provincia de Huamalíes	16	1181,27
Provincia de Yarowilca	16	1181,27

Fuente: Elaboración propia

De este cuadro 14 observamos que existe diferencia entre la vida útil para las diferentes provincias de Huánuco que es la zona de Influencia del PRONAA Huánuco, esto es debido a la gran variación de la temperatura en estos lugares los casos extremos entre Puerto Inca y Huamalíes donde la vida útil es de 290 días y 1181 días respectivamente. Lo que explica la razón por la cual existen quejas del deterioro de este alimento, pues según la información del proveedor la vida útil es de un año, pero esto sería a temperatura de 25°C. En lugares más cálidos se puede observar que la vida útil es menos de un año.

4.4 Resultado de la evaluación de la acidez durante el almacenamiento de aceite de soya.

El resultado de la evaluación de acidez titulable expresado en porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite de soya durante el almacenamiento a diferentes temperaturas se muestran en el cuadro 15 y figura 7.

Cuadro 15. Variación de la acidez del aceite de soya marca palma real, en almacenamiento a diferentes temperaturas, en % a.g.l (expresado como ácido oleico)

Tiempo (días)	Índice de acidez (expresado como ácido oleico)			
	27°C	40°C	50°C	60°C
1	0,04565	0,04565	0,04565	0,04565
3	0,06103	0,07529	0,07570	0,09098
6	0,14088	0,15343	0,16569	0,21927
9	0,18752	0,21882	0,24997	0,27360
12	0,23393	0,24999	0,26564	0,31396
15	0,26489	0,30094	0,37575	0,44785
18	0,33705	0,37277	0,40651	0,56043
21	0,45481	0,50959	0,55786	0,62945
24	0,53765	0,59211	0,67852	0,77240
27	0,59616	0,64627	0,72049	0,83831

Fuente: Evaluación propia

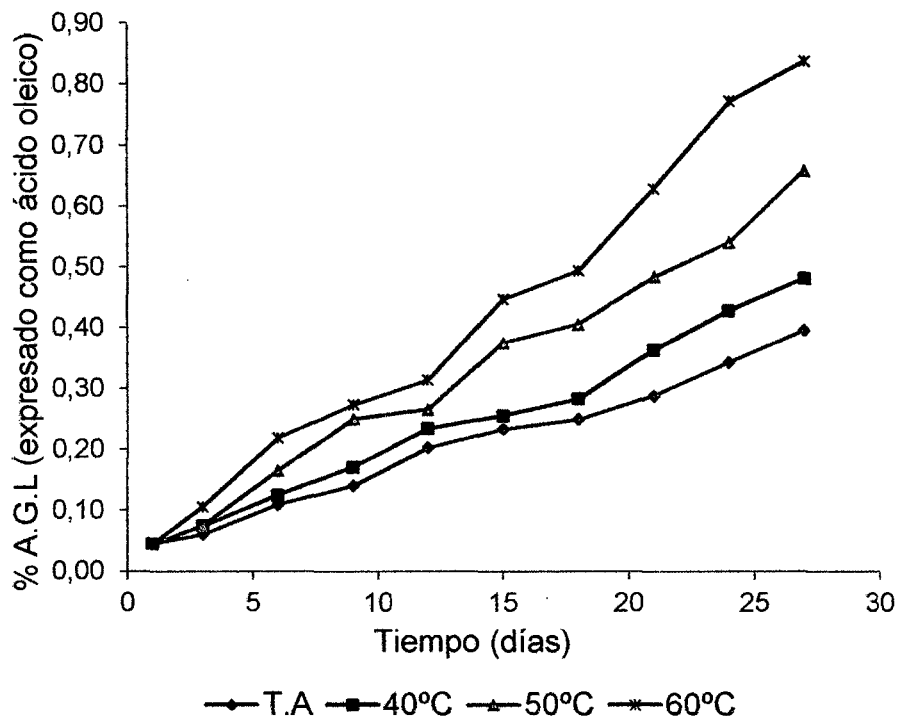


Figura 7. Variación del porcentaje de ácidos grasos libres del aceite de soya de la marca palma real en almacenamiento a diferentes temperaturas.

Como se aprecia en la Figura 7, hay un incremento de la acidez para cada temperatura evaluada. Este incremento de ácidos grasos es mayor para la temperatura de 60°C con respecto a las otras temperaturas.

Es importante mencionar que los valores obtenidos durante el almacenamiento (27 días) ninguna de las muestras llegó a superar el límite de calidad permitido para la acidez del aceite de soya, el cual según el Codex Alimentarius (1992) e ITINTEC (1986) es de 2% A.G.L, como lo podemos mencionar que el aceite de soya de la marca palma real se mantiene estable con respecto a este factor de calidad (acidez libre).

FENNEMA (2000), Menciona que el incremento de los ácidos grasos depende del acceso del aire y a la temperatura, en nuestro caso el contenido de aire para las tres muestras fueron las mismas sin embargo las sometidas a distintas temperaturas durante el almacenamiento en las estufas.

La rancidez hidrolítica está relacionada con la hidrólisis de los glicéridos, con el consiguiente incremento en la acidez total y con el deterioro del aroma, causando por ciertos ácidos grasos libres. Los principales factores que afectan a la hidrólisis son: humedad, temperatura, enzimas y varios microorganismos KIRITSAKIS, (1991).

POKORNY *et al.*, (2001), Menciona que los ácidos grasos libres también ejercen un efecto prooxidativo este efecto es debido a la formación de complejos entre los hidroperóxidos y los grupos carboxilos a través de la formación de un puente de hidrogeno que provoca una descomposición acelerada de los hidroperóxidos con formación de radicales libres.

BADUI (2006), señala que las enzimas lipolíticas llamadas lipasas y en ciertas condiciones, por efecto de las altas temperaturas, se liberan ácidos grasos de los triacilglicéridos y de los fosfolípidos; estas actúan a una temperatura óptima de 45°C y el pH óptimo de 8.3.

Las altas temperaturas aceleran la autooxidación especialmente por encima de 60°C, de tal manera que la velocidad se duplica por cada 15°C de aumento; cabe aclarar que la refrigeración y aun la congelación no necesariamente lo inhiben ya que la presencia de catalizadores y la

disponibilidad de reactivos pueden provocar que se lleve a cabo en estas condiciones (BADUI, 2006).

PRIMO (1998), señala que la velocidad que la hidrólisis de los lípidos por las lipasas disminuye a temperaturas bajas. El efecto de los ácidos grasos sobre el sabor y el aroma depende de la longitud de sus cadenas.

Las muestras en presencia de aire, a temperatura elevadas, conduce además de la formación de ácidos grasos libres también a la formación de dímeros o polímeros oxidados, con grupos hidroperóxidos, hidróxido, epóxido y carbonilo, al igual que puentes ester y peróxido (FENNEMA, 2000).

4.5 Resultado de la determinación de parámetros de cinética para la acidez.

4.5.1 Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (k), para la acidez.

Los valores del cuadro 15, fueron ajustados a los modelos de cinética de órdenes cero, uno y dos, el resultado se muestra en el cuadro 16.

De acuerdo al cuadro 16, se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al orden de reacción cero, teniendo mayor R^2 que los demás.

Por lo que la cinética para el incremento de índice de acidez corresponde a Orden Cero.

Cuadro 16. Constante de velocidad de reacción de la variación del índice de acidez del aceite de soya de la marca palma real.

T (°C)	Orden Cero		Orden Uno		Orden Dos	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
27	0,013140	0,99086	0,078231	0,91818	-0,622874	0,73112
40	0,016384	0,98912	0,082387	0,91698	-0,583109	0,68269
50	0,022537	0,98996	0,091766	0,87853	-0,582008	0,62152
60	0,030150	0,98575	0,096760	0,87885	-0,529344	0,54708

Fuente: Evaluación propia

4.5.2 Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la acidez.

Los datos experimentales de constante de velocidad de reacción (k) de la cinética orden cero a diferentes temperaturas se muestran en el cuadro 17, el ajuste al modelo de Arrhenius se muestra en la figura 8.

Cuadro 17. Constante de velocidad de reacción de la variación del índice de acidez del aceite de soya de la marca palma real.

Temperatura		Orden Cero		
T (°C)	T (°K)	1/°K	K	R ²
27	300	0,00333	0,013140	0,99086
40	313	0,00319	0,016384	0,98912
50	323	0,00310	0,022537	0,98996
60	333	0,00300	0,030150	0,98575

Fuente: Evaluación propia

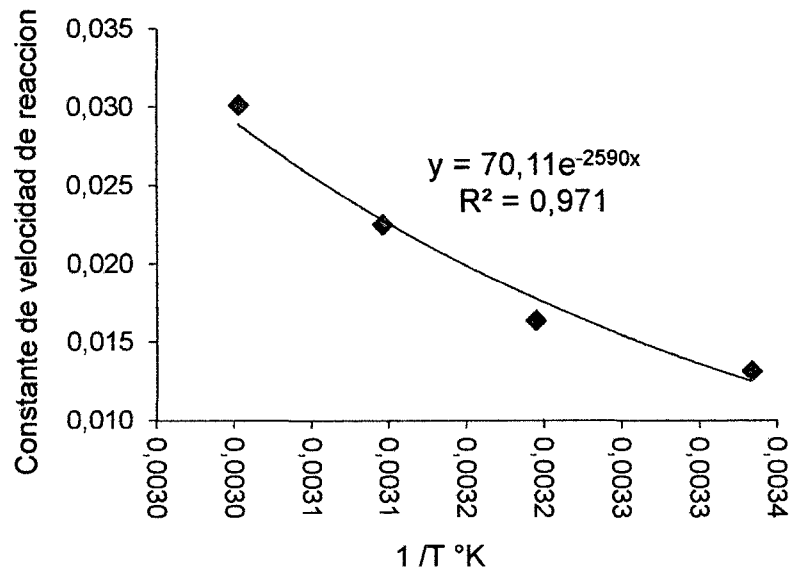


Figura 8. Relación de la constante de velocidad de reacción de acidez de orden cero con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

El cálculo de la energía de activación se realiza con el modelo de Arrhenius el cual se detalla a continuación:

$$\text{Modelo de Arrhenius: } K = K_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad ; \quad K = (70,11)e^{2590/T}$$

$$\frac{E_a}{R} = \frac{E_a}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 2590 \quad ; \quad E_a = 5,15 \text{ Kcal/mol}$$

4.6 Simulación de tiempo de vida del aceite de soya, en función de la acidez.

4.6.1 Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de acidez a diferentes temperaturas.

Con la ecuación de Arrhenius correspondiente a los valores K de orden cero, se realizó la predicción de las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas el cual se muestra en el cuadro 18.

Por ejemplo para 25°C (298°k)

$$K = K_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad ; \quad K_{25^\circ\text{C}} = (70,11)e^{\left(-\frac{2590}{298}\right)}$$

$$K(25^\circ\text{C}) = 0,011782 \text{ \% a. g. l./días}$$

Cuadro 18. Valores de la constante de velocidad de reacción (k) de la acidez, predicho a diferentes temperaturas

T°C	K(predicado)
10	0,007433
15	0,008713
20	0,010158
25	0,011782
30	0,013599
35	0,015623
40	0,017869
45	0,020352
50	0,023086
55	0,026088
60	0,029372

Fuente: Evaluación propia

De acuerdo al cuadro 18 se puede notar que la constante de velocidad de reacción (K) para la acidez se incrementa con la temperatura.

4.6.2 Simulación del tiempo de vida del aceite de soya, a diferentes temperaturas en función a la acidez.

En la ecuación de cinética de orden cero se reemplazaron los valores de la constante de velocidad de reacción (K prededido), el valor inicial

de la acidez y valor límite de la acidez de 2% según el Codex Alimentarius (1992) e ITINTEC (1986), se despeja el tiempo de vida útil los cuales se muestra en el cuadro 19.

Por ejemplo para 25°C (298°K)

$$2 = 0,0456 + 0,011782 \times ts \rightarrow ts = 165,88 \text{ horas} = 5,53 \text{ meses}$$

Cuadro 19. Resultado de la simulación de tiempo de vida útil en función de la acidez para el aceite de soya almacenado a diferentes temperaturas.

T°C	T°K	K(predecido)	Días	Meses
10	283	0,007433	262,95	8,765
15	288	0,008713	224,32	7,477
20	293	0,010158	192,41	6,414
25	298	0,011782	165,88	5,529
30	303	0,013599	143,72	4,791
35	308	0,015623	125,1	4,17
40	313	0,017869	109,37	3,646
45	318	0,020352	96,031	3,201
50	323	0,023086	84,656	2,822
55	328	0,026088	74,915	2,497
60	333	0,029372	66,539	2,218

Fuente: Evaluación propia

4.7 Resultado de la evaluación de la prueba espectrofotométrica a 233nm(λ_{233}) durante el almacenamiento de aceite de soya.

El resultado de la absorbancia de la evaluación espectrofotométrica a 233 nm se muestra en el Cuadro 20, y figura 9.

Cuadro 20. Variación de absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm(λ_{233}) en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya.

Tiempo (días)	Absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233})			
	27°C	40°C	50°C	60°C
0	0,13949	0,13949	0,13949	0,13949
1	0,13830	0,14703	0,15017	0,16175
3	0,13942	0,15008	0,14746	0,15891
6	0,14323	0,14874	0,16232	0,16772
8	0,14452	0,15183	0,16423	0,17966
10	0,14716	0,15298	0,17334	0,21293
13	0,15142	0,17564	0,20330	0,24154
15	0,14934	0,16987	0,19563	0,23086
20	0,15535	0,18699	0,22760	0,27329
23	0,15854	0,18904	0,25207	0,30036
25	0,16536	0,19610	0,25496	0,30246

Fuente: Evaluación propia

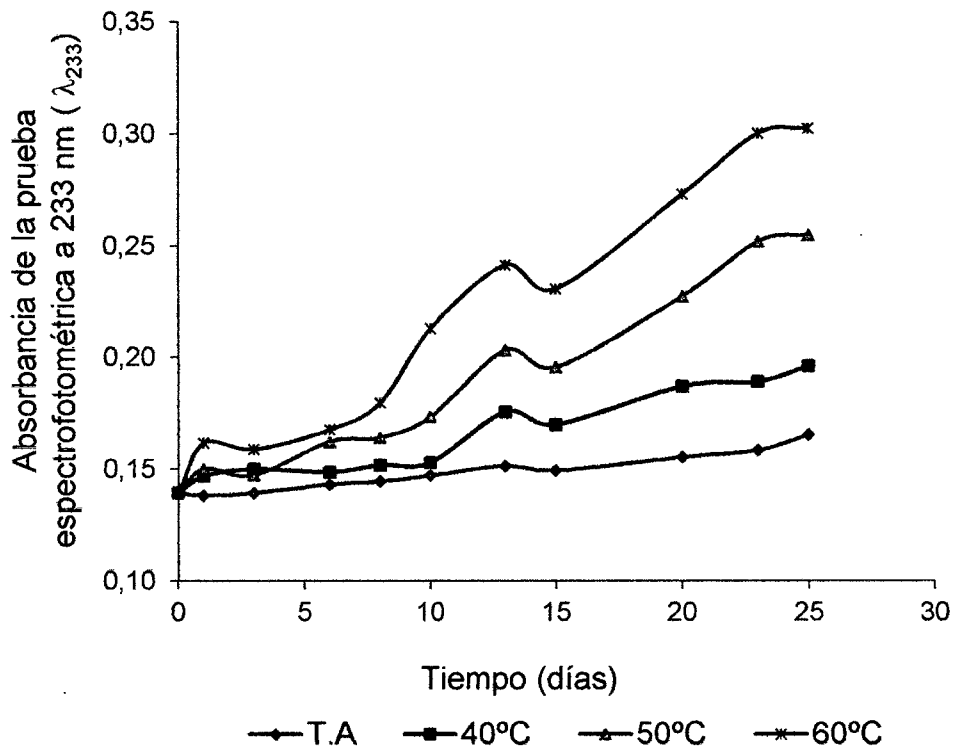


Figura 9. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) durante el almacenamiento del aceite de soya.

4.8 Resultado de la determinación de los parámetros de cinética para la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}).

4.8.1 Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233})

Los valores del cuadro 20, fueron ajustados a los modelos de cinética de órdenes cero, uno y dos, el resultado se muestran en el cuadro 21.

En el cuadro 21, se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al orden de reacción cero, teniendo mayor R^2 que los demás. Por lo que la cinética para el incremento de índice de acidez corresponde a Orden Cero.

Cuadro 21. Constante de velocidad de reacción de la variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233}) en almacenamiento del aceite de soya.

Temperatura T (°C)	Orden Cero		Orden Uno		Orden Dos	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
27	0,000975	0,95809	0,006500	0,96401	0,043421	0,96839
40	0,002206	0,93910	0,013221	0,93981	0,079770	0,93809
50	0,004701	0,97025	0,024435	0,97911	0,129994	0,97605
60	0,006637	0,97166	0,030752	0,96286	0,147799	0,93582

Fuente: Evaluación propia

4.8.2 Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la prueba espectrofotométrica a 233 nm (λ_{233})

Los datos experimentales de constante de velocidad de reacción (k) de la cinética orden cero a diferentes temperaturas se muestran en el cuadro 22, el ajuste por regresión al modelo de Arrhenius, se muestra en la figura 10.

Cuadro 22. Constante de velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 233 nm(λ_{233})del aceite de soya.

Temperatura		Orden Cero		
T (°C)	T (°K)	1/°K	K	R ²
27	300	0,003333	0,000975	0,95809
40	313	0,003195	0,002206	0,93910
50	323	0,003096	0,004701	0,97025
60	333	0,003003	0,006637	0,97166

Fuente: Evaluación propia

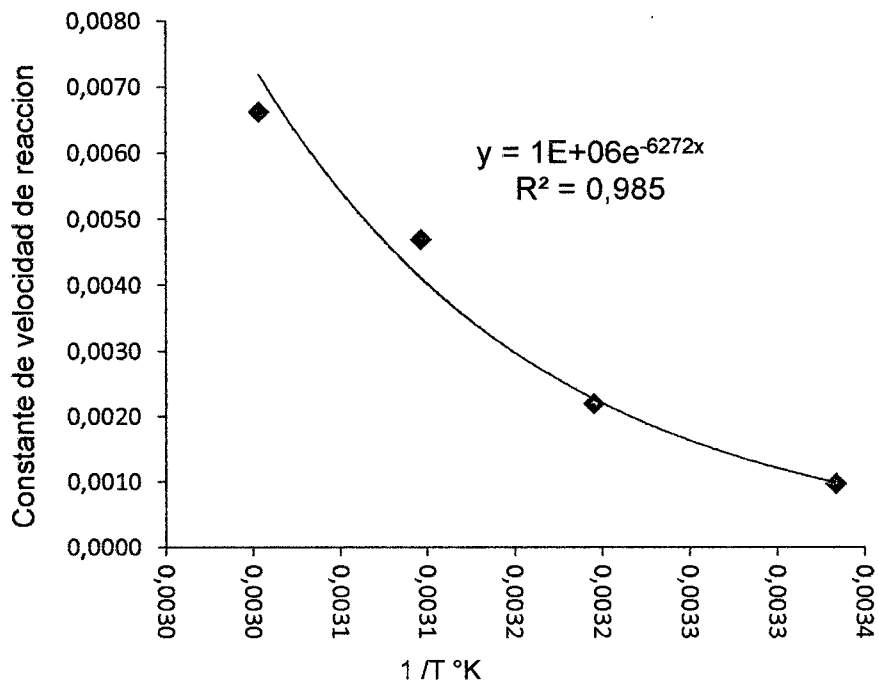


Figura 10. Relación de constante de velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 233 nm(λ_{233})con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

Con los valores de regresión se determinó la energía de activación:

$$K = K_0 \cdot e^{Ea/RT} \quad ; \quad K = (1 \times 10^6) e^{6272/T}$$

$$\frac{Ea}{R} = \frac{Ea}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 6272 \quad \rightarrow \quad Ea_{\text{orden cero}} = 12,46 \text{ Kcal/mol}$$

4.9 Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de la prueba espectrofotométrica a 233nm(λ_{233}) a diferentes temperaturas.

Con la ecuación de Arrhenius correspondiente a los valores K de orden cero, se determinó las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas el cual se muestra en el cuadro 23.

Cuadro 23. Valores de la constante de velocidad de reacción (k) del coeficiente de extinción específica ($\lambda_{233\text{nm}}$), predicho a diferentes temperatura.

T°C	K(73redicho)
10	0,000237
15	0,000348
20	0,000505
25	0,000723
30	0,001024
35	0,001433
40	0,001984
45	0,002718
50	0,003689
55	0,004960
60	0,006609

Fuente: Evaluación propia

4.10 Resultado de la evaluación de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) durante el almacenamiento de aceite de soya.

El resultado de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) se muestra en el Cuadro 24.

Cuadro 24. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) en almacenamiento a diferentes temperaturas para el aceite de soya.

Tiempo (días)	Absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268})			
	T.A	40°C	50°C	60°C
0	0,05513	0,05513	0,05513	0,05513
1	0,05662	0,05907	0,06113	0,06173
3	0,05787	0,05707	0,05924	0,06331
6	0,06024	0,05913	0,06789	0,06366
8	0,06130	0,05873	0,06822	0,06822
10	0,06390	0,06393	0,06765	0,07508
13	0,06815	0,07256	0,07922	0,08374
15	0,06451	0,06910	0,07534	0,07870
20	0,07090	0,07700	0,08265	0,08653
23	0,07530	0,07770	0,08582	0,08984
25	0,07832	0,08145	0,08530	0,08935

Fuente: Evaluación propia

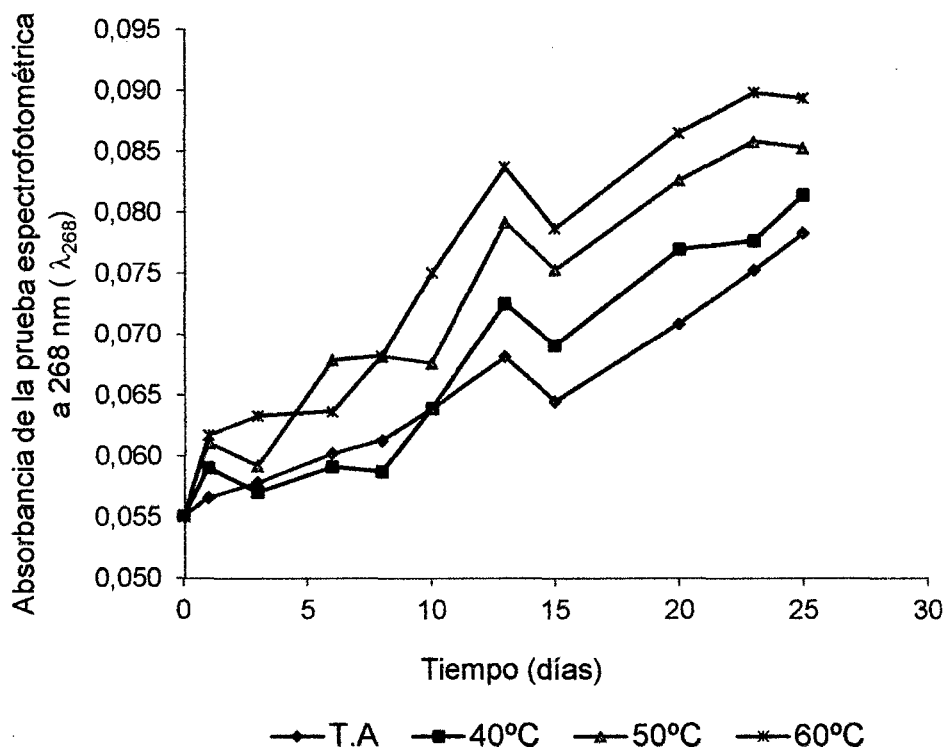


Figura 11. Variación de la absorbancia de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) durante el almacenamiento del aceite de soya

4.11 Resultado de la determinación de los parámetros de cinética para la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{233}).

4.11.1 Determinación del orden de reacción (n) y constante de velocidad de reacción (K) para la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268})

Los valores del cuadro 24, fueron ajustados a los modelos de cinética de órdenes cero, uno y dos, el resultado se muestra en el cuadro 25.

Cuadro 25. Constante de la velocidad de reacción (k) y la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) del aceite de soya de la marca palma real

Temperatura T (°C)	Orden Cero		Orden Uno		Orden Dos	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
27	0,000860	0,96276	0,013082	0,96887	0,200543	0,97006
40	0,001050	0,93457	0,015592	0,93267	0,233587	0,92765
50	0,001196	0,93922	0,016827	0,92299	0,239598	0,89968
60	0,001367	0,93335	0,018657	0,91685	0,258209	0,89309

Fuente: Elaboración propia

Del cuadro 25, se puede observar que los datos experimentales que ajustan mejor al orden de reacción cero, teniendo mayor R² que los demás. Por lo que la cinética para la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) corresponde a Orden Cero.

4.11.2 Determinación de la energía de activación con el modelo de Arrhenius, para la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268})

Los datos experimentales de constante de velocidad de reacción (k) de la cinética orden cero a diferentes temperaturas se muestran en el cuadro 26, el ajuste por regresión al modelo de Arrhenius, se muestra en la figura 12.

Cuadro26. Constante de velocidad de reacción(k) de la prueba

Espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) del aceite de soya

Temperatura		Orden Cero		
T (°C)	T (°K)	1/°K	K	R ²
27	300	0,003333	0,000860	0,96276
40	313	0,003195	0,001050	0,93457
50	323	0,003096	0,001196	0,93922
60	333	0,003003	0,001367	0,93335

Fuente: Elaboración propia

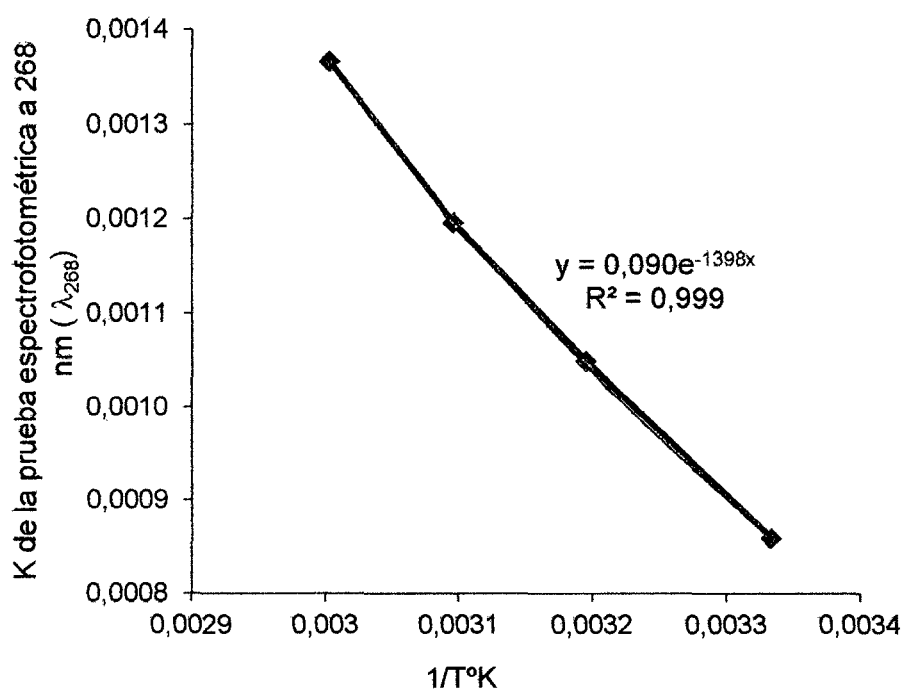


Figura 12. Relación de la constante de velocidad de reacción de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) con la temperatura, ajustada a la ecuación de Arrhenius.

Con los valores de regresión se determinó la energía de activación:

$$K = K_0 \cdot e^{Ea/RT}; \quad K = (0,090)e^{1398/T}$$

$$\frac{Ea}{R} = \frac{Ea}{1,98717 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1398 \rightarrow Ea_{\text{orden cero}} = 2,78 \text{ kcal/mol}$$

4.12 Predicción de la constante de velocidad de reacción (K), de la prueba espectrofotométrica a 268 nm (λ_{268}) a diferentes temperaturas.

Con la ecuación de Arrhenius correspondiente a los valores K de orden cero, se determinó las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas el cual se muestra en el cuadro 27.

Cuadro 27. Valores de la constante de velocidad de reacción (k), predecido a diferentes temperaturas

T°C	K(predecido)
10	0,000644
15	0,000702
20	0,000762
25	0,000826
30	0,000892
35	0,000962
40	0,001034
45	0,001109
50	0,001187
55	0,001268
60	0,001352

Fuente: Elaboración propia

La velocidad de formación de dienos conjugados durante el proceso de autooxidación medido a 233nm muestran un comportamiento similar con el I.P para las tres temperaturas de trabajo; además en estas temperaturas parte de los hidroperóxidos se descomponen en productos secundarios, produciendo *aldehídos* durante el proceso de inducción; siendo el de mayor porcentaje los productos primarios.

En las figuras 9 y 11 describen el efecto de almacenamiento a las tres temperaturas de trabajo sobre la evolución del proceso oxidativo midiendo la velocidad de formación de productos primarios y secundarios.

Cabe mencionar que el límite permitido para este factor de calidad no ha sido determinado ($\lambda_{233\text{nm}}$ y $\lambda_{238\text{nm}}$) por la ISO (2002); pero se ha tomado como referencia con el del aceite de girasol ya que este muestra una composición porcentual de ácidos grasos similares al aceite en estudio.

En los cuadros 20 y 24 se observa que en los valores experimentales del ($\lambda_{233\text{nm}}$ y $\lambda_{238\text{nm}}$) no exceden en ningún caso los valores de (2,515 y 1,872 respectivamente) según permitido por la ISO (2002) para aceite de girasol.

Se nota un incremento de los valores espectrofotométrico en el ultravioleta el incremento, es mayor a mayor temperatura, esto debería a que la oxidación de ácidos grasos poliinsaturados es acompañado por un incremento en la absorción ultravioleta del producto, como lo manifestado por CASIMIR (2002).

El comportamiento espectrofotométrico en el ultravioleta; este criterio de calidad es el más general y más objetivo de la precisión de las características que determinan la calidad a un aceite. Este incremento simultáneo con la formación de hidroperóxidos y la formación de dienos conjugados se ve manifestado en la absorción específica 233nm.

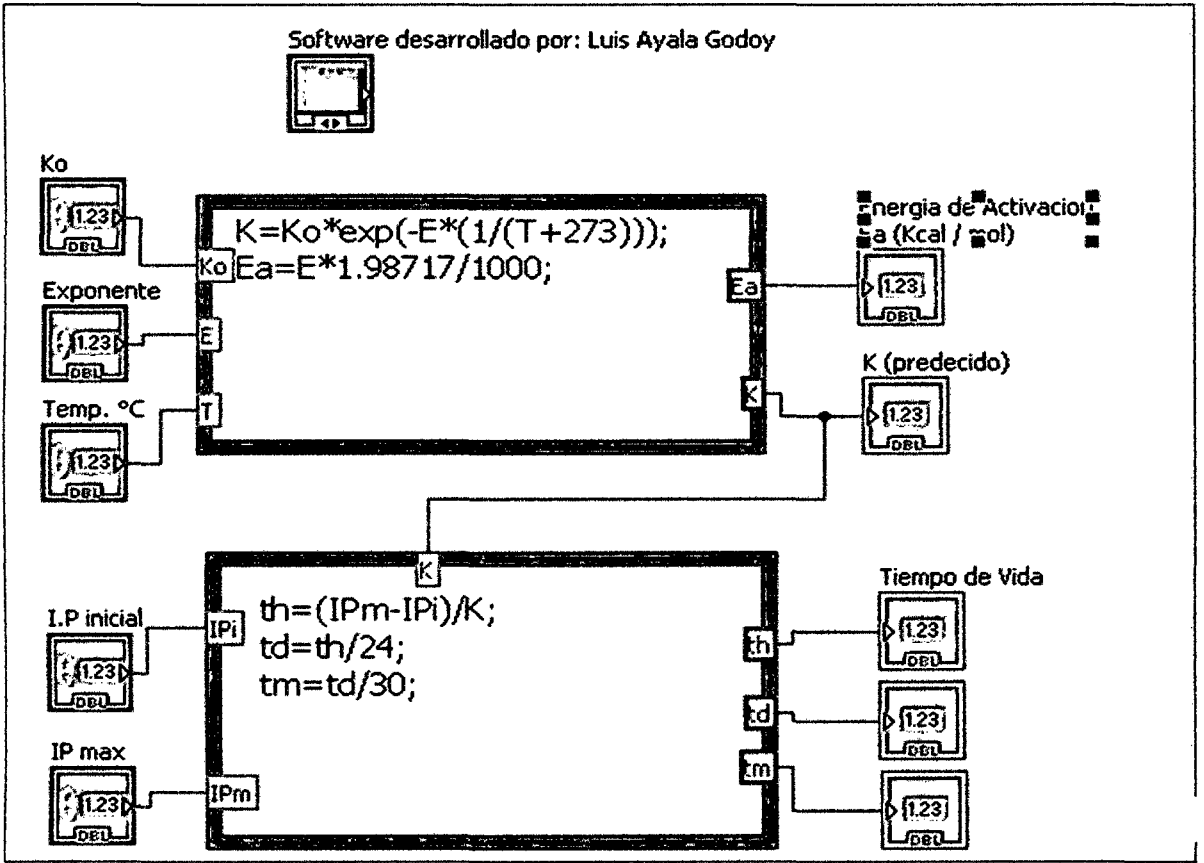
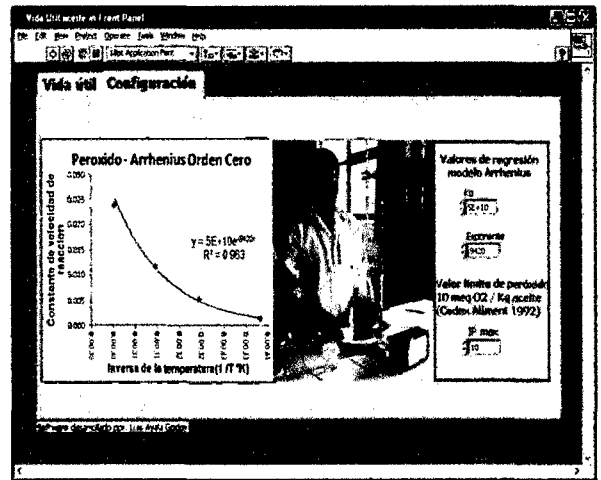
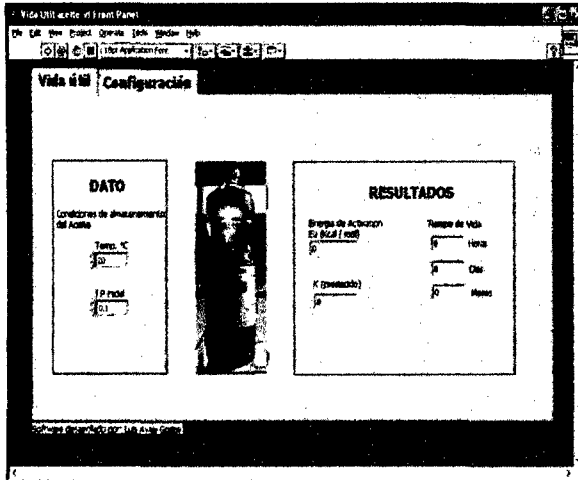
KIRITASAKIS (1991), señala que durante la oxidación del ácido linoleico, así como de otros ácidos grasos poliinsaturados, tiene lugar un desplazamiento de los dobles enlaces conjugados, estos últimos tienen una alta absorbancia en la región ultra violeta, a 232nm. Los peróxidos conjugados absorben a 232nm, mientras que los productos de la oxidación secundaria (aldehídos y cetona), absorben a otras longitudes de onda (262, 268 y 274nm).

Podemos ver claramente; el tiempo en que el aceite mediante un nivel de calidad aceptable con respecto a la acidez es de 5,53 meses; mucho menor que el tiempo del índice de peróxido (14,71 meses).

La velocidad de reacción en función a la acidez es menor que índice de peróxido esto puede deberse a que el índice de acidez es más sensible que el índice de peróxido en la determinación del tiempo de vida útil debido al alto nivel de ácidos grasos poliinsaturados que presenta para este tipo de aceite.

4.13 Software para predicción de vida útil de aceite

Se desarrolló un software en el entorno LabView que permitirá en forma práctica al personal del Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA) determinar el tiempo de vida a diferentes temperaturas de almacenamiento, el cual se muestra a continuación:



VII. CONCLUSIONES

- Existe efecto altamente significativo ($P_{\text{valor}}=0,00$) de la temperatura y el tiempo en el incremento de peróxidos durante el almacenamiento, también para el índice de acidez y prueba espectrofotométrica.
- La cinética de deterioro del aceite de soya corresponde a orden de reacción cero, con $R^2 = 0,87446$ (índice de peróxidos), $R^2 = 0,99086$ (acidez libre), $R^2= 0,95809$ ($\lambda_{233\text{nm}}$) y $R^2= 0,96276$ ($\lambda_{268\text{nm}}$) en la región ultravioleta
- Los valores de la constante de velocidad de reacción según las condiciones ambientales de la UNAS (27°C) para el aceite de soya de la marca palma real fueron: $K_{27^\circ\text{C}} = 0,001154$ meqO₂/hora, con $R^2 = 0,983$ (índice de peróxido), $K_{27^\circ\text{C}} = 0,01314$ % A.G.L, con $R^2 = 0,971$ (acidez libre), $K_{27^\circ\text{C}} = 0,000832\text{nm/horas}$ ($\lambda_{233\text{nm}}$) con $R^2 = 0,985$ y $K_{27^\circ\text{C}} = 0,000852\text{nm/horas}$ ($\lambda_{268\text{nm}}$) con $R^2 = 0,999$
- La energía de activación para la formación de peróxidos es relativamente bajo $E_a= 18,72$ kcal/mol (índice de peróxido), $5,15\text{kcal/mol}$ (acidez libre), $12,46\text{kcal/mol}$ ($\lambda_{233\text{nm}}$) y $2,78\text{kcal/mol}$ ($\lambda_{268\text{nm}}$), lo que indica que la formación de peróxidos es dependiente de la temperatura.

- El tiempo de vida para el aceite de soya para los diferentes provincias de Huánuco son: Puerto Inca 290,39 días (29°C), Leoncio Prado 357,52 días (27°C), Marañón 546,49 días (23°C), Huacaybamba 546,49 días (23°C), Huánuco 757,00 días (20°C), Pachitea 757,00 días (20°C), Lauricocha 845,12 días (19°C), Dos de Mayo 944,19 días (18°C), Ambo 944,19 días (18°C), Huamalíes 1181,27 días (16°C), Yarowilca 1181,27 días (16°C), el tiempo de vida se estimó usando las temperaturas promedios de cada lugar.
- Se desarrolló un software práctico para la estimación de vida útil del aceite de soya marca Palma Real, considerando la temperatura promedio del lugar.

VI. RECOMENDACIONES

- Se recomienda al Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA) usar el software desarrollado, para poder estimar la vida útil del aceite de soya, y organizar mejor su distribución.
- Realizar estudios de vida útil de otros productos distribuidos por el Programa Nacional de Asistencia Alimentaria (PRONAA).
- Probar el efecto con otros tipos de envases que pueden influir en el deterioro del aceite de soya de la marca palma real.
- Determinar la variación del color del aceite de soya mediante las temperaturas de almacenamiento acelerado y relacionar con la formación de peróxidos.
- Conocer la viscosidad del aceite de soya antes y después del tratamiento utilizando pruebas aceleradas.
- Realizar estudios para relacionar la medida espectrofotómetro en la región ultravioleta con parámetros sensoriales.

VII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- AOAC, 1995 Official Methods of analysis of the association of official analytical chemists 15 ed. EEUU.Volumen I. Cap 41 – 53p.
- ALVARADO, J. 1996. Principios de ingeniería a alimentos. Secretaria general de la OEA. Programa Regional de Desarrollo Científico y tecnológico. Universidad Técnica de Ambato. Ecuador.
- AMAROWICZ, R.; 2004. Pegg, R. B.; Rahimi-Moghaddam, P.; Barl, B.; Weil, J. A. Libre de la capacidad de captación de radicales libres y actividad antioxidante de especies de plantas seleccionado del canadiense Praderas. FoodChemistry, vol. 84, pág. 551-562.
- APARICIO, R. y HARWOOD, J. 2003. Manual de aceite de oliva. 1^{era} edición. AMV Ediciones. Mundi Prensa. Madrid – España.
- BADUI, S.; 2006 Química de los Alimentos, 4^a edición, Longman, México.
- CASIMIR C. AKOH (2002) Food lipids chemistry, Nutrition, and Biotechnology second Edition, Marcel Dekker, Inc New York.
- CODEX ALIMENTARIUS. 1992. Norma del Codex para el aceite de sesame comestible. Codex Stan 26-1981(Rev. 1-1989). Vol8.
- CHAU, A. 2003. Utilización del Método escalonado y la distribución de Weibull en la determinación de la vida en anaquel del chorizo parrillero. Tesis para optar el grado de Magíster Scientiae en la especialidad de tecnología de alimentos. Lima-perú.

- DETHMERS, A. 1979. Utilizing sensory evaluation to determine product shelf life. *Food Technology*. 33 (9): 40.
- DEL RÉ, P.V.; JORGE, N. (2006). Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. *Ciência e Tecnologia em Alimentos*, Campinas, n.26, p. 56-63, jan./mar.
- ERICKSON DAVID R. "2000, Aspectos Críticos en la Refinación del Aceite de Soja". Libro 10 Aniversario A&G Recopilación de Artículos Técnicas Ediciones 1 a 41. s.l: Asociación Argentina de Grasas y Aceites., Tomo II.
- FENNEMA, O. 2000. Química de los alimentos. Tercera edición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.
- GONZÁLES, A. 2001. Cinética Química. Editorial Síntesis S.A. Impreso en España Proyecto Editorial.
- HILL, C. y GRIEGER-BLOCK, R. 1980. Kinetic data generation, interpretation and use. *Food Technology*. 34 (2): 56.
- IFT. 1974. Shelflife of food. *Journal of Food Science*. 39: 861.
- ITINTEC. 1986. Norma Técnica Nacional .Aceites y Grasas Comestibles. Comisión de Reglamentos Técnicos y Comerciales.
- ISO. 2002. Animal and vegetable fats and oils. Determination of ultraviolet absorbance expressed and specific of extinction.
- KIRK, R. et. al. 1996. Composición y análisis de alimentos de Pearson. Compañía editorial continental S.A. de C. V. 2^{da} edición México D.E.
- KIRITSAKIS, K. 1991. El aceite de oliva. Primera Edición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.

- KWOLEK, W. y BOOKWALTER, 1971. Predicting storage stability from time- temperature data. *Rev. Food Technology*. 25 (10): 51.
- LABUZA, T. y SCHMIDL, M. 1985. Accelerated shelf-life testing of food. *Food Technology*. 40 (5): 70.
- LABUZA, T. 1971. Nutrient losses during drying and storage of dehydrated foods. *Food Technology*. 3:355.
- LABUZA, T. 1979. A theoretical comparison of losses in foods under time-temperatura sequences. *Journal of Food Science*. 44: 1162.
- LABUZA, T. 2000. Accelerated shelf life testing of foods technology. 39 (9): 57
- LABUZA, T. y BERGQUIST, S. 1983 Kinetics of oxidation of potato chips under constant temperatura and sine wave temperatura conditions. *Journal of Food Science*. 48: 712.
- LABUZA, T. y RIBOH, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kineties to prediction of nutrient losses in food. *Foodtechnology*. 36(10): 66.
- LAWSON, H. 1999. Aceites y grasas alimentario. Tecnología; utilización y nutrición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.
- LEE *et. al.* 1997. Experimental procedures for determining destruction kinetics of food components. *FoodTechnology*. 34(2):51.
- MARTÍN AC, ALMEIDA VV, RUIZ MR, Visentainer JEL, Matshushita M, de Souza, NM & JV Visentainer (2006) Los ácidos grasos Importancia y presencia: poliinsaturados omega-3 y omega-6 en los alimentos. *Journal of Nutrition*, 19:761-770.
- MARQUES, A.C.; VALENTE, T.B.; ROSA, C.S. mar./abr. 2009. Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e

- as possíveis conseqüências para o organismo humano. Rev. Nutr., Campinas, v.22, n.2, p. 283-293.
- MATEO y ABRAHAM (2006) Estudios sobre las actividades antioxidantes de los extractos de corteza de canela (*Cinnamomum verum*), a través de Varios modelos in vitro. Química de los Alimentos, 94:520-528.
- MEHLENBACHER, V. 1979. Análisis de grasas y aceites. 1^{era} edición Editorial URMO S.A. Impreso en España.
- MENDONÇA, M.A.; BORGIO, L.A.; ARAÚJO, W.M.C.; NOVAES, M.R.C.G. dez./abr. 2008. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. Com Ciência Saúde, Brasília, n.19, p. 115-122.
- PEARSON, D. 1996. Composición y análisis de los alimentos de Pearson. 2da Edición. Compañía Editorial Continental S.A. de C. V. de México.
- POKORNY, J *et al.*, 2001. Antioxidantes de los alimentos. Primera Edición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. Impreso en España.
- PRIMO, E. 1997. Química de los alimentos. Editorial Síntesis S.A. Impreso en España.
- PRYDE, E. H. 1990. Soybean Vs. OTHER Vegetable oils as sources of Edible oil products. Handbook of soy processing and utilization, American soybean Association. E.U.A
- RAMOS C.; TARAZONA G. 2001. Estudio de la estabilidad de hojuelas fritas de papa durante el almacenamiento al medio ambiente. Anales Científicos UNALM de la república de Perú: 286 – 296.

- RAHMAN, S. 2003. Manual de conservación de los alimentos. Química Edición. Editorial Acribia S.A. Zaragoza Impreso en España
- RONDON, E. 2004. Estimación de la vida útil de un análogo comercial de mayonesa utilizando el factor de aceleración Q^{10} revista de la Facultad de Agronomía. (Luz). Venezuela. Vol. 21. Pág. 68 – 83.
- SAGUY, I. y KAREL, M. 1980. Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technology*. 34(2): 78.
- SALUNKHE, O.K., CHAVAN, J.K., ADSUDE, RN. y KADAM, S.S. (1992) *World Oilseeds. Chemistry, Technology and Utilisation*. Van Nostrand Reinhold. 554 págs.
- SITHOLE R.; MCDANIEL M.; MEUNIER L. 2005. Rate of Maillard Browning in Sweet Whey Powder. *J. Dairy Sci.* 88:1636-1645.
- TORRES, J. 2003. Determinación de la estabilidad del aceite de girasol coloreado con achiote mediante pruebas aceleradas. Tesis para optar el título de ingeniero en industrias alimentarias. Lima-Perú.
- WROLSTAD R. *et. al.*, 2005 *HOROLBOOK of food Analitical chemistry* Editorial Wiley Intersciences united States of Americo.

ANEXO

A-I. Variación del índice de peróxido en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya de la marca palma real, acondicionado para el ajuste a cinética de primer orden.

Tiempo (horas)	Ln (Índice de peróxido (mg O ₂ / Kg grasa))			
	T.A	40°C	50°C	60°C
0	0,98251	0,99346	0,99685	1,00398
24	1,00681	1,04146	1,07563	1,13866
48	1,02268	1,07224	1,14865	1,28756
72	1,03831	1,14526	1,21671	1,34745
96	1,05369	1,21987	1,28042	1,46751
120	1,08377	1,24875	1,35761	1,56069
144	1,11297	1,26115	1,42927	1,79838
168	1,12322	1,29809	1,53036	1,96681
192	1,10065	1,31606	1,57954	1,94429
216	1,11635	1,33764	1,61450	2,00018
240	1,09904	1,41739	1,69786	2,10673
264	1,11601	1,42580	1,73568	2,13303
288	1,13147	1,44313	1,80191	2,24895
312	1,13650	1,47121	1,82898	2,28919
336	1,17956	1,51107	1,87256	2,35563

Fuente: Evaluación propia

A-II. Variación del índice de peróxido en almacenamiento a diferentes temperaturas, para el aceite de soya de la marca palma real, acondicionado para el ajuste a cinética de segundo orden.

Tiempo (horas)	1/(Índice de peróxido (mg O ₂ / Kg grasa))			
	T.A	40°C	50°C	60°C
0	0,37437	0,37030	0,36904	0,36642
24	0,36538	0,35294	0,34108	0,32025
48	0,35963	0,34224	0,31706	0,27594
72	0,35405	0,31821	0,29620	0,25990
96	0,34865	0,29551	0,27792	0,23050
120	0,33832	0,28708	0,25727	0,20999
144	0,32858	0,28345	0,23948	0,16557
168	0,32523	0,27320	0,21646	0,13990
192	0,33266	0,26829	0,20607	0,14309
216	0,32747	0,26254	0,19899	0,13531
240	0,33319	0,24263	0,18308	0,12164
264	0,32759	0,24050	0,17628	0,11848
288	0,32256	0,23633	0,16498	0,10551
312	0,32094	0,22980	0,16058	0,10135
336	0,30741	0,22088	0,15373	0,09483

Fuente: Evaluación propia

A-III. Análisis de varianza del efecto de la temperatura y tiempo de almacenamiento en el índice de peróxido del aceite de soya de la marca palma real.

Fuente variación	Suma cuadrados	GL	CM	Fc	Pvalor
A: Temperatura	305,651	3	101,884	113,61	0,0000
B: Tiempo	217,897	14	15,5641	17,35	0,0000
Residual	145,284	162	0,896813		
Total (corregido)	668,831	179			

Fuente: Evaluación propia

A-IV. Coeficientes de correlación lineal del modelo de Labuza (orden cero) de los factores de calidad evaluados para las temperaturas de trabajo

Factor de calidad	Correlación (r^2)			
	T.A	40°C	50°C	60°C
acidez libre	0,99086	0,98912	0,98996	0,98575
K233nm	0,95809	0,93910	0,97025	0,97166
K268nm	0,96276	0,93457	0,93922	0,93335
Índice peróxido	0,87446	0,98644	0,99625	0,98585

Fuente: Evaluación propia

Cuadro 6. Información nutricional del aceite de soya, marca Palma Real

Porción 1 cucharada (14g)	
Grasa saturada	2,3g
Grasa poliinsaturada	8,4g
Grasa monoinsaturada	3,3g
Colesterol	0,0g
Proteínas	0,0g
Carbohidratos	0,0g
Sodio	0,0g

Fuente: Reportado por AGROINDUSTRIAS INTEGRADAS S.A.