



Modelamiento de la cinética de oxidación para aceite de ajonjolí y castaña usando el Sistema *Free-Chemical OXITEST*

Como citar:

Alfaro-Cruz, S. *et al.* (2024). Modelamiento de la cinética de oxidación para aceite de ajonjolí y castaña usando el Sistema *Free-Chemical OXITEST*. En V. Meriño *et al.* (Eds.) (2024). *Gestión del Conocimiento. Perspectiva Multidisciplinaria*, libro 65 (pp. 520-531). Fondo Editorial de la Universidad Nacional Experimental Sur del Lago, Jesús María Semprum. <https://doi.org/10.59899/Ges-cono-65-C28>

Sarela Alfaro-Cruz

Doctora en Ciencia de Alimentos. Universidad Nacional de Barranca.
Facultad de Ingeniería. Escuela Profesional de Industrias
Alimentarias. Barranca - Lima - Perú.
Correo: salfaro@unab.edu.pe

Marcos Zambrano Fernández

Doctor en Ciencias de Computación y Matemática
Computacional Universidad Nacional de Barranca. Facultad
de Ingeniería, Ciencias Básicas. Lima - Perú

Antonio José Obregón La Rosa

Doctor en Salud Pública. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
Escuela de Ciencia de los Alimentos.
Lima - Perú

Resumen

La industria alimentaria exige productos de alta calidad, los métodos tradicionales detectan la estabilidad a la oxidación de alimentos mediante la evaluación de la cantidad de productos de oxidación primarios y secundarios. Sin embargo, los métodos acelerados son nuevas técnicas analíticas basadas en la aplicación de un proceso de oxidación. El tra-

bajo de investigación tuvo como objetivo identificar nuevos parámetros de oxidación realizando un modelamiento de la cinética de oxidación de aceite de ajonjolí y castaña, a partir del sistema *Free-Chemical* OXITEST, las constantes de velocidad representan la formación y descomposición de hidroperóxidos lipídicos (LOOH) durante las peroxidaciones de iniciación y propagación. Se trabajó con el reactor OXITEST para monitorear la estabilidad oxidativa de aceites, asimismo, se determinó otros parámetros de identificación para el aceite, la fase de iniciación se caracterizó por el período de inducción IP, tasa de iniciación general constante k_{IP} , oxidabilidad de iniciación O_i , y la concentración crítica de micelas inversas de LOOH, La fase de propagación se caracterizó por su duración, la tasa máxima de acumulación de LOOH, el R_{max} , consumo máximo de oxígeno, oxidabilidad de propagación, R_n , la constante de tasa compuesta K_c , y constante de velocidad de descomposición k_d .

Palabras clave: Punto de Inducción (IP), método OXITEST, peroxidación, oxidabilidad, constante de velocidad, aceites.

Modeling oxidation kinetics for sesame and chestnut oil using the Free-Chemical OXITEST System

Abstract

The food industry demands high quality products, traditional methods detect the oxidation stability of foods by evaluating the amount of primary and secondary oxidation products. However, accelerated methods are new analytical techniques based on the application of an oxidation process. The research work aimed to identify new oxidation parameters by modeling the oxidation kinetics of sesame and chestnut oil from the *Free-Chemical* OXITEST system, the rate constants represent the formation and decomposition of lipid hydroperoxides (LOOH) during the initiation and propagation peroxidations. The OXITEST reactor was used to monitor the oxidative stability of oils and other identification parameters were determined for the oil. The initiation phase was characterized

by the induction period IP, general initiation rate constant k_{IP} , initiation oxidizability O_i , and the critical concentration of LOOH reverse micelles. The propagation phase was characterized by its duration, the maximum LOOH accumulation rate, the R_{max} , maximum oxygen consumption, propagation oxidizability, R_n , the composite rate constant K_c , and decomposition rate constant k_d .

Keywords: Induction Point (IP), OXITEST method, peroxidation, oxidizability, rate constant, oils.

Introducción

Los productos de la oxidación de los lípidos en los alimentos no sólo son la razón del desagradable olor a rancio, se considera la principal causa del deterioro de los productos alimentarios con alto contenido en grasa. La oxidación lipídica está asociada a la formación de mal olor y mal sabor que comprometen la aceptabilidad de los productos; además, esta reacción afecta a la calidad nutricional de los alimentos, en particular al contenido en ácidos grasos (Caruso et al., 2017). La peroxidación lipídica es el daño oxidativo provocado por el ataque de una especie reactiva, generalmente el OH^\bullet , sobre los ácidos grasos poliinsaturados de las membranas celulares. El problema de la inestabilidad oxidativa de los lípidos y su inhibición mediante la adición de antioxidantes es importante tanto para la estabilidad de los alimentos como para la protección de la salud. La oxidación de los lípidos es considerada como una preocupación importante en la biología y la tecnología de los alimentos. Sus posibles efectos deteriorativos sobre los ácidos grasos poliinsaturados y muchos otros sustratos lipídicos (LH) afectan de forma indeseable a la calidad de los productos alimentarios, la salud y el bienestar. Por tanto, para las aplicaciones prácticas, es importante comprender la estabilidad física y oxidativa durante el almacenamiento, ya que los aceites sufren cambios en las propiedades físicas a través de transiciones polimórficas, cambios en el número y morfología de los cristales y cambios en las conexiones entre los cristales durante el almacenamiento, lo que puede resultar en la liberación de aceite y la separación

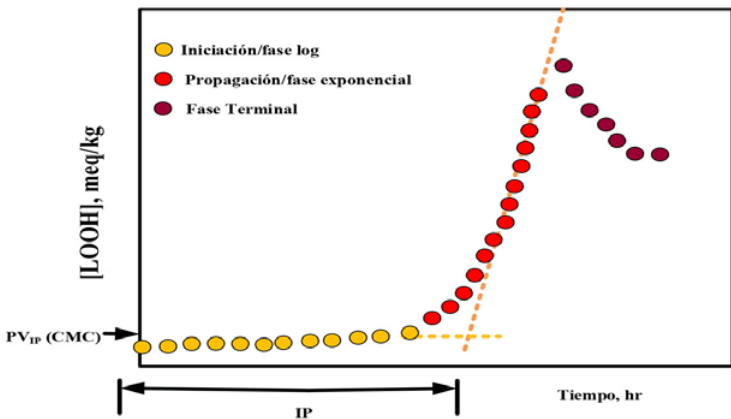
de fases, (Hwang et-al, 2024). El objetivo de este trabajo fue realizar el modelamiento cinético de oxidación identificando nuevos parámetros de oxidación a partir del Sistema OXITEST.

Periodo de Inducción (PI)

Representa un momento crítico en el que la cinética de oxidación pasa de la fase de iniciación a la de propagación. La coordenada y el punto de intersección de las rectas representa la concentración crítica de LOOH (Fig. 1) en la transición de la fase de iniciación a la de propagación de la peroxidación lipídica (Farhoosh, 2018). Se considera una medida cuantitativa de la estabilidad oxidativa de los sistemas lipídicos y de los cambios afectados por cualquier factor extrínseco influyente (por ejemplo, temperatura, luz, presión de oxígeno) y/o intrínseco (por ejemplo, composición de ácidos grasos, antioxidantes, prooxidantes).

Figura 1

Curva cinética esquemática de la acumulación de hidroperóxidos lipídicos (LOOH) durante la peroxidación. PI: periodo de inducción; PV_{IP} : valor de peróxido en PI, que representa la concentración crítica de LOOH al pasar de la fase de iniciación a la de propagación de la peroxidación lipídica



Fuente : (Farhoosh, 2018)

Peroxidación lipídica

La peroxidación lipídica es una de las reacciones químicas más básicas que afecta adversamente la calidad nutricional y la seguridad de los sistemas lipídicos. Con respecto a la concentración de hidroperóxidos lipídicos (LOOH) como productos primarios de oxidación, la reacción generalmente ocurre durante tres fases sucesivas, que incluyen iniciación, propagación y terminación. Los LOOH son intermediarios inestables que se descomponen fácilmente en una variedad de productos secundarios de efectos negativos dramáticos sobre los atributos sensoriales y la toxicidad del sistema (Yanishlieva & Marinova, 2003). En general, no es probable que se produzcan productos de oxidación secundarios de manera significativa a menos que LOOH alcance una concentración determinada, denominada $[LOOH]$, al final de la fase de iniciación de la peroxidación lipídica (Farhoosh & Nyström, 2018). La relación entre PI y K_{IP} , simbolizado como O_i , ha demostrado ser un criterio cuantitativo apropiado que representa la oxidabilidad de los sistemas lipídicos solo con respecto a la fase de iniciación de la peroxidación lipídica (Farhoosh, 2020). Después de IP , la acumulación LOOH entra en el segundo rango de tiempo t representando la fase de propagación de la peroxidación lipídica. En esta fase, la tasa de acumulación de LOOH aumenta abruptamente, pasa por un valor máximo ($R_{máximo}$) en el medio de la fase, y alcanza aproximadamente cero al final, donde la concentración máxima de LOOH ($[LOOH]_{máximo}$), se ha empleado como una medida de la oxidabilidad de propagación de los sistemas lipídicos (Farhoosh, 2020), y la descomposición de moléculas LOOH, ocurre de manera más significativa durante la fase de terminación de la peroxidación lipídica, no se ha considerado el modelo cinético sigmoideal, debido a que esta etapa rara vez se utiliza para el análisis cinético en la investigación aplicada (Pinchuk & Lichtenberg, 2014).

Materiales y métodos

Materiales

Se trabajo con muestras de aceites adquiridas en el mercado de Lima, Perú, la investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Análisis de

Alimentos de la Universidad Nacional de Barranca, utilizando muestras de diferentes tipos de aceite.

Oxidación de lípidos mediante pruebas aceleradas

Se utilizó el instrumento Oxitest (Velp, EE.UU.) para analizar la estabilidad del aceite (AOCS & Cd12c-16, 2017) y para predecir su estabilidad en condiciones aceleradas (Comandini et al., 2009), temperatura fijada a 80° y 90°C, y presión de oxígeno a 6 bares. El método OXITEST acelera los procesos de oxidación ya que en condiciones normales, puede tomar mucho tiempo. El reactor simula un ambiente de alto estrés oxidativo con altas temperaturas y sobrepresión de oxígeno, se mide el consumo de oxígeno de las muestras, lo que provoca un cambio en la presión absoluta dentro de los reactores y se relaciona con la oxidación lipídica. El sistema OXITEST tiene dos cámaras de oxidación separadas donde se colocan las muestras y que después de sellada y calentada a una determinada temperatura se inyecta oxígeno hasta alcanzar una presión predefinida. Cualquier compuesto oxidable reaccionará con el oxígeno reduciendo la presión en el interior de las cámaras. La presión es continuamente monitoreada en ambas cámaras y a partir de ella se determina el punto de inducción (PI) como indicador de la estabilidad de la muestra. La programación de la temperatura, peso de muestra de aceites y el tiempo de monitoreo se realizó de acuerdo a la norma. (AOCS & Cd12c-16, 2017). La prueba del periodo de inducción (IP) se obtuvo de la curva de oxidación mediante el método gráfico implementado en el software.

Modelamiento cinético

Los parámetros cinéticos más reproducibles y la tasa de acumulación de LOOH es independiente de la concentración de oxígeno (Yanishlieva & Marinova, 2003). Es importante examinar técnicas de modelización cinética de procesos químicos complejos, es necesario registrar estrategias avanzadas de modelado cinético, en las que se conserva el detalle molecular, es decir, las reacciones se representan entre las moléculas o incluso subdividido en pasos elementales (De Oliveira et al., 2016) (Natolino & Da Porto, 2020), el modelado cinético es esencial para las aplicaciones industriales.

La ecuación lineal se ajustó en la fase de iniciación de las curvas cinéticas de acumulación de LOOH (Farhoosh, 2018), aplicando las siguientes ecuaciones:

$$[LOOH] = K_{ip} (t) + [LOOH]_0 \tag{1}$$

Dónde: K_{ip} ($mM \cdot h^{-1}$) es la constante de velocidad de orden pseudocero de la fase de iniciación y las ecuaciones se ajustó en todo el rango de puntos de datos cinéticos en las fases de iniciación y propagación de la acumulación de LOOH, (Farhoosh, 2021):

$$LOOH \text{ máximo} = K_c / K_d \tag{2}$$

Dónde: $K_c(h^{-1})$ y $K_d (mM^{-1}h^{-1})$ son las constantes de velocidad compuesta y descomposición de pseudo-primer y segundo orden, respectivamente, del LOOH producido en la fase de propagación; y $C (mM^{-1})$ es una constante de integración.

Los valores de R máximo ($mM \cdot h^{-1}$) y el parámetro de oxidabilidad de propagación $R_n(h^{-1})$ fueron calculados por la Ecuación (1) y la ecuación. (2), respectivamente:

$$R \text{ máximo} = K_c^2 / 4K_d \tag{3}$$

$$R_n = R \text{ máximo} / LOOH \text{ máximo} \tag{4}$$

$$IP = \frac{K_c (2 - K_c C + \ln K_d) - 4 [LOOH]_0 K_d}{4 K_{ip} K_d - K_c^2} \tag{5}$$

$$[LOOH]_{ip} = K_{ip} (IP) + [LOOH] \tag{6}$$

El parámetro de oxidabilidad de iniciación $O_i (mM^{-1} h^2)$ y t_p que es la duración de la fase de propagación (h) fueron evaluados utilizando la Ecuación (7) y (8) de la siguiente forma:

$$O_i = \frac{IP}{K_{ip}} \tag{7}$$

$$t_p = \frac{4 K_d R_{max} - K_c R_n (2 - K_c C + \ln K_d)}{4 K_d R_{max} R_n} - IP \tag{8}$$

Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó en GrapPad Prism (GraphPad Prism 6.1, San Diego, CA, EE. UU.). Los datos fueron analizados estadísticamente por procedimiento de análisis de varianza (ANOVA) con el software SPSS (Versión 16.0, SPSS Inc., Chicago, IL)

Resultados

El IP es el parámetro cinético utilizado con más frecuencia en los estudios relacionados con la estabilidad oxidativa generalmente se indicó valor más alto para el aceite de castaña en la prolongación de la fase de iniciación (Tabla 1). Los radicales peroxilo menos reactivos ($LOO\cdot$) son responsables de mayores valores de IP (Yanishlieva y Marinova, 2003).

Tabla 1

Parámetros cinéticos a partir del Sistema Free-Chemical OXITEST para aceite de ajonjolí y aceite de castaña

Parámetros cinéticos	Aceite de ajonjolí	Aceite de castaña
$K_c(h^{-1})^a$	0,01976	0,02157
C^b (mM $^{-1}$)	475,5	539,3
k_d ((mM $^{-1}$ h $^{-1}$) c)	0,0002161	0,0002798
Concentración máxima de O (mM) d	91,43914854	77,09077913
Concentración inicial de [LOOH]o (mM) e	0,8382	0,4218
K_{ip} (mM h $^{-1}$) f	0,004235	0,002578
R max (mM h $^{-1}$) g	0,451709394	0,415712026
Rn (h $^{-1}$) h	0,00494	0,0053925
IP (h) i	810,0373497	832,170176
Oi (mM $^{-1}$ h 2) j	191272,1015	322796,8099
tp k (h)	193,7910559	179,1481595

^a Constante de velocidad compuesta (pseudo-primer orden). ^b Constante de integración. ^c Constante de velocidad de descomposición (pseudo-segundo orden) de la reacción bimolecular de LOOH preformado. ^d La concentración máxima de LOOH. ^e concentración de LOOH en IP, denominada concentración crítica de micelas inversas (CMC) de hidroperóxidos lipídicos (CMCL). ^f La constante de velocidad de orden pseudo-cero de la fase de iniciación. ^gLa tasa máxima de acumulación de LOOH. ^h Parámetro de oxidabilidad de propagación. ⁱ Periodo de inducción. ^j Parámetro de oxidabilidad de iniciación. ^k Duración de la fase de propagación.

El parámetro cinético relativamente menos considerado K_{ip} (la tasa de peroxidación de iniciación) fue mayor para el aceite de ajonjolí que para el aceite de castaña. Asimismo, el parámetro O_i , que unifica los valores de IP y K_{ip} , mostró un mejor desempeño para el aceite de ajonjolí que para el aceite de castaña en la inhibición de la formación de LOOH durante la fase de iniciación. Asimismo se pudo identificar los diferentes parámetros como K_{ip} , K_c , K_d , R_m , R_n , O_i , t_p a partir del Sistema Free-chemical OXITEST. Asimismo, se tiene diferentes periodos de inducción para diferentes aceites, siendo el mayor valor de IP para el aceite de moringa (Figura 2), esto debido a que el componente más predominante es el ácido oleico (Rahman et al., 2009). Por lo tanto el factor que define la estabilidad oxidativa de los aceites es el grado de insaturación (Werman & Neeman, 2016).

Figura 2
Punto de Inducción para aceites

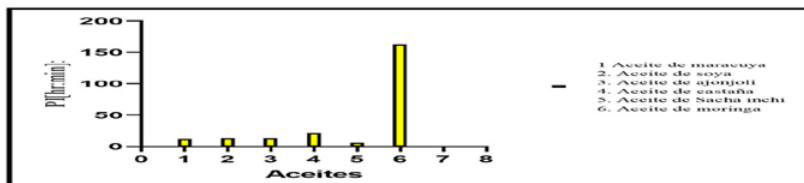
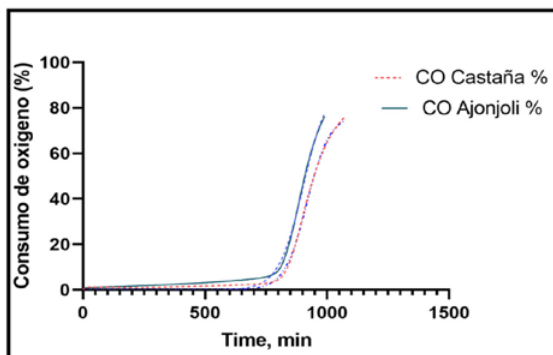


Figura 3
Correlación del consumo de oxígeno del aceite de castaña y aceite de ajonjolí obtenidos por el reactor OXITEST



El consumo de oxígeno de aceite de castaña y aceite de ajonjolí (Figura 3) a partir del Sistema *Free-Chemical* OXITEST, que presenta varias ventajas siendo la más importante la posibilidad de analizar directamente las muestras sin necesidad de realizar un procesamiento previo, ni utilizando reactivos químicos

Conclusiones

El método OXITEST acelera los procesos de oxidación en condiciones normales, que pueden tomar mucho tiempo. Para lograrlo, el equipo simula un ambiente de alto estrés oxidativo con altas temperaturas y sobrepresión de oxígeno. El dispositivo detecta y mide el consumo de oxígeno de las muestras, lo que provoca un cambio en la presión absoluta dentro de los reactores y se relaciona con la oxidación lipídica.

Los valores del Punto de Inducción (PI) indica la estabilidad del aceite ya que tiene un periodo largo de inducción esto especialmente con el aceite de ajonjolí. Los datos obtenidos muestran la sensibilidad de este instrumento y sus condiciones aceleradas al evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites. Por otro lado, al tener un equipo tan sensible como el OXITEST que da valores del punto de inducción a partir de esos valores se puede identificar nuevos parámetros de oxidación sin tener que utilizar reactivos aplicando a diferentes alimentos para identificar nuevos parámetros cinéticos y constantes de velocidad que representan las fases de iniciación y propagación de la peroxidación lipídica de aceites. La cinética y los posibles mecanismos involucrados en la transición de la fase de iniciación a la fase de propagación se considerarán la forma más simple, a pesar de lo complejo que puede estar relacionadas con la peroxidación lipídica. Los parámetros cinéticos O_i y R_n , que representan las oxidabilidades de iniciación y propagación, respectivamente, presentan mayor susceptibilidad al cambio de temperatura, donde podemos demostrar que la peroxidación lipídica se basa en las constantes de velocidad k_{IP} , k_c y k_d .

Conflicto de interés

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Barranca, Lima-Perú, por el financiamiento económico brindado al trabajo de investigación.

Referencias

- AOCS & Cd12c-16. (2017). Accelerated oxidation test for the determination of the oxidation stability of foods, oils and fats using the oxitest oxidation test reactor. Urbana, USA (p. 4).
- Caruso, M. C., Galgano, F., Colangelo, M. A., Condelli, N., Scarpa, T., Tolve, R. & Favati, F. (2017). Evaluation of the oxidative stability of bakery products by OXITEST method and sensory analysis. *European Food Research and Technology*, 243(7), 1183–1191. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2831-9>
- Comandini, P., Verardo, V., Maiocchi, P. & Caboni, M. F. (2009). Accelerated oxidation: Comparative study of a new reactor with oxidation stability instrument. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(9), 933–940. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900009>
- De Oliveira, L. P., Hudebine, D., Guillaume, D. & Verstraete, J. J. (2016). A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes. *Oil and Gas Science and Technology*, 71(3). <https://doi.org/10.2516/ogst/2016011>
- Farhoosh, R. (2018). Reliable determination of the induction period and critical reverse micelle concentration of lipid hydroperoxides exploiting a model composed of pseudo-first and -second order reaction kinetics. *Lwt*, 98(September), 406–410. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.09.003>
- Farhoosh, R. (2020). A reconsidered approach providing kinetic parameters and rate constants to analyze the oxidative stability of bulk lipid systems. *Food Chemistry*, 327, 127088. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127088>
- Farhoosh, R. (2021). Critical kinetic parameters and rate constants representing lipid peroxidation as affected by temperature. *Food Chemistry*, 340(May 2020), 128137. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128137>
- Farhoosh, R. & Nyström, L. (2018). Antioxidant potency of gallic acid, methyl gallate and their combinations in sunflower oil triacylglycerols at high

- temperature. *Food Chemistry*, 244(October 2017), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.025>
- Hwang, H. S., Kim, S. & Winkler-Moser, J. K. (2024). Unsaturation and polar compounds of vegetable oils affect the properties of sunflower wax-oleogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2300205. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202300205>
- Natolino, A. & Da Porto, C. (2020). Kinetic models for conventional and ultrasound assistant extraction of polyphenols from defatted fresh and distilled grape marc and its main components skins and seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 156, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.01.009>
- Pinchuk, I. & Lichtenberg, D. (2014). Analysis of the kinetics of lipid peroxidation in terms of characteristic time-points. *Chemistry and Physics of Lipids*, 178, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2013.12.001>
- Rahman, I. M. M., Barua, S., Nazimuddin, M., Begum, Z. A., Rahman, A. M. & Hasegawa, H. (2009). Physicochemical properties of moringa oleifera Lam. seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh. *Journal of Food Lipids*, 16(4), 540–553. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2009.01165.x>
- Werman, M. J. & Neeman, I. (2016). Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(3), 355–360.
- Yanishlieva, N. & Marinova, E. (2003). Kinetic Evaluation of the Antioxidant Activity in Lipid Oxidation. In *Lipid Oxidation Pathways*. <https://doi.org/10.1201/9781439822098.ch4>