

Consideraciones básicas sobre las materias grasas

Alimentos funcionales

Curso posgrado - FANUS 2012

Martha Melgarejo

31 de mayo de 2012

Introducción

- ✓ **Composición básica de materias grasas**
 - ✓ **Nomenclaturas**
 - ✓ **Saturación**
 - ✓ **Espacialidad, otros**
- ✓ **Reacciones más habituales**
 - ✓ **Oxidación**
 - ✓ **Hidrólisis**
 - ✓ **Polimerización**
- ✓ **Reacciones de transformación**
 - ✓ **Hidrogenación**
 - ✓ **Interesterificación**
 - ✓ **Cristalización**

Los lípidos siempre presentes:

- **Preparaciones culinarias hogareñas**
- **Aplicaciones en gastronomía**
- **Elaboraciones industriales**
- **Recomendaciones nutricionales**

Lípidos o sustancias grasas en alimentos

Simples

Triglicéridos

Diglicéridos

Monoglicéridos

Ceras

Complejos

Fosfolípidos

Esteroles

Tocoferoles

Lipoproteínas

En elaboraciones

Compuestos de reacciones

Compuestos de oxidación

**Combinaciones con otras
moléculas**

Diferencias entre materias grasas



Propiedades físicas y químicas



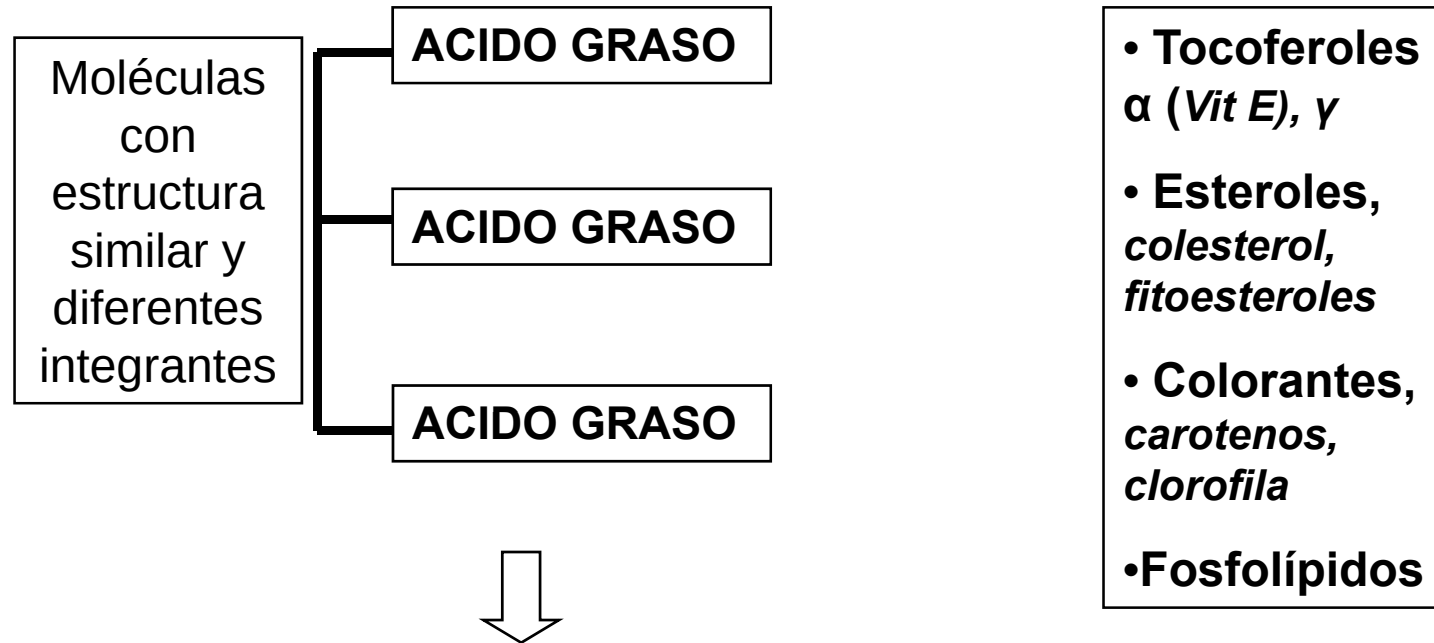
Composición



TRIGLICÉRIDOS 98 – 99%



OTROS, el resto



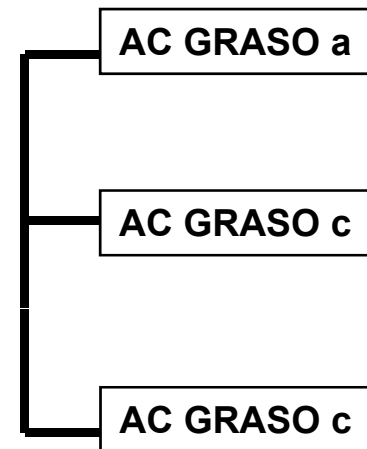
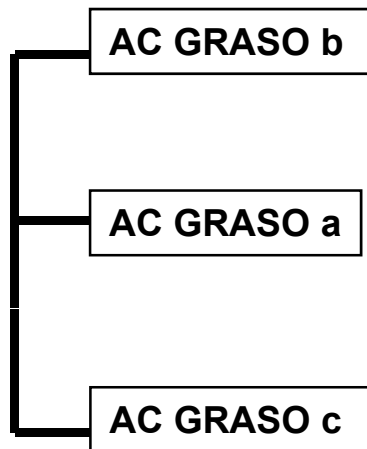
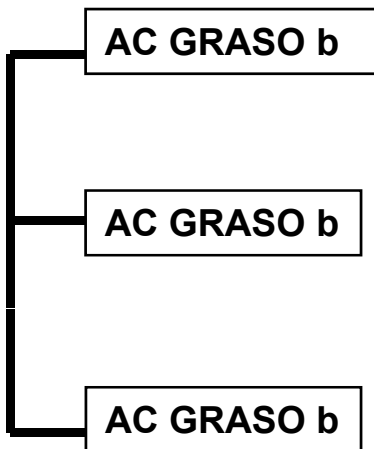
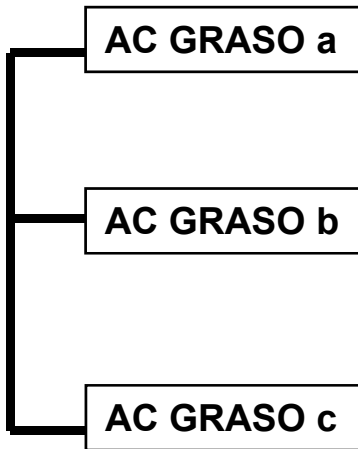
ACIDOS GRASOS

sus propiedades químicas, físicas, funcionales, nutricionales se relacionan con:

- **Número de átomos de carbono, desde C8 hasta C26**
- **Número de dobles enlaces, desde 0 a 5**
- **Posición de los dobles enlaces, primer doble enlace, conjugación**
- **Esencialidad, los que no se sintetizan**
- **Isomerización espacial, cis o trans**
- **Cantidad relativa de cada ácido graso**
- **Posición en los triglicéridos, en n-1, en n-2, en n-3**

Presencia de antioxidantes, carotenos, tocoferoles, sintéticos

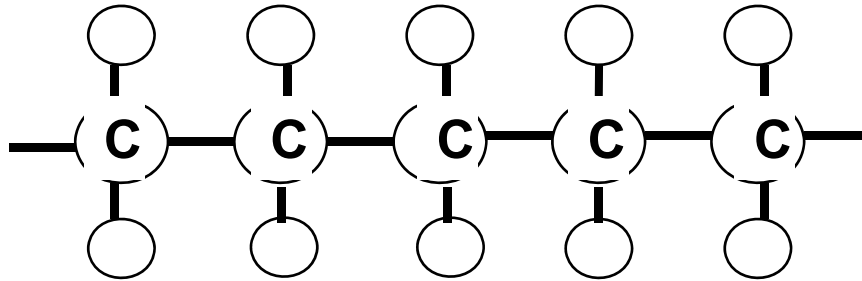
Los **ACIDOS GRASOS**
pueden ser
IGUALES ó DIFERENTES
pueden ocupar
DISTINTAS POSICIONES



ACIDOS GRASOS

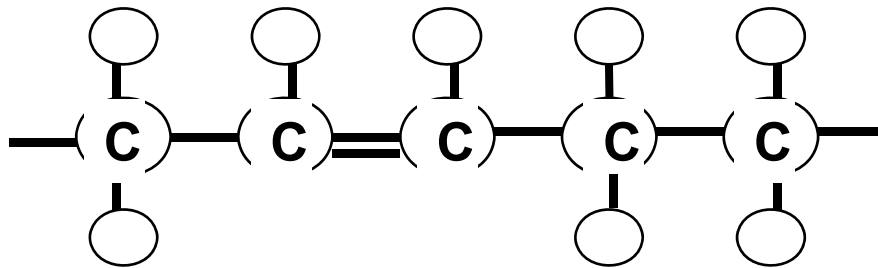


SATURACION



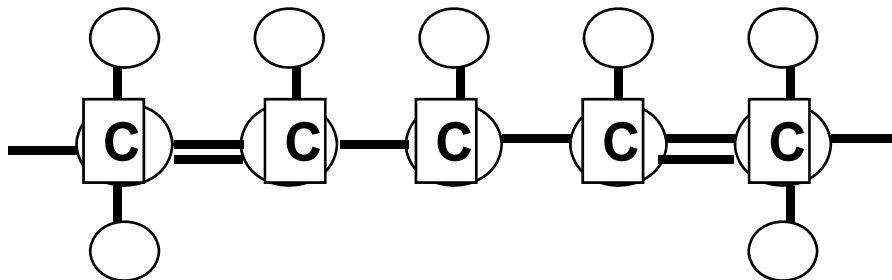
SATURADO

(Mirístico, palmítico, esteárico)



MONOINSATURADO

(oleico, palmitoleico)



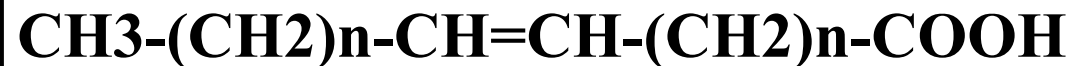
POLIINSATURADO

(linoleico, linolénico, EPA, DHA)

ACIDOS GRASOS, su saturación



Saturados: no presentan dobles enlaces

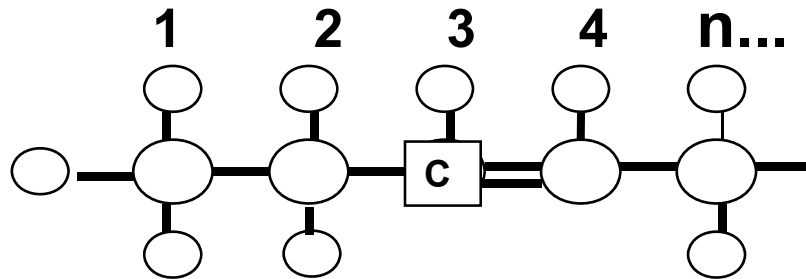


Monoinsaturados: un solo doble enlace



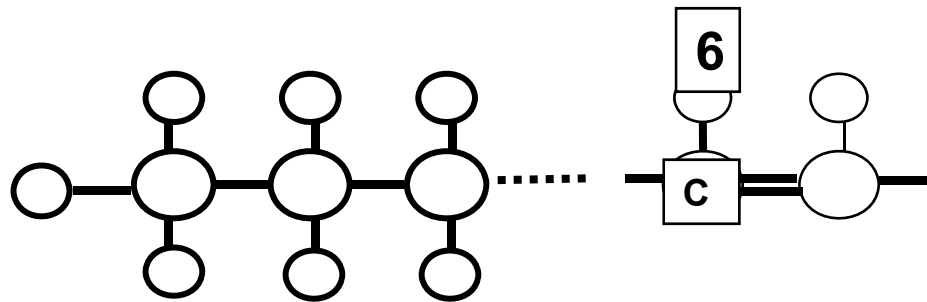
Poliinsaturados: dos o más dobles enlaces

ACIDOS GRASOS

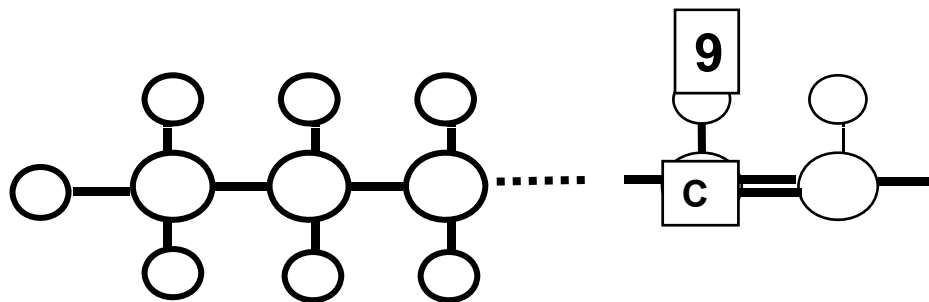


Posición 1er doble enlace
desde el grupo metilo.
Familia omegas

Omega 3 ω -3
ácido linolénico



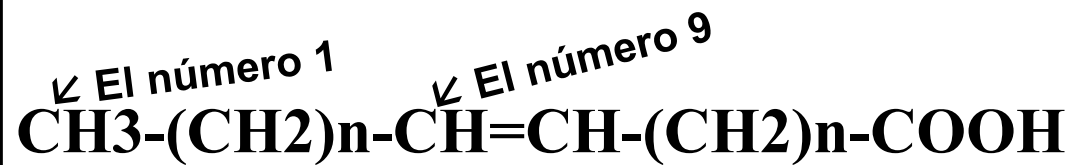
Omega 6 ω -6
ácido linoleico



Omega 9 ω -9
ácido oleico

ACIDOS GRASOS, familias omega, nomenclatura bioquímica.

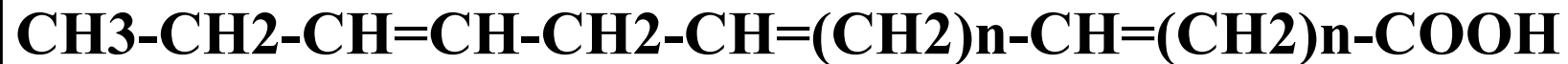
La numeración comienza en el grupo metilo



Un =enlace, el primero en el C9 es la familia $\omega 9$ **OLEICO C18:1(ω -9)**



Dos = enlaces, el primero en C6, familia $\omega 6$ **LINOLEICO C18:2 (ω -6)**



Tres = enlaces, el primero en C3, familia $\omega 3$ **LINOLENICO C18:3 (ω -3)**

ACIDOS GRASOS, posición dobles enlaces, nomenclatura química

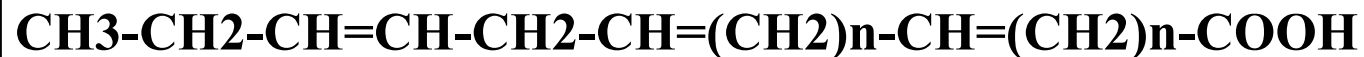
La numeración comienza en el grupo carboxilo. Se indica configuración.



Un enlace, C9, OLEICO C18:1 (9c)



Dos dobles enlaces, C9, C12 LINOLEICO C18:2 (9c, 12c)



Tres dobles enlaces, C9, C12, C15 LINOLENICO C18:3 (9c, 12c, 15c)

ACIDOS GRASOS, esencialidad, no sintetizados por nuestro cuerpo.

Hay cinco familias ω más importantes de ácidos grasos insaturados:

ω -3 ω -6 ω -7 ω -9 ω -11

De todas ellas se reconocen como esenciales:

(C18:2, ω -6) (LA) (C18:3, ω -3) (α -LA)

**DISTRUBUCION de ACIDOS GRASOS en ANIMALES y VEGETALES
PARTICULARIDADES:**

En la vida acuática, animal y vegetal, predominan los insaturados de C16, C18, C20 y C22. El saturado más importante es el C16.

En el mundo marino los poliinsaturados C20 y C22 son los más numerosos.

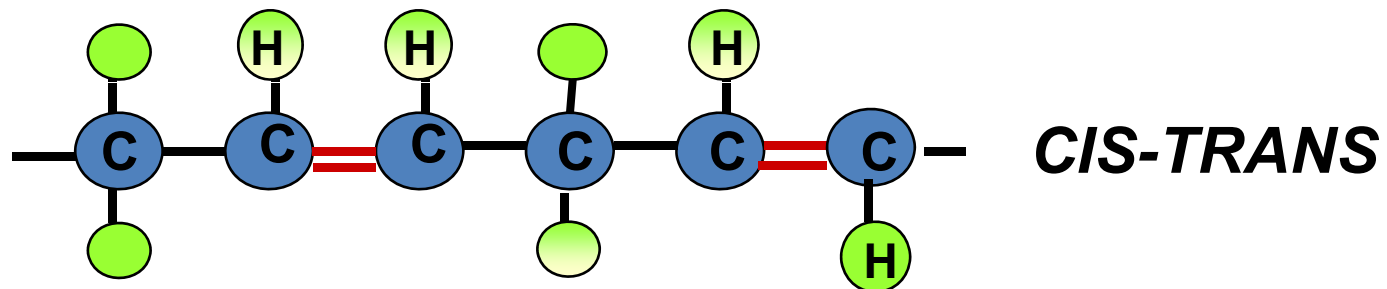
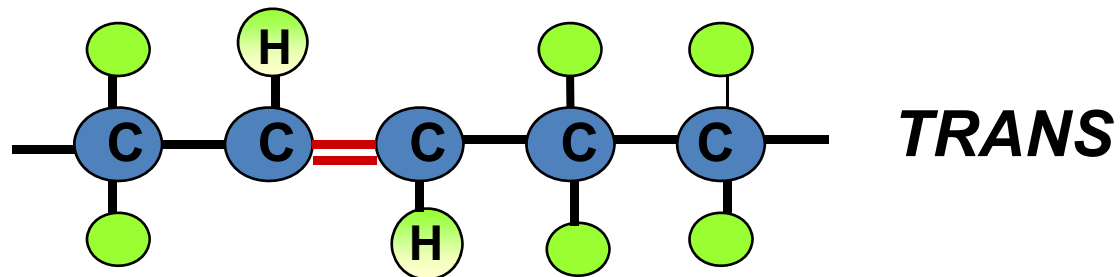
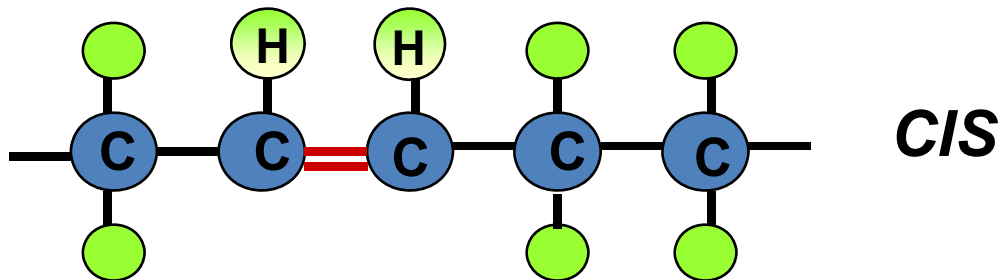
En animales terrestres, esp mamíferos, predominan C18:1, C16:0 y C18:0.

En los aceites vegetales predominan C18:0, C18:2, C16:0 y C18:3. En el coco se encuentran C12:0 y C14:0.

En la leche materna se encuentra el C18:3(ω -6) GLA y el C22:6 (ω -3) DHA.

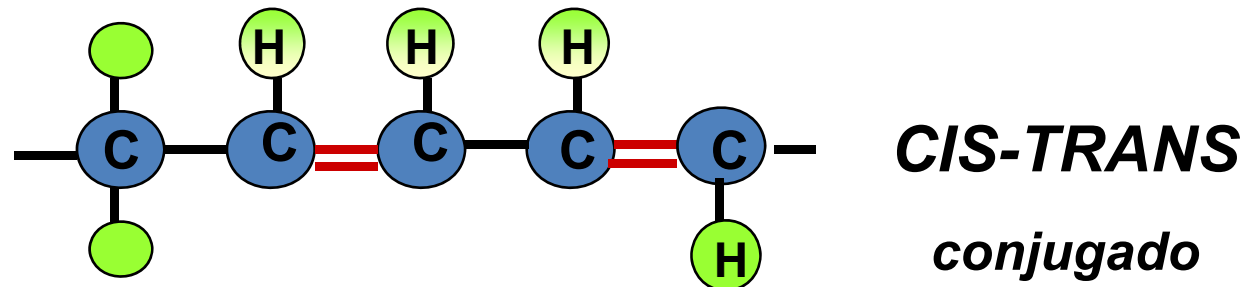
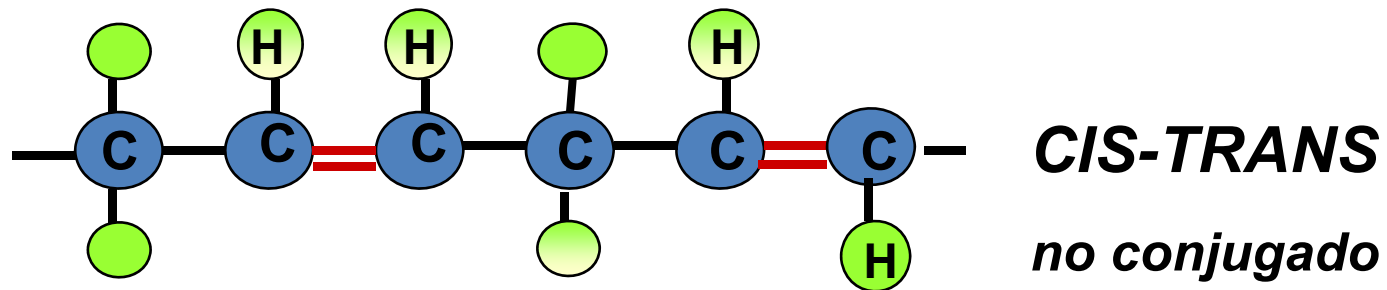
ACIDOS GRASOS

Configuración espacial



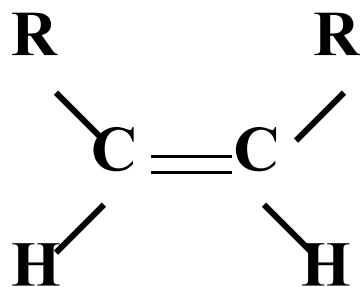
ACIDOS GRASOS

Configuración espacial II

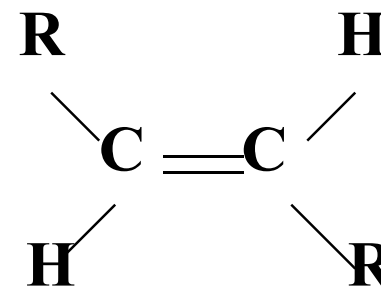


ACIDOS GRASOS, su configuración espacial.

Los grupos unidos a los dobles enlaces pueden estar hacia un sólo lado o en lados opuestos del espacio. Son isómeros geométricos o espaciales.



CIS



TRANS

En los poliinsaturados los dobles enlaces pueden ser todos cis, todos trans o ser mixtos, algunos cis y otros trans.

Nomenclatura:

C18:1 (9c) oleico C18:1 (9t) elaídico C18:1 (11t) vacínico

C18:2 (9c,12c) linoleico C18:2 (9c,12t) C18:2 (9t,12c) C18:2 (9t,12t)

ACIDOS GRASOS, isómeros de posición, son los que tienen uno o más dobles enlaces en distintos carbonos.

Linolénico C18:3 (ω -6) es el gama C18:3 (ω -3) es el alfa

Conjugación de dobles enlaces:



Dos = enlaces separados por un sólo enlace simple, el primero en C9, el segundo en C11 LINOLEICO C18:2 (9, 11)

También pueden ser conjugados y presentar isomerización geométrica cis, trans e isomerización de posición.

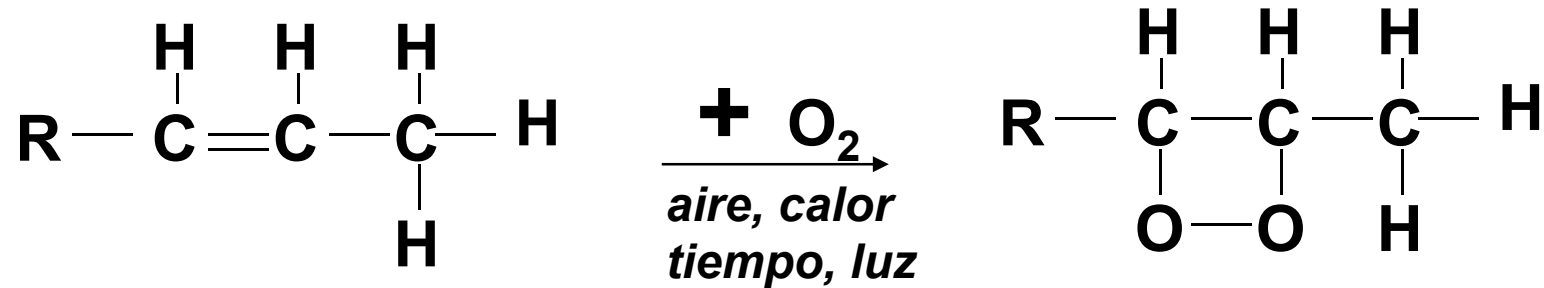
Linoleico C18:2 (9c,11t) más importante C18:2 (9t,11t)

Presentes en las grasas lácteas y en la de rumiantes (bovinos y ovinos) y en algunos hidrogenados.

Los productos grasos y sus modificaciones

- Reacciones de deterioro
- Reacciones de transformación
 - ✓ Los ácidos grasos trans

Oxidación



Autoxidación: temp ambiente, inducida por aire, lenta.

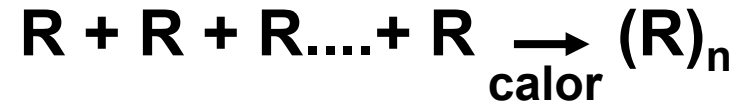
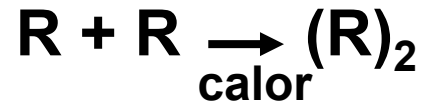
Aumenta con la insaturación, con luz, con metales (prooxidantes).

Disminuye en presencia de antioxidantes, naturales y/o sintéticos.

Fotooxidación

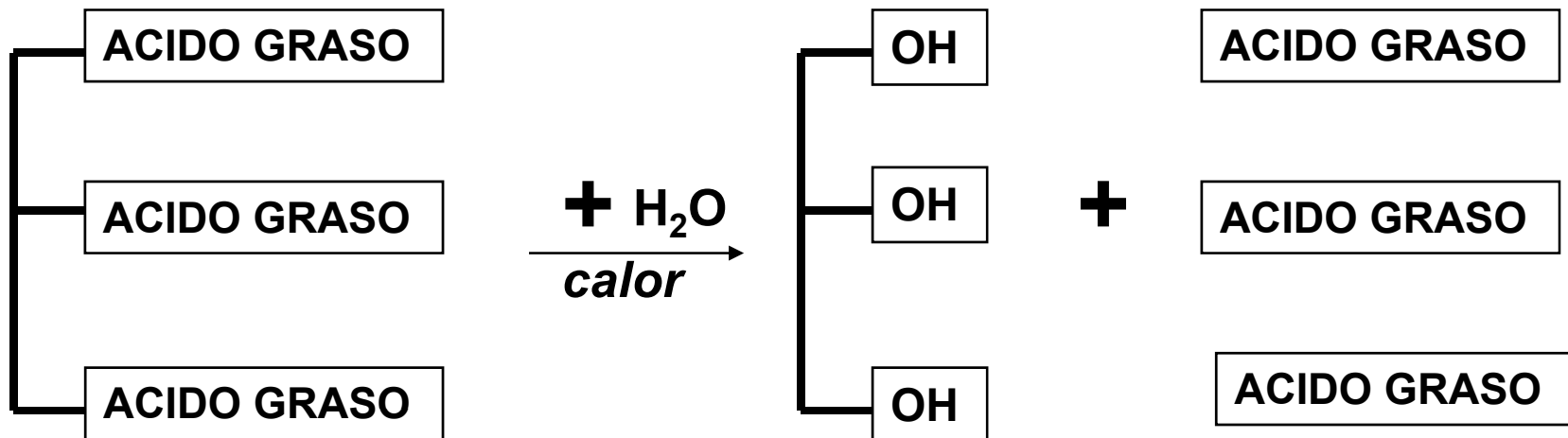
Los aceites reaccionan con la luz, en presencia de catalizadores, dando compuestos activos.

Polimerización



La grasa reacciona con ella misma en los dobles enlaces y en la unión del ácido graso con el glicerol

Hidrólisis



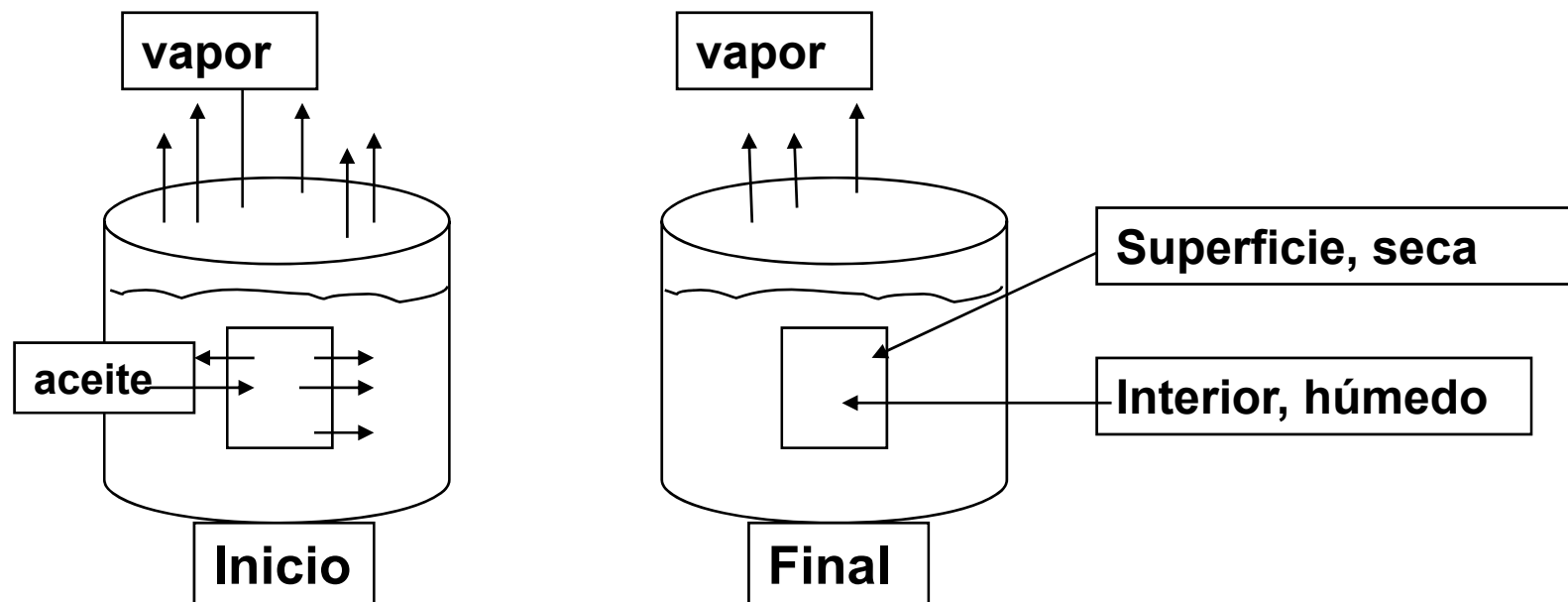
REACCIONES DURANTE LA COCCION

- ✓ En ausencia de aire el deterioro por temperatura es bajo.
- ✓ En contacto con aire y temperatura elevada, el deterioro se acelera.
- ✓ La presencia de ppm de algunos metales aceleran enormemente el deterioro, especialmente hierro y cobre.
- ✓ La temperatura de frituras no debe sobrepasar los 180°C.
- ✓ El deterioro se produce por formación de compuestos polares, dímeros, oxiácidos, polímeros, ácidos grasos, etc, que se dosan juntos. Máx 25%.
- ✓ Mientras hay agua en el alimento se controla la temperatura, a medida que se seca aumenta la transmisión del calor hacia el interior del alimento.
- ✓ En presencia de aire, altas temperaturas y exceso de tiempo de uso producen sustancias muy nocivas, acroleínas.

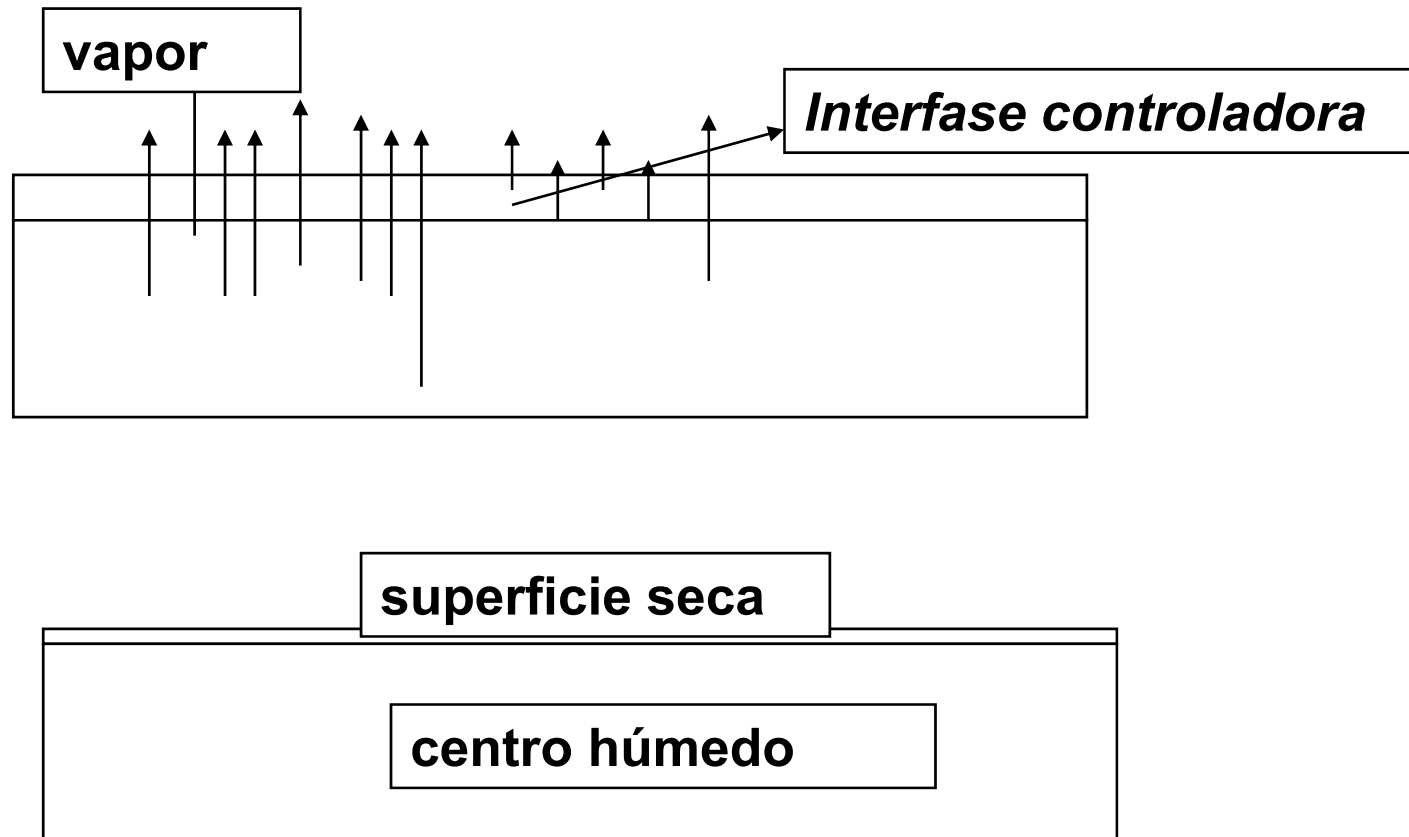
Frituras

- **Hidrólisis** (Ácidos grasos libres destilan)
- **Oxidación** (Peróxidos se forman y se destruyen)
- **Polimerización**
- **Oscurecimiento**

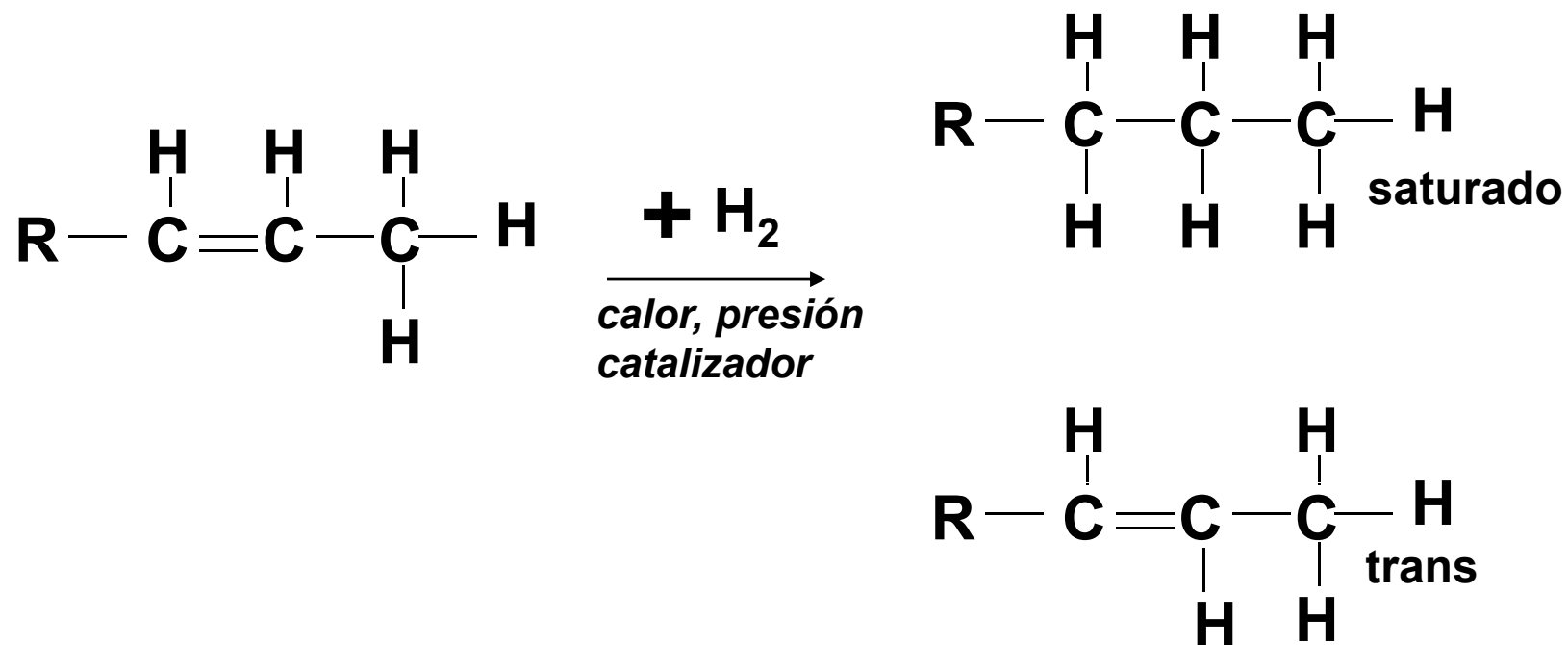
Buenas prácticas!
Estos procesos son lentos



Cocción sobre superficie



Hidrogenación



Procesos industriales y biológicos

Proceso de hidrogenación

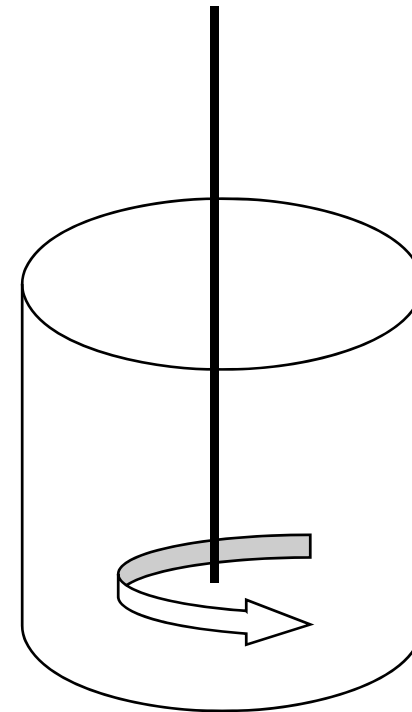
Proceso mediante el cual se saturan con H_2 los dobles enlaces de los ácidos grasos.

Temperatura, 140 - 220°C

Presión, 1 - 3 Kg

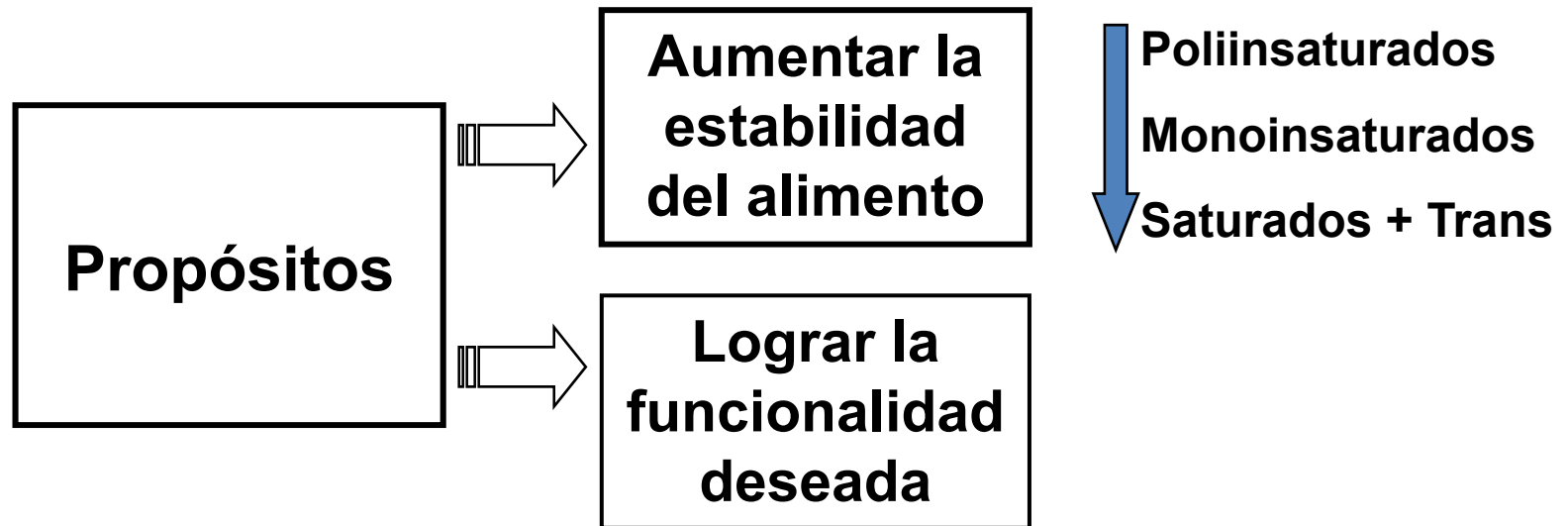
Agitación, variable

Catalizador Ni - Cu - Cd



Todos los aceites y grasas se pueden hidrogenar

Proceso de hidrogenación



➤ Estabilidad

➤ Reducir la insaturación del aceite. Líquido ↓ Sólido ↑

➤ Funcionalidad

➤ Lograr los cristales, los sólidos, para un fin determinado

Resultado de la hidrogenación

Los cristales sólidos obtenidos

- ☐ **Acidos grasos saturados**
- ☐ **Acidos grasos trans**

- ❖ **Ambos suministran las propiedades funcionales adecuadas.**
- ❖ **Ambos están cuestionados desde el punto de vista de salud.**

Sustitución de los ácidos grasos trans

Algunas consideraciones sobre los trans

- * Se producen naturalmente y por procesos tecnológicos.**
- * Su composición es muy variada, dependiendo de múltiples factores.**
- * Se desconoce el valor biológico de cada uno de ellos por separado, con alguna excepción.**
- * El C18:1 (9t) es el que se ha asociado a los saturados en su comportamiento. Tiene un PF 44°C y el C18:0 es PF 60°C.**
- * Los ácidos grasos conjugados, CLA, C18:2 (9c,11t) y C18:2 (11t,9c) son sumamente beneficiosos para la salud.**
- * Las técnicas analíticas para determinar los distintos isómeros no es sencilla, depende de la resolución de los equipos cromatográficos utilizados.**

Proceso de interesterificación

Los ácidos grasos de un triglicérido se intercambian con los de otros triglicéridos. Un mismo aceite o mezclas de aceites.

•Interesterificación química

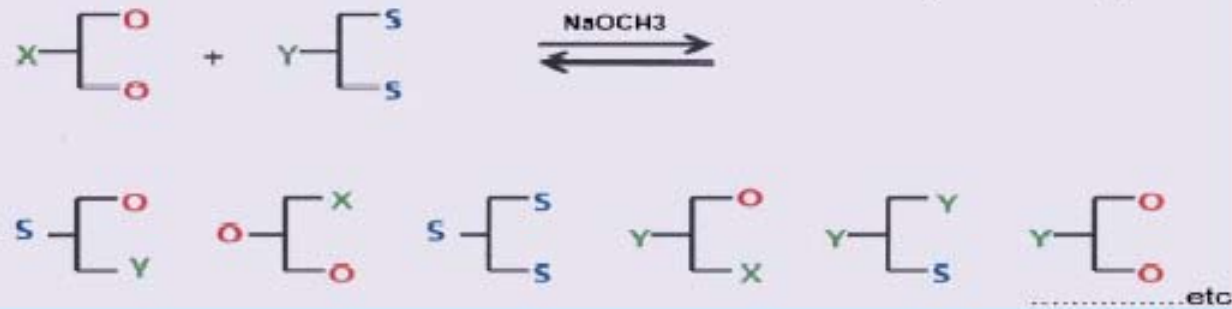
Todos los ácidos grasos pueden intercambiarse

Interesterificación enzimática

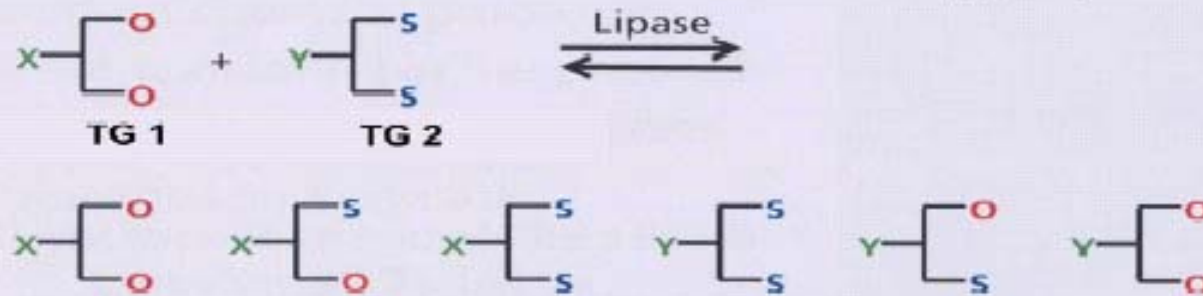
Las lipasas actúan sobre las uniones n-1 y n-3

INTERESTERIFICATION

Chemical Interesterification (random)



Enzyme Interesterification (1,3 specific)



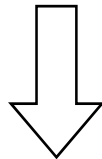
Los ácidos grasos de un triglicérido se intercambian con los de otros triglicéridos. Un mismo aceite o mezclas de aceites.

Fraccionamiento

Proceso de cristalización

- **Enfriamiento con gradiente de temperatura y agitación controlados**
Separación de la fracción sólida por filtrado.
- **Enfriamiento en un cilindro rotatorio, con raspado de superficie**

**Aceite de palma
de algodón, maní
Grasa vacuna**



**OLEINA
ESTEARINA**

Resumiendo los procesos

➤ HIDROGENACIÓN

Modifica tanto la composición como la espacialidad de los AG

➤ CRISTALIZACIÓN

No modifica la estructura de los AG, separa triglicéridos por PF

➤ INTERESTERIFICACIÓN

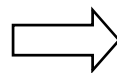
No modifica la composición en AG, sí su posición en el TG

➤ INTERESTERIFICACIÓN QUÍMICA

Modifica la posición de cualquier AG en los TG

➤ INTERESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA

Modifica las posiciones n-1 y n-3 de los AG en los TG



Materias grasas con sólidos

Materias grasas con sólidos

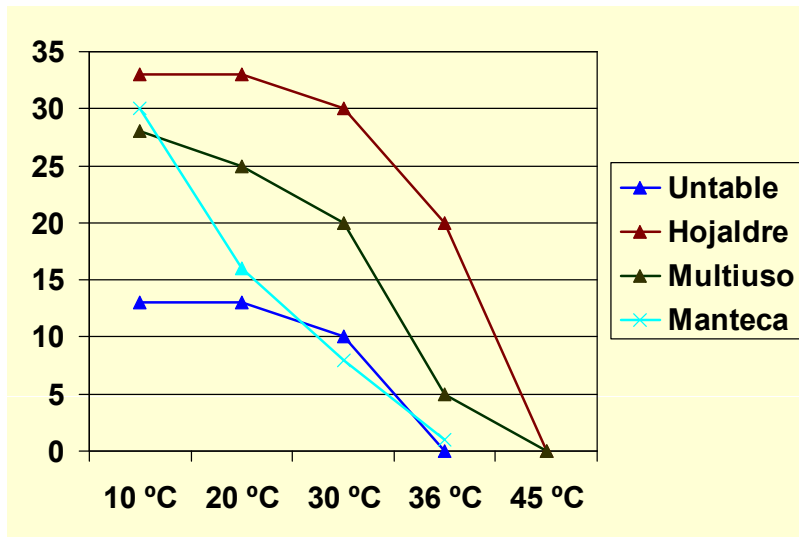
FUNCIONALIDAD



Curva de sólidos

+

Cristalización



Cristales:

Hábito y Cinética

$\alpha \longrightarrow \beta' \longrightarrow \beta$

Redes cristales

PLASTICIDAD

Se define operacionalmente.

Producto graso es suave, continuo, no granuloso, es maleable en un rango dado de temperatura.

Colocado sobre una superficie, mantiene su forma.

El rango de plasticidad es el intervalo de temperaturas dentro del cual se mantienen las mismas propiedades.

Productos para galletitas

Margarinas de mesa

Margarinas para hojaldre

Cristalización aceite de palma, diferente

- ✓ Para separar fracciones
- ✓ Para elaborar margarinas

Bombones

Cristalización muy lenta de la manteca de cacao, suavidad de fusión

Shortening fluidos

Cristales en suspensión, cristalización muy lenta bajo agitación suave

Ghee y vanaspati

Untables, sólo materia grasa, consistencia “arenosa” muy apreciada

EL DESAFÍO ACTUAL

Nutrición y salud

➤ **Reducción del contenido graso de los alimentos**

➤ **Mejora de la calidad de la ingesta lipídica**

Disminución de AG saturados y trans

Modificación del perfil $\omega 6$ / $\omega 3$

➤ **Alimentos funcionales**

Incorporación de fitoesteroles, $\omega 3$, antioxidantes,

carotenoides, isoflavonoides, CLA

Lípidos estructurados

Diglicéridos

Ingeniería genética proporciona herramientas notables

***Composición
de
aceites y grasas***

Resumiendo

Estables frente a las reacciones

Saturados

Son sólidos

Salud, debe limitarse su ingesta

Resistente a oxidación

Monoinsaturados

Son líquidos

Salud, recomendados

Menor resistencia a oxidación

Poliinsaturados

Son líquidos

Salud, esenciales, recomendados

COMPOSICION media ACEITES: ácidos grasos

	SOJA	GIRASOL	GIRASOL AL. OLEICO	MAIZ	UVA	OLIVA	PALMA
C16:0	12	5,5	5,5	13,6	5.0	7,5 – 20	44,9
C16:1	-	0,1	-	0,4	-	0,3 – 3,5	-
C18:0	3,3	3,5	3,5	1,7	3,5	0,5 – 5.0	5,5
C18:1	17,7	25	80	37	22	55 – 83	39,2
C18:2	56	63	10	45,6	67	3,5 – 21	10,1
C18:3	8	0,1	-	0,6	1	1	0,3
otros	1	1,2	-	1,1	1	2	
Σ SAT	16	11	10	16,2	8,5	10 – 25	50,4
Σ MONO	18	26	80	37,6	22	55 – 83	39,2
Σ POLI	66	65	10	46,2	68	2	10,4

COMPOSICION ACEITES: tocoferoles, esteroides (ppm)

	SOJA	GIRASOL	ARROZ	MAIZ	TRIGO gérmen	OLIVA	PALMA
α - tocof	200	637	580	90	220	120	300
β -tocof	15	14		30	33	13	
γ -tocof	740	42	330	810	85	10	300
δ -tocof	250	7		-			70
Tocotrienoles	-	8	780	-	350	8	140
Σ tocof	940	700	1100	900	700	130	560
Σ esteroides 50 – 80% sitosterol	1800	525	7500	800		>1.000 orujo >2.500	300

Grasas de origen animal, intramusculares
Composición ácidos grasos, valores medios

<u>Acidos grasos</u>	<u>Láctea</u>	<u>Novillo</u>	<u>Cordero</u>	<u>Cerdo</u>	<u>Pollo</u>
Saturados	60	48	40	35	33
Monoinsaturados	31	44	35	55	33
Poliinsaturados	6	8	25	10	33

Recopilado de trabajos del INTA

COMPOSICION ACEITES DE PESCADO: ácidos grasos

	ARENQUE	MENHADEN sábalo ¿	ANCHOA	SARDINA	BACALAO hígado
C14:0	9	8	8	8	4
C16:0	15	22	20	16	14
C16:1	7	11	9	9	12
C18:0	1	3	3	4	3
C18:1	16	21	15	11	22
C18:2	1	2	1	1	1
C20:1	16	2	3	3	12
C20:5	3	14	18	17	7
C22:1	23	2	2	4	11
C22:5	-	-	1	3	-
C22:6	3	10	11	13	7

Aceites de maní, palta, cacao, nuez, almendra, lino

Composición ácidos grasos, valores medios

	Maní	Palta	Cacao	Nuez	Almen.	Lino
Acidos grasos ↓	MG → 45 %	15%	35%*	60 %	50 %	40 %
Saturados	18	21	60	9	9	10
Monoinsaturados	46	63	37	19	67	20
Poliinsaturados	36	16	3	72	24	70

*grano tostado

Criterios de selección

Nutrición, salud

- Aceites menos saturados
Girasol, soja, maíz, oliva
- Esenciales, Aceites con omega 3
Soja, canola, semillas de lino
- Esenciales, Aceites con omega 6
Girasol, soja, canola
- Ricos en monoinsaturados
Girasol alto oleico, oliva, palta
- Ricos en vitamina E
Girasol
- Ricos en esteroides y sustancias antioxidantes
Oliva virgen, palta

Rocío vegetal

- ❖ Es una mezcla de aceite comestible con lecitinas modificadas.**
- ❖ Gas propelente adecuado para usos en comestibles**
- ❖ Saborizantes / aromatizantes / antiespumante**
- ❖ Lecitinas son antiadherentes y antisalpicientes**

Aceites crudos I (virgen)

Son los aceites extraídos de los granos, germen, pepitas, frutos, por medios mecánicos. Pueden consumirse directamente. Canola, girasol, oliva son producidos en Argentina.

Aceites crudos II

Son los extraídos de las mismas fuentes por medios mecánicos y por solventes. Necesitan ser refinados.

Aceites refinados

Son los aceites crudos que se someten a procesos físicos y químicos para eliminarles olores, sabores, colores y otras sustancias indeseables. La refinación no deteriora los aceites.

Los que consumimos a diario: girasol, soja, maíz

ACEITE DE OLIVA

Virgen: obtenido de aceitunas sanas por medios mecánicos exclusivamente.

Aceite de oliva virgen extra acidez máxima 0.8%

Aceite de oliva virgen acidez máxima 2.0%

Aceite de oliva virgen corriente acidez máxima 3,3%

Refinado: es el que se obtiene por refinación de un aceite virgen.

Aceite de oliva (*ex puro de oliva*): es el aceite constituido por aceite virgen y aceite refinado de oliva.

Aceite de orujo refinado: obtenido por extracción con solvente del aceite del orujo y refinación convencional del mismo.