

I

Introducción a la Química de Lípidos

*Jane Mara Block y
Daniel Barrera-Arellano*

1 INTRODUCCIÓN

La palabra lípido se origina del griego *lipos* que significa grasa. La definición de los lípidos es bastante genérica debido a que estos engloban sustancias químicamente diferentes y su definición puede variar de acuerdo con el autor. Los lípidos poseen características comunes entre sí, entre estas cabe destacar la extremadamente baja solubilidad en agua pero muy elevada en solventes orgánicos, la presencia de hidrocarburos de cadena larga en su miscelas y también el hecho de que son encontrados en organismos vivos. Las propiedades físicas de los lípidos reflejan su naturaleza hidrofóbica y en este grupo están incluidos sustancias de diferentes estructuras y propiedades físico-químicas, incluyendo los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ceras, fosfoglicéridos, esfingolípidos, esteroides, tocoferoles, carotenoides, terpenos e hidrocarburos policíclicos (1, 2).

Desde el punto de vista fisiológico, los lípidos junto con las proteínas son componentes estructurales importantes de las membranas celulares, fuente de vitaminas liposolubles (A, D, E y K), fuente de ácidos grasos esenciales, fuente de energía metabólica para las funciones corporales a través de la β -oxidación de ácidos grasos, son componentes del sistema de transporte de electrones en el interior de la membrana mitocondrial y también pueden actuar como aislantes térmicos formando una camada protectora sobre la epidermis de muchos animales. Desde el punto de vista nutricional, los lípidos (grasas y aceites) son sustancias que aportan gran cantidad de calorías a la dieta (9 kcal/g) en comparación con las proteínas y carbohidratos (4 kcal/g) (3-5).

El efecto de los lípidos en la salud ha sido discutido durante muchas décadas y su presencia en la dieta fue asociado tanto al origen, como a la prevención de enfermedades cardiovasculares y cancerígenas. Los efectos negativos de los lípidos

están asociados a su consumo en exceso y desequilibrado. En los últimos 60 años la dieta de la población sufrió algunas modificaciones, tales como el consumo excesivo de grasas saturadas, ácidos grasos *trans* y un gran desequilibrio en el consumo de ω -6/ ω -3. Este mal hábito alimentar llevó al aumento de incidencias de una serie de enfermedades crónicas en la población (enfermedades cardiovasculares, derrames cerebrales, cáncer, enfermedades inflamatorias, obesidad, entre otros). Los ácidos grasos esenciales, así como las vitaminas y minerales son fundamentales en la dieta, pero el consumo excesivo de cualquier tipo de grasa (incluyendo mono y poliinsaturados) puede tener efectos negativos sobre la salud, por ejemplo, causa disfunción sexual, disfunción del sistema inmune y puede aumentar el riesgo de enfermedades cardiovasculares y cáncer (6).

Los aceites y grasas obtenidos a partir de diferentes fuentes (animal y vegetal) son ingredientes importantes en la formulación de una gran variedad de alimentos, donde además de estar relacionados con el rendimiento del producto final (mejorando la estructura, aumentando la calidad y la estabilidad durante el almacenamiento), mejoran las características sensoriales y la apariencia visual de los alimentos elaborados, ya que ellos son responsables del sabor, de la textura y del color. Sirven como medio de transferencia de calor en el caso de aceites para frituras. En panificación la grasa es utilizada para lubricar la masa, para formar complejos con el almidón (impidiendo la retrogradación) y con las proteínas, para la aumentar el volumen (por la incorporación de aire en la masa), para conferir suavidad, para mejorar el sabor y aumentar la vida útil, además de mejorar la transferencia de calor en la masa. También son utilizados en la formulación de helados, chocolates, galletas, margarinas y otros alimentos (7-9).

Las grasas y aceites también son importantes en la fabricación de otros productos, tales como jabones, cosméticos, pinturas y lubricantes. Recientemente se transformaron en una importante alternativa para la sustitución del combustible diesel por el biodiesel (10-12).

2 CLASIFICACIÓN DE LOS LÍPIDOS

En vista de la gran cantidad de sustancias diferentes que pueden pertenecer al grupo de los lípidos, su clasificación puede hacerse considerando varios aspectos. En 1920, Bloor (13) clasificó los lípidos de acuerdo a su estructura química en: lípidos simples, complejos o compuestos y derivados. Los lípidos simples poseen ácidos y alcoholes grasos en su estructura que pueden ser separados a través de la reacción de hidrólisis. En este grupo se encuentran los glicéridos, (mono, di y triglicéridos); ceras y ésteres de esteroides. Los lípidos complejos son sustancias que

a través de la hidrólisis se transforman en otros compuestos además de alcoholes y ácidos grasos. En este grupo están los glicerofosfolípidos (fosfoglicéridos o fosfolípidos), gliceroglicolípidos (glicolípidos) y los esfingolípidos (esfingomielinas, glicoesfingolípidos y gangliósidos). Dentro de los lípidos derivados están incluidos los lípidos obtenidos por hidrólisis de lípidos complejos y derivados y otros compuestos de estructura variada (alcoholes grasos, ácidos grasos, vitaminas liposolubles, esteroides e hidrocarburos) (1, 2, 14, 15).

Considerando la reacción de saponificación los lípidos pueden ser clasificados como simples (insaponificables) o complejos (saponificables). Los lípidos saponificables son los que al reaccionar con bases forman jabones, pues ellos contienen ácidos grasos; en este grupo se encuentran los acilgliceroles, las ceras, los fosfolípidos, los esfingolípidos y los glicolípidos. Los lípidos insaponificables no reaccionan con bases, ya que no contienen ácidos grasos en su estructura. En este grupo están los tocoferoles, los terpenoides, los esteroides, los carotenoides y las prostaglandinas (2).

De acuerdo a su polaridad, los lípidos también pueden ser clasificados en: lípidos neutros (triglicéridos, esteroides y carotenoides) y lípidos polares (fosfolípidos, acilglicéridos y esfingolípidos). Con respecto a su función biológica: lípidos de reserva (triglicéridos) y estructurales (fosfolípidos y esteroides) (2). La descripción de algunos lípidos importante para el área de ciencia y tecnología de aceites y grasas es dada a continuación.

3 ÁCIDOS GRASOS

3.1 Nomenclatura y Aspectos Generales

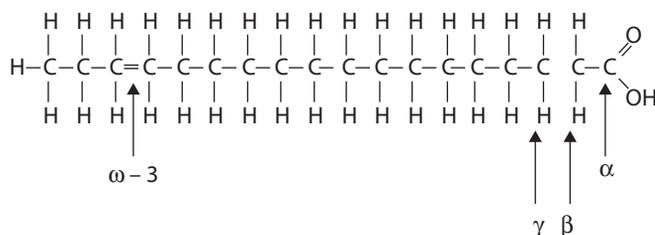
Los ácidos grasos son compuestos alifáticos que tienen una cadena hidrocarbonada y un grupo carboxilo terminal ($R-COOH$). Existen amplias definiciones incluyendo cadenas de todos los tamaños, sin embargo, la mayoría de los ácidos grasos naturales poseen entre 4 y 22 átomos de carbono (16). Los ácidos grasos más comunes en la naturaleza difieren entre sí de acuerdo al tamaño de cadena carbónica, a la ausencia o presencia de insaturaciones (saturados o insaturados), al número y la posición de los dobles enlaces. Los ácidos grasos poco comunes también pueden presentar ramificaciones en la cadena o poseer grupos hidroxílicos o cetónicos (2, 4, 17).

Los ácidos grasos presentes en plantas y animales presentan características comunes: la presencia de un número par de átomos de carbono (predominando los de 16 y 18 átomos); dobles enlaces no conjugados (aislados); isomería *cis* y cadenas no sustituidas. Se han identificado más de 1000 ácidos grasos en lípidos

naturales, sin embargo, sólo 10 ó 12 representan más del 98% de los ácidos grasos presentes en los alimentos, formando alrededor de 650 triglicéridos diferentes. Con respecto a la longitud de la cadena, los ácidos grasos de menos de 6 átomos de carbono son clasificados como ácidos grasos de cadena corta; entre 6 y 12 como cadena media y por encima de los 12 como cadena larga y con más de 22 como cadena muy larga (16, 18-21).

La nomenclatura sistemática IUPAC (22) para los ácidos grasos está basada en la nomenclatura utilizada para hidrocarburos saturados (alcanos) e insaturados (alquenos). La denominación del ácido graso está basada en el número de átomos de carbono en la molécula, con el sufijo *o* sustituido por el sufijo *oico*. Las saturaciones e insaturaciones son indicadas de la misma forma que en los alcanos y alquenos, recibiendo la designación *an* y *en*, respectivamente. El carbono del grupo carboxilo es designado como número 1, las insaturaciones pueden ser indicadas por la letra del alfabeto griego delta (Δ) y por los números de átomos de carbono donde están ubicados los dobles enlaces, iniciando el recuento a partir del carbono del grupo carboxílico. De esta forma, el ácido linolénico o octadecatrienoico está representado por C18:3 Δ ^{9,12,15}. Además de la posición, la isomería *cis* o *trans* también es indicada mediante la notación de *cis-trans* o por la nomenclatura E/Z (22). En la fórmula estructural los prefijos *cis* y *trans* pueden ser abreviados por *c* y *t*. Cuando la configuración es omitida se asume que la configuración es *cis*.

La nomenclatura omega (ω) propuesta por Holman (23) en 1964 indica la posición de la insaturación de la cadena de carbono a partir del carbono metilénico (último carbono), determinando así la familia metabólica. El carbono más próximo al grupo carboxílico -COOH es llamado de α , el carbono siguiente es denominado β y así sucesivamente. El carbono más distante (carbono terminal) es denominado ω (la última letra del alfabeto griego) (Figura 1). Por lo tanto, el ácido linolénico, el cual tiene 18 átomos de carbono, 3 insaturaciones, siendo el último en tercero carbono contando a partir del carbono ω , es representado por: C18:3 ω -3. En la nomenclatura omega se asume que los ácidos grasos insaturados poseen la configuración *cis* y los dobles enlaces aislados, esta denominación no puede ser utilizada para los ácidos grasos con dobles enlaces *trans*, con dobles enlaces conjugados o que poseen ramificaciones o grupos hidroxílicos. A pesar de estas limitaciones, este tipo de nomenclatura ha sido bastante utilizada en función a su simplicidad y porque la mayoría de los ácidos grasos de importancia nutricional pueden ser nombrados. A menudo el símbolo ω es sustituido por la letra *n*, sin embargo, a pesar de la recomendación de la sustitución del símbolo ω por la letra *n* las dos notaciones se encuentran en la literatura y son equivalentes (2).

**FIGURA 1** | Nomenclatura Omega.

Antes de la adopción de una nomenclatura sistemática internacional, la mayoría de los ácidos grasos fueron descritos por nombres triviales. La nomenclatura habitual no proporciona informaciones al respecto de la estructura de los ácidos grasos y normalmente se refiere al origen natural de los mismos y es la más utilizada frecuentemente (17). La fórmula estructural de los ácidos grasos también puede representarse de manera simplificada por números separados por dos puntos, que indican el número de átomos de carbono y el número de dobles enlaces presentes en la cadena hidrocarbonada. El nombre sistemático, el nombre común, la fórmula molecular, el punto de fusión, la clasificación según el tamaño de cadena y las principales fuentes de ácidos grasos saturados e insaturados, son presentados en la Tabla I.

TABLA I | Nomenclatura, fórmula molecular, punto de fusión, tamaño de cadena y fuentes de ácidos grasos más comunes en la naturaleza

Ácido Graso	Nombre Sistemático	Nombre Común	Fórmula Molecular	PF (°C)	Tamaño de la cadena	Fuentes
C4:0	Butanoico	Butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	- 5.3	Corta	Mantequilla, grasa de la leche
C6:0	Hexanoico	Caproico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	- 3.2	Corta	Coco, palma
C8:0	Octanoico	Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	6.5	Media	Coco, palma
C10:0	Decanoico	Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	31.6	Media	Coco, palma
C12:0	Dodecanoico	Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	44.8	Media	Coco, palma
C14:0	Tetradecanoico	Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	54.4	Media	Coco, palmiste, palma babassú
C16:0	Hexadecanoico	Palmitico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	62.9	Media	Palma, algodón

continúa

continuación

Ácido Graso	Nombre Sistemático	Nombre Común	Fórmula Molecular	PF (°C)	Tamaño de la cadena	Fuentes
C16:1	Hexadecenoico	Palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	0.0	Media	Grasas de animales y semillas
C18:0	Octadecanoico	Estearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	70.1	Larga	Mantequilla, sebo
C18:1 (9c)	Octadecenoico	Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	16.3	Larga	Oliva, canola, algodón, palma, manteca de cerdo, sebo
C18:1 (11c)	Octadecenoico	Vacénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	39.5	Larga	Leche y carne derivados de rumiantes
C18:1 (9t)	Octadecenoico	Elaídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	45	Larga	Grasas hidrogenadas
C20:0	Eicosanoico	Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	76.1	Larga	Pequeñas cantidades en grasas animales y vegetales
C18:2 (9c, 12c)	Octadecadienoico	Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	- 5	Media	Soja, maíz, girasol, ajonjolí
C18:3 (9c, 12c, 15c)	Octadecatrienoico	Alfa-Linolénico	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	- 11	Larga	Linaza, soja, canola
C18:4 (5c, 8c, 11c, 14c)	Octadecatetraenoico	Araquidónico	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	- 49.5	Larga	Grasas de animales
20:5 (5c, 8c, 11c, 14c, 17c)	Eicosapentanoico	EPA	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$		Larga	Peces de agua fría, algas
22:1 (13c)	Docosenoico	Erúcico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$	34.7	Muy Larga	Colza
C 22:0	Docosanoico	Behénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$	84.2	Muy Larga	Pequeñas cantidades en semillas y ceras vegetales
22:6 (4c, 7c, 10c, 13c, 16c, 19c)	Docosahexanoico	DHA	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$		Muy Larga	Peces de agua fría, algas
C24:0	Tetracosanoico	Lignocérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CO}_2\text{H}$	84.2	Muy Larga	Pequeñas cantidades en semillas y ceras vegetales

Fuente: adaptado de Nawar, 1996 (24); Bockisch, 1998 (20); Gurr *et al.*, 2002 (4); Scrimgeour, 2005 (16).

3.2 Ácidos grasos saturados e insaturados

Los ácidos grasos saturados contienen solamente enlaces simples entre los átomos de carbono y presentan la fórmula estructural $C_nH_{2n}O_2$. Los ácidos metanoico (ácido fórmico—C1:0), etanoico (acético—C2:0) y propanoico (ácido propiónico—C3:0), son solubles en agua e poco frecuentes en grasas naturales (a pesar de que se encuentran en forma no esterificada en algunos alimentos) y por esta razón, a menudo se omiten en la definición de los lípidos. El ácido butírico es clasificado generalmente como ácido graso, dada su importancia en la grasa láctea (2).

Los ácidos grasos insaturados con un doble enlace en la cadena hidrocarbonada son denominados monoinsaturados y presentan la fórmula general de $C_nH_{(2n-2)}O_2$. Cuando presentan más de dos insaturaciones son llamados de poliinsaturados y no poseen una fórmula general. Además de los diferentes grados de insaturación, los ácidos grasos insaturados pueden presentar isomería posicional o geométrica (*cis* y/o *trans*). Los isómeros de posición presentan la misma forma molecular con los mismos grupos funcionales, sin embargo, el doble enlace se encuentra en carbonos diferentes. En la isomería geométrica las moléculas del ácido graso tienen la misma fórmula molecular, más, la orientación geométrica de los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos del doble enlace se encuentran en el mismo plano geométrico (*cis*) o en planos geométricos opuestos (*trans*) (Figura 2).

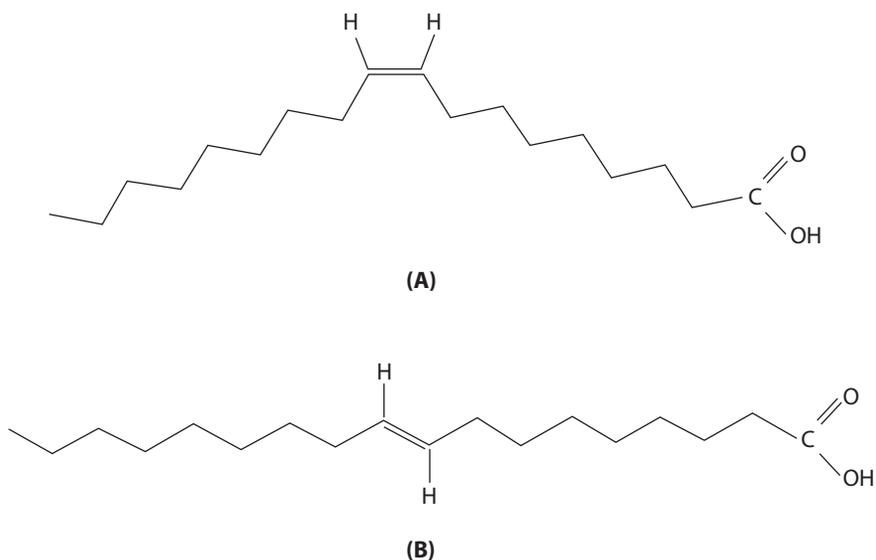


FIGURA 2 | Isómeros geométricos de ácidos grasos. A: ácido oleico (C18:1 *cis*) y B: ácido eláidico (C18:1 *trans*).

Los ácidos grasos poliinsaturados pueden presentar dobles enlaces aislados (con un grupo metileno entre los mismos) o conjugados (sin el grupo metileno aislante), como se muestra en la Figura 3. Diferentes isomerías (posicionales y geométricas) y la presencia de dobles enlaces conjugados y/o aislados pueden modificar las propiedades físico-químicas y nutricionales de los ácidos grasos y de las grasas que los contienen.

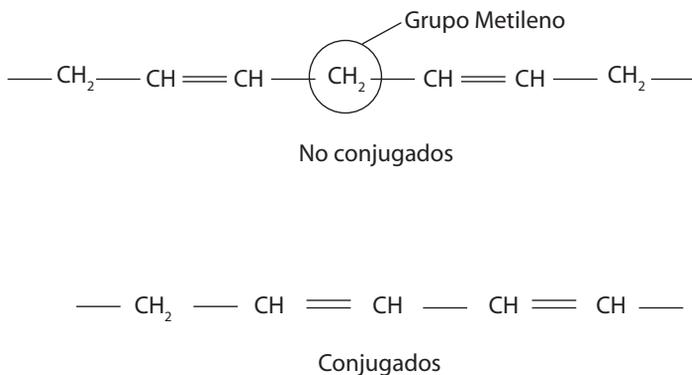


FIGURA 3 | Dobles enlaces aislados y conjugados.

Los ácidos grasos linoleico (ω -6) y linolénico (ω -3) son considerados esenciales debido a que el cuerpo humano no posee enzimas desaturasas capaces de insertar dobles enlaces en las posiciones 12 y 15 de la cadena de carbonos, por lo tanto, estos ácidos grasos deben estar presentes en la dieta. El ácido linoleico es precursor del ácido araquidónico (ω -6) y el ácido linolénico de los ácidos grasos EPA y DHA (ω -3). El EPA y DHA son producidos por un sistema de enzimas desaturasas y elongases, que a su vez son precursores de los eicosanoides, sustancias similares a hormonas, como las prostaglandinas, tromboxanos y leucotrienos, relacionadas con importantes funciones fisiológicas, como la vasoconstricción, vasodilatación, mecanismos inflamatorios, antiinflamatorios y la inhibición de la agregación plaquetaria (19, 25). Cuando se producen en pequeñas cantidades, estos compuestos regulan las funciones de las células, de los órganos y de las interacciones celulares. Cuando se producen en exceso pueden causar o agravar enfermedades crónicas.

Como la conversión del ácido linolénico en EPA y DHA en humanos es limitada (alrededor de 1 a 5% pudiendo disminuir con la edad, enfermedades, estilo de vida, la deficiencia de micronutrientes y consumo de drogas), la alimentación a

través del consumo de pescados, es la fuente principal de estos ácidos grasos (26). Las dietas que contienen una proporción de 5:1 entre los ácidos grasos ω -6 y ω -3 son consideradas ideales (27).

3.3 Ácidos grasos *trans*

El ácido elaídico (C18:1, *trans*) es el principal isómero formado durante el proceso de hidrogenación, está presente en grasas hidrogenadas y en alimentos elaborados con ellas (28). Los aceites refinados sometidos al proceso de desodorización presentan isómeros *trans* de los ácidos linoleico y linolénico (29). El ácido *transvacénico* (C18:1, 11*trans*) y los isómeros conjugados del ácido linoleico, principalmente los ácidos C18:2 9*c*, 11*t* y C18:2 10*t*, 12*c*, conocidos como CLA (siglas del inglés *Conjugated Linoleic Acid*), son encontrados en la leche, carne y productos cárnicos procedentes de animales rumiantes. Estos isómeros son formados por biohidrogenación bacteriana en el rumen de estos animales. Estudios con animales, mostraron que estos ácidos grasos poseen una serie de efectos benéficos en la prevención de la aterosclerosis, algunos tipos de cáncer, hipertensión y mejoran el sistema inmunológico. El isómero 10*t*, 12*c* también ha sido asociado a efectos antiadipogénicos (30). Los ácidos grasos *trans* son discutidos con mayor detalle en los Capítulos 3 y 4 de este volumen.

3.4 Ácidos grasos poco frecuentes

Entre los ácidos grasos inusuales están los ramificados, los cíclicos y los oxiácidos. Los ácidos grasos ramificados son generalmente saturados y no se encuentran en los alimentos, pero se encuentran en los lípidos de los microorganismos. Son divididos en iso (contienen un radical metilo en el penúltimo carbono) o anteiso (con un radical metilo en el penúltimo carbono) y normalmente suelen tener cadenas hidrocarbonadas impares como C13:0, C15:0 ó C17:0. Los ácidos grasos cíclicos presentan estructuras cíclicas las cuales generalmente son el ciclopropano y ciclopropeno, estos ácidos grasos son producidos por bacterias, plantas y hongos. Varios ceto, hidroxí y epoxi ácidos han sido identificados en los últimos años. Los hidroxíácidos se encuentran en algunos esfingolípidos y son los principales componentes de las ceras, cutina y suberina de las plantas (4, 17). En aceites vegetales el ácido ricinoleico (12,9-hidroxí-octadecenoico), un ácido graso monoinsaturado hidroxilado representa el 85-90% de la composición del aceite de ricino. Debido a esta característica el aceite de ricino no es comestible, pero es ampliamente utilizado en la industria oleoquímica (2).

4 GLICÉRIDOS

Los glicéridos presentan 1, 2 o 3 ácidos grasos esterificados en una molécula de glicerol y son denominados mono, di y triglicéridos, respectivamente. En las fuentes naturales los mono y diglicéridos (Figura 4) son precursores en la formación de triglicéridos, mientras que en los alimentos indican una degradación química o enzimática de los mismos (17). Los mono y diglicéridos son producidos industrialmente y utilizados por la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria como emulsificantes (31).

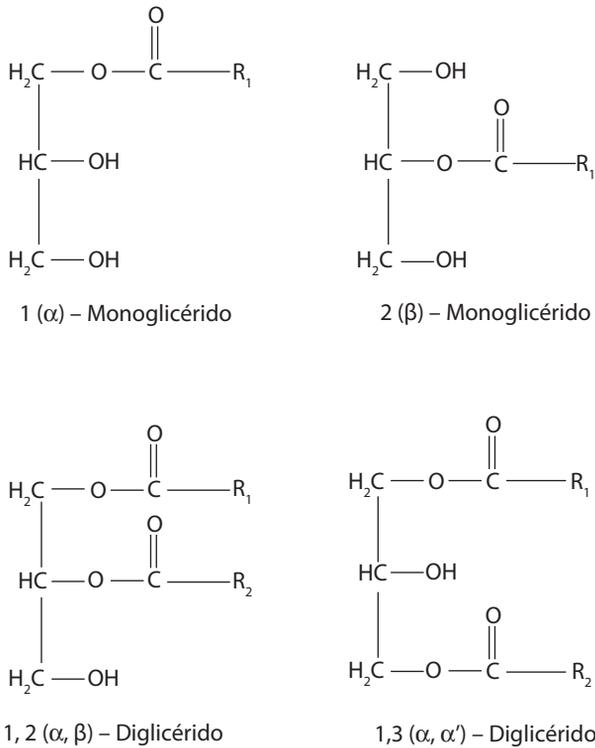


FIGURA 4 | Mono y diglicéridos.

Los triglicéridos son conocidos como aceites y grasas, dependiendo del estado físico a la temperatura ambiente (los aceites son líquidos y las grasas se encuentran en estado semisólido o plástico) y son los lípidos más abundantes en la naturaleza. Los aceites y grasas pueden ser de origen vegetal, animal o microbiano y son una mezcla compleja de diferentes triglicéridos (Figura 5). Como los ácidos grasos representan entre 94 y 96% del peso molecular de un triglicérido, las características físicas, químicas y nutricionales de los aceites y grasas dependen de la composición y organización de los ácidos grasos (32).

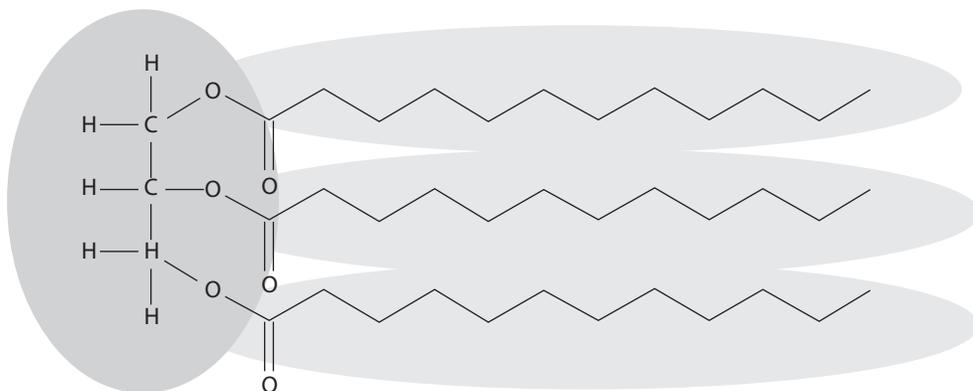


FIGURA 5 | Representación esquemática de un triacilglicerol.

Un aceite crudo contiene alrededor de 97% de triglicéridos y pequeñas cantidades de componentes minoritarios como fosfátidos, esteroides, vitaminas, pigmentos, proteínas, carbohidratos, ceras, hidrocarburos, metales (calcio, magnesio, hierro, cobre entre otros), productos de descomposición de los triglicéridos y trazas de otras sustancias. Después del refinado los triglicéridos representan más del 99% de la composición de los aceites, como se muestra en la Tabla II.

TABLA II | Composición del aceite de soja crudo y refinado

Componente	Crudo	Refinado
Triglicéridos (%)	95–97	>99
Fosfátidos (%)	1.5–2.3	0.05
Materia Insaponificable (%)	1.6	0.3
Fitoesteroides	0.33	0.13
Tocoferoles	0.15–0.21	0.11
Hidrocarburos (%)	0.014	0.01
Ácidos grasos libres (%)	0.3–0.7	<0.05
Carotenoides (ppm)	15–30	ND
Trazas de Metales (ppm)		
Hierro	13	<0.3
Cobre	0.03–0.5	<0.06

Fuente: O'Keefe, 2002 (2).

Los aceites de coco, babassú y palmiste son fuentes importantes de ácido láurico, estos están compuestos de 40 a 50% de este ácido graso y por esta razón se clasifican como grasas láuricas. El ácido mirístico puede ser encontrado entre 15

a 30% en la grasa láctea y en el aceite de coco, mientras que el ácido palmítico es encontrado de 35 a 40% en el aceite de palma y de 22 a 28% en el aceite de algodón. El ácido esteárico es bastante común en las grasas de origen animal (alrededor del 12% en la grasa láctea, 10% en la manteca de cerdo y 20% en el sebo), este ácido presenta un alto porcentaje en la manteca de cacao (35%) y en pequeñas cantidades en los aceites vegetales como soja, canola, maíz y girasol (entre 1 y 7%). Los ácidos grasos con 20, 22 y 24 átomos de carbono son encontrados en pequeñas cantidades en la gran mayoría de los alimentos y ácidos grasos con más de 24 átomos de carbono se encuentran en las ceras. En general, los aceites y las grasas ricos en ácidos grasos saturados presentan mayor estabilidad oxidativa (18, 20, 33).

En los aceites de oliva, de canola, de frutos secos y de nueces, el ácido oleico (C18:1 9c) representa del 40 al 70% de los ácidos grasos, y por esta razón estos aceites están clasificados como monoinsaturados. En los aceites de soja, maíz y girasol, el ácido oleico está presente en torno de 20 a 40% y en grasas de origen animal constituye el 40% de los ácidos grasos (33). El ácido linoleico (C18:2) está presente principalmente en los aceites de maíz, soja y girasol, representando entre el 40 al 75% del total de los ácidos grasos. El ácido linolénico (C18:3) es el principal ácido graso en el aceite de linaza (entre el 53 y el 54%), también está presente en el aceite de soja (entre 5 y 9.5%), en el aceite de colza (entre 6 y 14%) (33). La composición de ácidos grasos de algunos aceites y grasas es presentada en la Tabla III.

TABLA III | Composición de ácidos grasos de diferentes aceites y grasas

Ácidos Grasos (%)	Saturadas				Monoinsaturadas			Poliinsaturadas				
	Mantequilla	Manteca de cerdo	Coco	Palma	Oliva	Maní	Canola	Maíz	Soja	Girasol	Sardina	Salmón
C8:0			4.6–9.4	–	–	–	–				–	–
C10:0	1.7–3.2	–	5.5–7.8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C12:0	2.2–4.5	0.5	45.1–50.3	0–0.4	–	0–0.1	0.1	0–0.3	–	–	–	–
C14:0	5.4–14.6	0.5–2.5	16.8–20.6	0.5–2	0–0.1	0–0.1	0.2	0–0.3	–	0–0.2	4–12	3.3
C14:1	0.6–1.6	0–2.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C16:0	25–41	20–32	7.7–10.2	40–48	7.5–20	8.3–14	1.5–6	9.2–16.5	10	3.3–6	9–22	9.8
C16:1	2–6	1.7–5.0	–	–	0.3–3.5	0–0.2	0–3	0–0.4	–	0.1–0.6	6–13	4.8
C16:2	–	–	–	–	–	–	–	–	1.9	–	–	–
C18:0	6–12	5–24	2.3–3.5	3.5–6.5	0.5–5.0	1.9–4.4	0.5–3.1	0–3.3	3.4	1.1–2.5	2–7	4.2

continúa

continuación

Ácidos Grasos (%)	Saturadas				Monoinsaturadas			Poliinsaturadas				
	Mantequilla	Manteca de cerdo	Coco	Palma	Oliva	Maní	Canola	Maíz	Soja	Girasol	Sardina	Salmón
C18:1	18.7–33.4	35–62	5.4–9.9	36–44	55–83	36.4–67.1	8–60	20–42.2	21.2	52–67	7–17	17
C18:2	0.9–3.2	3–16	0.8–2.1	6.5–12	3.5–21	14–43	11–23	39.4–65.6	40.5	16–25	1–3	1.5
C18:3	–	–	0–0.2	0–0.5	0–1.5	0–0.1	5–13	0.5–1.5	5.5	6–14	0.4–1	1.1
C18:4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2–3	2.8
C20:0	1.2–2.4	0–1	0–0.2	0–1.0	0–0.8	1.1–1.7	0–3	0.3–0.7	0.4	0.2–0.8	–	–
C20:1	–	–	0–0.2	0–0.2	–	0.7–1.7	3–5	0–0.4	–	0.1–3.4	1–8	3.9
C20:5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	9–35	13
C22:0	–	–	–	–	0–0.2	0–0.2	0–2	–	–	0–0.5	–	–
C22:1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0–4.7	1–8	3.4
C22:5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1–4	3.0
C22:6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4–13	18.2
C24:0	–	–	–	–	0–1.0	1.1–2.2	–	–	–	0.02	–	–
Otros	0.5–4	0–1	0–0.6	0–0.3	–	0–0.3	0–1.0	0–1.2	1.7	–	1–17	–

Fuente: adaptado de Firestone, 1999 (33).

5 REACCIONES DE LOS ÁCIDOS GRASOS Y DE LOS TRIGLICÉRIDOS

5.1 Hidrólisis y saponificación

Los triglicéridos presentes en los aceites y grasas pueden sufrir reacciones de hidrólisis química (en presencia de agua, ácido o base) o enzimática (enzimas lipolíticas en las materias primas), donde se rompe el enlace ester en medio acuoso, liberando tres moléculas de ácidos grasos y una de glicerol. La reacción es reversible y favorecida a presiones y temperaturas altas.

Las alteraciones hidrolíticas son comunes en las semillas de oleaginosas almacenadas con alto contenido de humedad y/o a temperaturas elevadas durante períodos prolongados. De esta forma, los aceites provenientes de semillas almacenadas en condiciones inapropiadas presentarán acidez elevada. En las grasas de origen animal o vegetal compuestas de ácidos grasos de cadena corta (como la manteca y el aceite de coco), la reacción de hidrólisis es conocida como rancidez hidrolítica y produce olores y sabores desagradables (34). Las reacciones de hidrólisis son muy comunes en las grasas y aceites utilizados en fritura debido a la presencia de agua en los alimentos y al empleo de altas temperaturas. De esta manera, el índice de acidez,

que se define como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos en 1 gr de aceite o grasa, es uno de los índices de calidad aplicado para determinar el grado de alteración de los aceites de fritura (35, 36).

La reacción de los triglicéridos o ácidos grasos con una base (hidróxido de sodio o de potasio) se denomina saponificación, en esta reacción se produce la liberación de glicerol y sales alcalinas de ácidos grasos. Esta reacción es la base para la industria de jabones (Figura 6). El índice de saponificación está definido como la cantidad de álcali (KOH) necesario para saponificar un gramo de grasa. Este análisis sirve para estimar la longitud media de las cadenas de ácidos grasos presentes, ya que cuanto mayor sea la longitud de la cadena menos sodio o potasio serán absorbidos en peso. Por lo tanto, los aceites y grasas ricos en ácidos grasos de cadena corta poseen un mayor índice de saponificación. Las grasas láuricas presentan índices entre 240 y 265, mientras que la mayor parte de los aceites presentan índices entre 180 y 200 (33, 36).

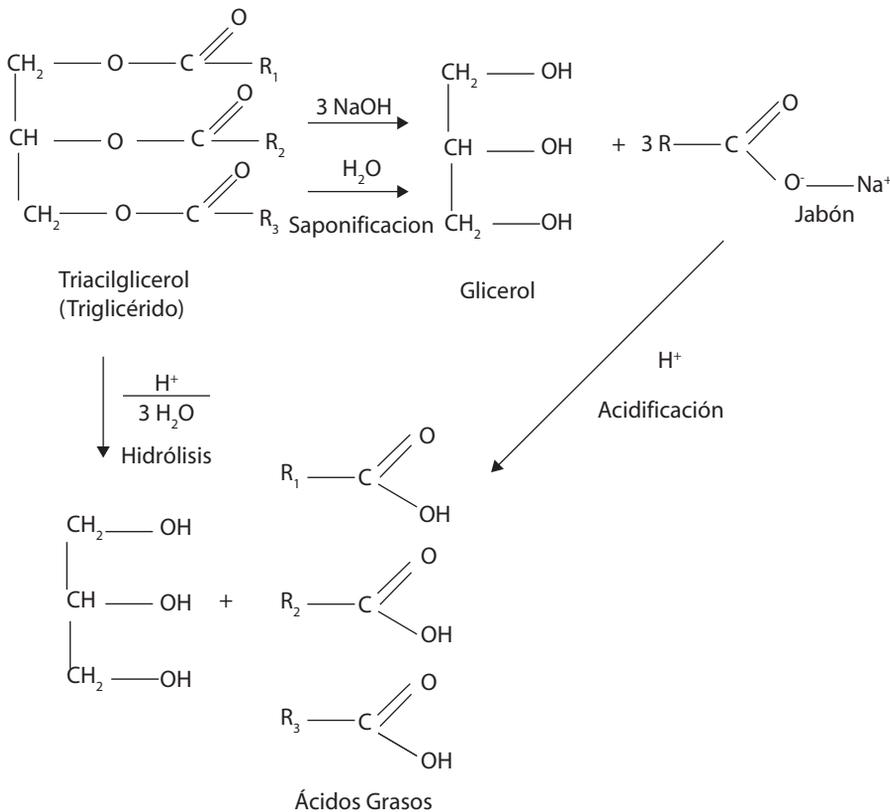


FIGURA 6 | Representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y saponificación.

5.2 Esterificación

Los ácidos grasos pueden sufrir reacciones de esterificación (reacción inversa de la hidrólisis), con alcoholes (alcohólisis), ácidos grasos (acidólisis) o con otros ésteres (interesterificación). Normalmente el punto de partida es un triglicérido y estas reacciones son utilizadas para modificar la composición y propiedades de los aceites y grasas mediante el uso de catalizadores químicos o enzimáticos (Figura 7) (16, 37). La reacción de alcohólisis es ampliamente utilizada para la obtención de ésteres metílicos para la determinación de la composición de ácidos grasos por cromatografía gaseosa, ya que los triglicéridos no son volátiles. La reacción puede ser catalizada por un ácido o una base y en las muestras que contienen ésteres de esteroides se requieren condiciones de reacción más vigorosas, ya que los triglicéridos reaccionan más rápidamente que estos compuestos.



FIGURA 7 | Representación esquemática de la reacción de interesterificación.

En escala industrial, la alcohólisis es utilizada para la producción de biodiesel por medio de la transesterificación de grasas y aceites vegetales procedentes de subproductos industriales, tal como el aceite de fritura (10). La reacción de glicerólisis (reacción de triglicéridos con glicerol catalizada por hidróxido o metóxido de sodio) es utilizada para la producción industrial de mono y diglicéridos (38). La glicerólisis enzimática puede ser utilizada para la obtención de mono y diglicéridos con características especiales evitando la formación de residuos industriales indeseables (37, 39). La acidólisis puede llevarse a cabo por catálisis ácida o enzimática y puede ser utilizada para modificar la composición triglicéridica y producir triglicéridos ricos en ácidos grasos de cadena media (40).

Durante la interesterificación se produce un reordenamiento de los ácidos grasos (inter e intra molecular) en el esqueleto de glicerol de los triglicéridos. La reacción puede ser aplicada a aceites puros o a una mezcla de aceites y grasas, modificando las propiedades fisicoquímicas tales como el punto de fusión, porcentaje de grasa sólida, curvas de cristalización y curvas de fusión. La reacción, que

no altera la composición de ácidos grasos del material de partida y no produce isómeros *trans*, se puede lograr mediante catálisis química (metóxido de sodio o etóxido) o enzimática. Para obtener un producto con características deseadas, los aceites son interesterificados con una grasa, que puede ser tanto una estearina fraccionada, una grasa láurica o una grasa totalmente hidrogenada (36).

Además, la interesterificación puede ser utilizada para producir lípidos estructurados con características nutritivas especiales, ricos en ácidos grasos de cadena media y larga, por ejemplo. En casos como este, en que los productos presentan un alto valor agregado, la catálisis enzimática se muestra bastante promisorio, ya que la reacción es más selectiva. La selectividad puede ser para ácidos grasos en diferentes posiciones del esqueleto de glicerol (sn-1 y sn-3 más que sn-2) o para un ácido graso en particular, clasificada por la posición del doble enlace o por el tamaño de la cadena. Por otra parte, la reacción enzimática es considerada una tecnología limpia, ya que no produce contaminantes (37, 41-43). Reactores de membrana de ultrafiltración fueron investigados en la interesterificación enzimática y separación de lípidos estructurados producidos (44).

5.3 Hidrogenación

Las grasas y aceites también pueden ser sometidos a la reacción de hidrogenación. Los principales objetivos de la hidrogenación son: convertir un aceite líquido en una grasa plástica y mejorar su estabilidad oxidativa. El aceite desgomado, neutralizado y clarificado es expuesto al hidrógeno a altas presiones (2–10 atm) y a temperaturas de 160–220 °C en presencia de un catalizador (0.01 a 0.2% de níquel finamente molido). Entre las principales reacciones están: la saturación de dobles enlaces con hidrógeno, la isomerización de algunos dobles enlaces de *cis* a *trans* y la migración del doble enlace a lo largo de la cadena de carbono. Después del proceso de hidrogenación, el catalizador es separado por filtración.

La hidrogenación es favorecida por la alta concentración de hidrógeno en el catalizador, de lo contrario el proceso favorece a la isomerización. Los principales factores para el buen desempeño de la reacción son: el catalizador, la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno y el grado de agitación. Una grasa parcialmente hidrogenada contiene normalmente más del 35% de ácidos grasos *trans*, pudiendo alcanzar hasta 50% o incluso hasta 70% en los casos de contaminación del catalizador. Procesos de hidrogenación utilizando catalizadores selectivos para reducir la formación de ácidos grasos *trans* y grasas saturadas fueron estudiados, pero todavía no están siendo utilizados industrialmente (45). La hidrogenación parcial de grasas y aceites ha sido sustituida por otros métodos de modificación,

tales como la interesterificación y el fraccionamiento debido a los efectos negativos de los isómeros *trans* para la salud, actualmente la información del contenido de estos isómeros es obligatoria en la etiqueta de alimentos procesados (véanse los Capítulos 9,10 y 11 del Volumen 1).

5.4 Oxidación

La oxidación, que resulta en rancidez oxidativa, es la principal causa de deterioro de los aceites y grasas. La reacción de oxígeno molecular con los ácidos grasos insaturados da lugar al apareamiento de sabores y olores desagradables, disminuyendo el valor nutricional y la vida útil. La oxidación se produce por la acción de enzimas (lipoxigenasas), por la acción luz (fotooxidación) o por autooxidación. La acción de las lipoxigenasas resulta en la formación de peróxidos e hidroperóxidos con dobles enlaces conjugados (46).

La fotooxidación se produce en presencia de la radiación UV y de fotosensibilizadores como la clorofila, la mioglobina, riboflavina y otros. Estos compuestos absorben la energía luminosa de longitudes de onda en el rango visible y transfieren el exceso de energía al oxígeno triplete ($^3\text{O}_2$) produciendo la especie oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) (47, 48). La fotooxidación implica la formación de hidroperóxidos en una reacción directa de adición de oxígeno singlete al lípido insaturado, sin la formación de radicales libres como ocurre en la autooxidación. Así que esta no es una reacción en cadena y no posee un periodo de inducción (49, 50). El esquema representativo de la fotooxidación de los lípidos puede ser observado en la Figura 8.

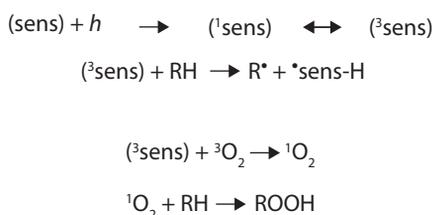


FIGURA 8 † Representación de la fotooxidación de los lípidos.
Fuente: Zambiasi, 1999 (51).

Las clorofilas son conocidas por descomponerse en feofitinas, feofórbidos y pirofeofórbidos, cuando son sometidas a pH ácido y en presencia de oxígeno. También es sabido que los productos de descomposición de las clorofilas poseen hasta diez veces más poder fotosensibilizador que las clorofilas. La reacción de fotooxidación es 1500 veces más rápida que la autooxidación, por lo que la descomposi-

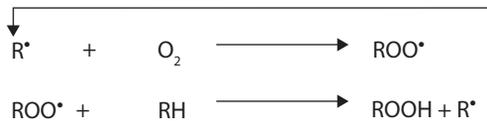
ción de la clorofila puede tener un impacto altamente significativo en la estabilidad de los aceites refinados (52). Así, el producto principal de la fotooxidación es el hidroperóxido y su velocidad de formación es de 10 a 30 veces mayor que el de la autooxidación (50).

La auto oxidación de los ácidos grasos insaturados, tiene lugar a través de un mecanismo de reacciones en cadena, ocasionada por radicales libres, ésta se divide en tres fases: iniciación, propagación y terminación (Figura 9). En la etapa de la iniciación se produce la pérdida de un átomo de hidrógeno adyacente al doble enlace en la molécula del ácido graso. Esta reacción puede ser catalizada por la luz, calor o por iones de metal que resultan en la formación de radicales libres. En la etapa de propagación el radical alquilo (R^\bullet) reacciona con el oxígeno atmosférico formando un radical libre peróxido de (ROO^\bullet), que a su vez puede reaccionar con otro átomo de hidrógeno para formar un hidroperóxido ($ROOH$) y otro radical libre alquilo (R^\bullet). Los radicales libres formados actúan como propagadores de la reacción, dando lugar a un proceso autocatalítico. Los peróxidos e hidroperóxidos son productos primarios de la oxidación. En la terminación los radicales formados reaccionan entre sí para formar productos estables.

Iniciación - presencia del catalisador - luz externa, iones metálicos



Propagación - formación en cadena de hidroperóxidos



Terminación - Inhibe la propagación (R^\bullet)



R^\bullet = radical del ácido graso; $ROOH$ = hidroperóxido; ROO^\bullet = radical peróxido

FIGURA 9 | Mecanismo de auto oxidación.

Fuente: Farmer *et al.*, 1942 (53); Schaich, 2005 (54).

Los productos secundarios de la oxidación, tales como epóxidos, compuestos volátiles y no volátiles son producidos por la fisión y la reordenación de los peróxidos. Los productos de fisión de los hidroperóxidos, tales como ácidos, alcoholes, aldehídos y cetonas confieren olores y sabores desagradables a los aceites. Por otra parte, estos compuestos pueden interactuar con otros componentes presentes en los alimentos modificando sus propiedades funcionales y nutricionales (15, 55). La autooxidación de las grasas y aceites puede ser retrasada mediante el control de los factores que aumentan la velocidad de reacción, tales como la temperatura, luz, metales y oxígeno. En el Capítulo 2, la reacción de oxidación es discutida con más detalle.

6 FOSFOLÍPIDOS

Los fosfolípidos constituyen la segunda clase más abundante de lípidos presentes en la naturaleza y se encuentran casi exclusivamente en las membranas celulares de plantas y animales, compuestas del 40 a 50% de fosfolípidos y de 50 a 60% de proteínas. Químicamente, los fosfolípidos están formados por una molécula de glicerol ligada a dos moléculas de ácidos grasos y una cadena conteniendo un grupo fosfato (a menudo un ácido fosfatídico) ligado a una base nitrogenada o un compuesto polihidroxilado, localizado casi siempre en la posición sn-3 de la molécula de glicerol (Figura 10).

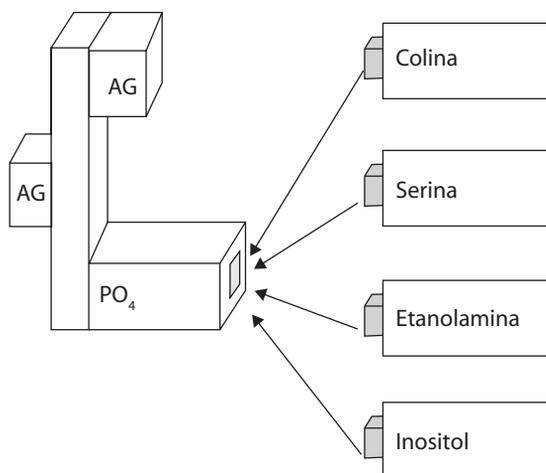


FIGURA 10 | Estructura general de los fosfolípidos.

Los grupos de fosfatidilcolina (PC) o α -lecitina y el grupo fosfatidiletanolamina (PE) están compuestos de ácido fosfórico esterificado con un alcohol aminado,

el grupo fosfatidilserina (PS) está compuesto de ácido fosfórico esterificado con un aminoácido y el grupo fosfatidilinositol (PI) está compuesto de ácido fosfórico esterificado con un polialcohol cíclico (2, 20). Tanto en animales como en vegetales, los fosfolípidos forman juntamente con los glicolípidos y proteínas las membranas biológicas y están involucrados en diversos procesos fisiológicos vitales (56).

El termo lecitina o goma engloba todos los fosfolípidos presentes en el aceite después de su extracción y procesamiento, estos compuestos son eliminados en la etapa de desgomado (véase el Capítulo 4 – Volumen 1). La presencia de una porción hidrofílica y otra lipofílica en las moléculas de los fosfolípidos confieren a estos compuestos propiedades emulsionantes. La lecitina, especialmente de soja se utiliza como emulsionante en varios productos alimenticios (margarinas, alimentos en polvo instantáneos, chocolates, galletas y dulces), raciones para animales, cosméticos, productos farmacéuticos y químicos. La lecitina de soja contiene aproximadamente 50% de fosfolípidos (una mezcla compleja de PC, PE, PI y ácido fosfatídico), 40% de triglicéridos, 7% de glucolípidos y 3% de esteroides y tocoferoles (20, 57-59). El porcentaje de fosfolípidos y su composición en diferentes tipos de aceites son presentados en las Tablas IV y V.

TABLA IV | Porcentaje de fosfolípidos (%) en aceites brutos

Aceite	Fosfolípidos (%)
Soja	1.2–3.2
Maíz	1–2
Trigo	0.08–2.0
Algodón	0.7–0.9
Arroz	0.5
Maní	0.3–0.4
Colza	0.1

Fuente: adaptado de Bockisch, 1998 (20).

TABLA V | Composición % de fosfolípidos en lecitinas

	Soja	Colza	Mani	Huevo
Fosfatidilcolina (PC)	22	37	23	73
Fosfatidiletanolamina (PE)	23	29.7	8	17
Fosfatidilserina (PS)	2	–	–	–
Fosfatidilinositol (PI)	20	14	17	1
Ácido Fosfatídico (PA)	5	–	–	–
Esfingomielina (SFH)	–	–	–	3
Fitoglicolípido (PGL)	13	20	38	0
Otros fosfolípidos	12	–	12	–

Fuente: Meyer, 1973 (57).

7 ESTEROLES

Los esteroleos son alcoholes policíclicos, pertenecientes al grupo de los esteroides, derivados del esterano (ciclopentano-perhidrofenantreno) y representan la mayor parte de la materia insaponificable de los aceites y grasas. Los esteroleos estabilizan la doble capa de fosfolípidos de las membranas celulares e independientemente de la fuente presentan estructuras muy similares. De acuerdo con su presencia en la naturaleza, estos se clasifican en: zoosteroleos (animales), fitoesteroleos (plantas) y micosteroleos (hongos). Los esteroleos se encuentran principalmente en forma libre o como esteres de ácidos grasos y glucósidos en los aceites y grasas. Presentan estructuras químicas similares al del colesterol, diferenciándose solamente en el tamaño de la cadena lateral (60). La Tabla VI presenta la composición de fitoesteroleos en algunos aceites vegetales (33).

TABLA VI | Composición de fitoesteroleos de algunos aceites vegetales (g.Kg⁻¹)

Aceite	Esteroleos totales	Sitosterol	Campesterol	Estigmasterol	Avenasterol	Brassicasterol
Soja						
Crudo	2.29–4.59	1.22–2.31	0.62–0.76	0.45–0.76	–	–
Refinado	2.21–3.28	1.23–1.73	0.47–0.82	0.47–0.52	0.01–0.02	–
Maíz						
Crudo	8.09–5.57	9.89	2.59	0.98	0.36	Trazas
Refinado	7.15–9.52	6.90	1.58	0.76	0.22	Trazas
Canola						
Crudo	5.13–9.79	2.84– 3.58	1.56–2.48	0.02–0.04	0.13– 0.19	0.55–0.73
Refinado	2.50–7.31	1.38– 3.73	0.76–2.70	Trazas	0.06– 0.23	0.27–0.54
Algodón						
Crudo	4.31–5.39	4.00	0.26	Trazas	0.05	Trazas
Refinado	3.27–3.97	3.03–3.43	0.20–0.31	Trazas–0.04	0.04–0.09	Trazas
Oliva						
Crudo	1.44–1.50	1.18–1.21	0.05	0.01	0.17–0.18	–
Refinado	2.61–2.82	2.21–2.36	0.09–0.10	0.05–0.06	0.08	0.01
Palma						
Crudo	0.71–1.17	0.72	0.23	0.04	0.02	Trazas
Refinado	0.49–0.61	0.30	0.10–0.18	0.06–0.07	Trazas	Trazas

Fuente: adaptado de Pironen *et al.*, 2000 (61).

En animales, el esterol predominante es el colesterol que presenta 27 átomos de carbono (C₂₇H₄₆O), un grupo OH en el carbono C3, un grupo metilo en los carbonos C₁₈ y C₁₉ y una cadena lateral con ocho átomos de carbono (Figura 11). La prin-

La principal fuente de colesterol en la dieta son las grasas de origen animal, los altos niveles de colesterol en el plasma han sido asociados a un mayor riesgo de enfermedades cardíacas. Los aceites y grasas vegetales son considerados libres de colesterol ya que la gran mayoría contienen cantidades mínimas de este compuesto (<50 ppm).

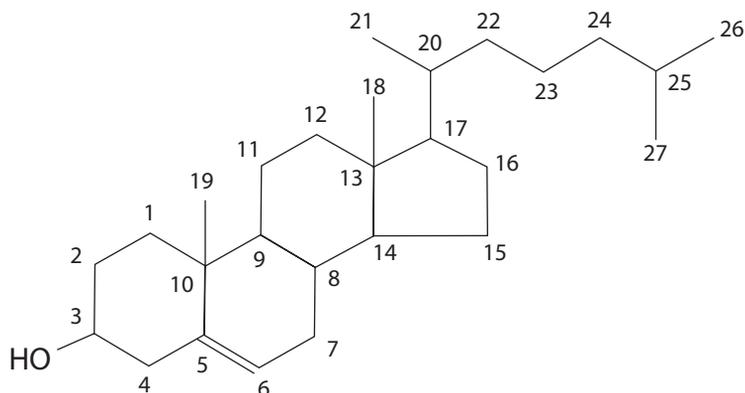


FIGURA 11 | Estructura química del colesterol.

Se han reportado más de 100 estructuras diferentes de fitosteroles en las plantas, sin embargo, en los aceites vegetales son encontrados principalmente, el sitosterol ($C_{29}H_{50}O$), estigmasterol ($C_{29}H_{48}O$) y campesterol ($C_{28}H_{48}O$). Otros fitosteroles como brasicasterol, avenasterol, campestanol y sitostanol también son encontrados en pequeñas cantidades (60). Mientras que la cadena lateral del colesterol se compone de 8 átomos de carbono, la mayoría de fitosteroles contiene entre 9 y 10 átomos (62). El sitosterol y el estigmasterol contienen un grupo etilo en el carbono 24, mientras que el campesterol tiene un grupo metilo en la misma posición. Pequeñas cantidades de estanoles (fitosteroles saturados en el quinto carbono) como el sitostanol y el campestanol se encuentran en algunas plantas como trigo y centeno (61). La estructura de los principales fitosteroles encontrados en la naturaleza puede observarse en la Figura 12.

Los fitosteroles no son absorbidos totalmente por el organismo humano y su efecto hipocolesterolémico fue demostrado por primera vez en los años 50. A partir de allí, numerosos estudios científicos han demostrado los beneficios del consumo de fitosteroles para la salud (60, 62, 63). El mecanismo de reducción de los niveles de colesterol en el plasma, que es más evidente para el β -sitosterol, estigmasterol y campesterol, está basado en la capacidad de los esteroides en reducir

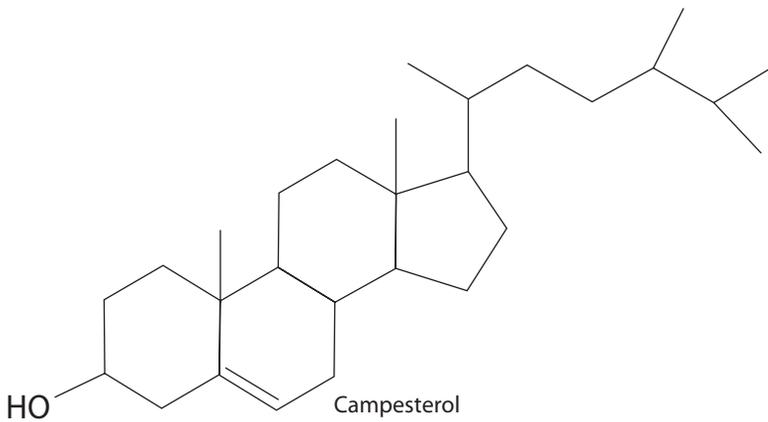
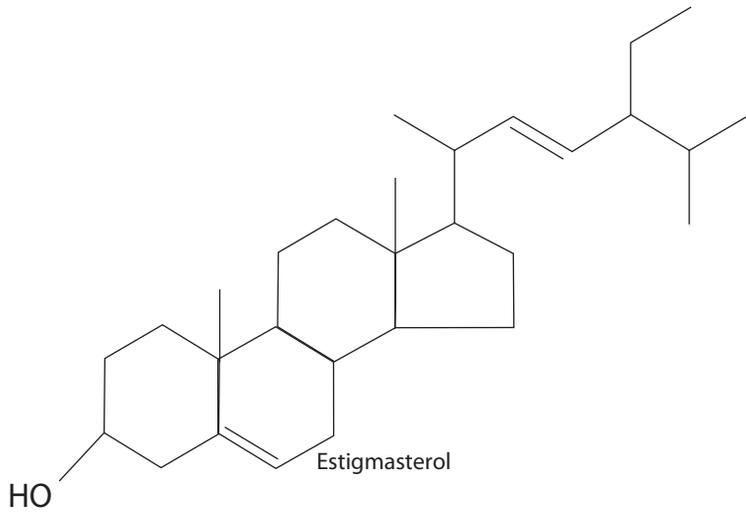
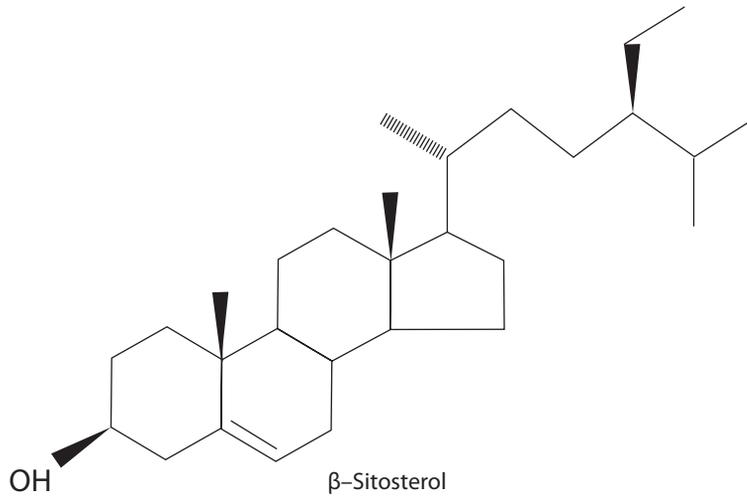


FIGURA 12 | Estructura de los principales fitoesteroles encontrados en aceites y grasas.

la absorción intestinal del colesterol biliar en la dieta (64-66). Una revisión sobre el mecanismo de acción de los fitoesteroles en la reducción de los niveles de colesterol fue publicado por Trautwein y colaboradores (67). La ingesta de 1.5 a 3.0 gramos de fitoesteroles por día pueden reducir entre 8 y 15% el nivel total de LDL (lipoproteína de baja densidad) colesterol (62, 64). Según Katan *et al.* (68), quienes realizaron un meta-análisis de 41 estudios diferentes utilizando diversos alimentos enriquecidos, afirmaron que la dosis óptima diaria de esteroides o estanoles era de 2 g/día, resultando en una reducción del 10% en los niveles plasmáticos de LDL. Además del efecto hipocolesterolémico, los fitoesteroles presentan efectos antiinflamatorios, antiaterogénicos, anticancerígenos y una alta actividad antioxidante (60, 69).

Debido a la naturaleza hidrofóbica de los fitosteroides en forma libre, los fitoesteroides han sido adicionados como ésteres de ácidos grasos en alimentos, tales como margarinas, jugos de frutas, helados, entre otros. La principal fuente para la obtención de fitosteroides a escala industrial son los aceites vegetales y *tall oil*. Entre los aceites vegetales, el destilado de desodorización del aceite de maíz y de soja se encuentran entre las fuentes más comunes (64). En los destilados de desodorización del aceite de soja, los fitosteroides pueden representar hasta un 18% del total (60) Además de permitir la formulación de alimentos enriquecidos con fitoesteroides, el método de adición debe ser adecuado para garantizar su disponibilidad en las mezclas para absorción de ácidos y sales biliares (70). Varias investigaciones fueron realizadas para desarrollar formulaciones efectivas con la incorporación de fitoesteroides libres en alimentos y medicinas, dentro de las cuales se incluyen, emulsiones ricas en fitoesteroides, ricas en ésteres de esteroides, fitosteroides no esterificados en triglicéridos recristalizados, micropartículas de fitosteroides, micropartículas adicionadas a emulsiones, formulación de liposomas, mezclas de policosanol y/o ácidos policosanoicos y esteroides a base de derivados de ácido ascórbico (60).

El uso de fitoesteroides ha sido aprobado por agencias gubernamentales como la FDA (*Food and Drug Administration*) y la *European Union Scientific Committee* (62). En el Brasil, la ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria) permite la alegación funcional de los fitoesteroides como componentes que ayudan a reducir la absorción del colesterol, desde que estén asociados a una dieta equilibrada y un estilo de vida saludable (71).

8 TOCOLES

El término vitamina E fue introducido en 1922 por Evans y Bishop, quienes describieron un factor importante para la reproducción normal de la dieta en la alimentación animal. En 1936, dos compuestos activos fueron aislados a partir de aceite de germen de trigo. Estos compuestos fueron designados α y β -tocoferol, término deri-

vado de las palabras griegas *tocos* (parto), *phorein* (concebir) y *ol* (alcohol). En los años siguientes, los tocoferoles, γ - y δ - tocoferol y los tocotrienoles fueron aislados a partir de aceites vegetales comestibles, totalizando ocho tocoles, de los cuales 4 son tocoferoles (α , β , γ y δ) y cuatro tocotrienoles (α , β , γ y δ). En general, el término tocoferol se utiliza para designar a los ocho compuestos (72-74).

La molécula de la vitamina E se compone de dos anillos aromáticos e hidroxilados (un anillo fenólico y un heterocíclico, llamado anillo cromanol) y una cadena lateral ramificada saturada de 16 átomos de carbono en el caso de los tocoferoles o insaturada con tres dobles enlaces en la cadena lateral en los tocotrienoles. Los cuatro tocoferoles y tocotrienoles difieren en el número de grupos metilo, junto al anillo heterocíclico. Se les asigna α (5, 7, 8-trimetil), β (5, 7- dimetil), γ (7, 8- dimetil) y δ (8- metil), siendo y las formas β - y γ - isómeros posicionales (75-80). La Figura 13 muestra la estructura química de los tocoferoles y tocotrienoles.

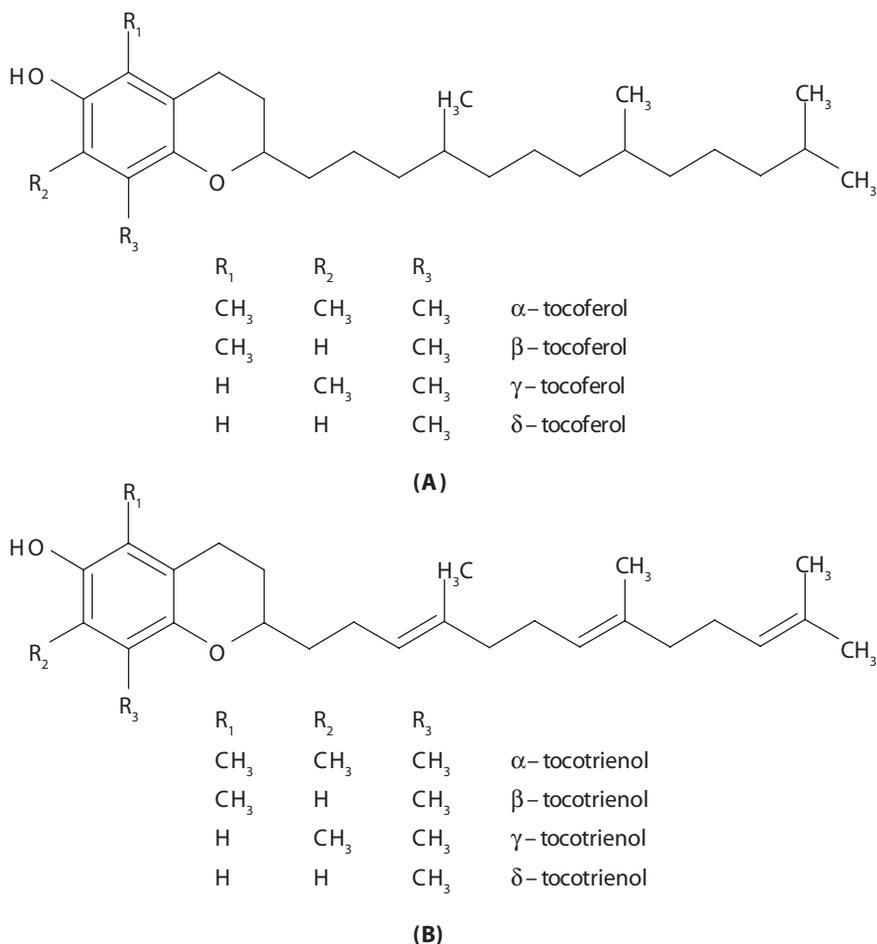


FIGURA 13 † Estructura de los tocoferoles (A) y tocotrienoles (B).

Los tocoles son parte de la materia insaponificable de los aceites y grasas, éstos están presentes en grandes cantidades en los aceites vegetales poliinsaturados y en menor cantidad en las grasas saturadas de animales y en algunas vegetales como el caso del aceite de coco. Se presume que en los aceites la principal función de los tocoferoles es proteger a los ácidos grasos poliinsaturados de la oxidación (76). Las nueces, granos, verduras y la leche son algunas de las principales fuentes de tocoferoles en los alimentos, mientras que los tocotrienoles son encontrados en la capa de aleurona y subaleurona de cereales y en el aceite de palma (76, 80-82). Kamal-Eldin y Anderson (83) estudiaron la relación entre el grado de insaturación y los niveles de tocoferol de 14 tipos diferentes de aceites vegetales (incluyendo los aceites de girasol, soja, algodón, oliva, maíz y palma) encontrando una correlación negativa entre el α - y el γ - tocoferol ($r = 0.633$, $P < 0.05$); sin embargo una correlación positiva fue observada, entre el ácido linoleico y el α -tocoferol ($r = 0.549$, $P < 0.05$). Estos autores también indicaron una correlación positiva entre el ácido linolénico (18:3) y el γ -tocoferol. Los niveles de tocoferoles en diferentes aceites vegetales son presentados en la Tabla VII.

TABLA VII | Contenido típico de tocoferoles en fuentes animales y vegetales

Aceite	Tocoferoles (ppm)			Total
	α	γ	δ	
Maíz	90	810	–	900
Algodón	600–710	240–270	–	870–950
Manteca de cerdo	23	–	–	27
Palma	300–500	–	–	560
Maní	200	200	–	420
Salvado de arroz	580	330	–	910
Soja Crudo	200	980	500	1680
Soja Crudo	200	740–780	–	940–990

Fuente: Wan, 2000 (84).

A pesar de que los tocoferoles presentan una estructura química similar, varias investigaciones indican actividades biológicas diferentes para los cuatro tocoferoles, siendo reconocido y aceptado que el alfa-tocoferol es el más abundante y de mayor capacidad como donante de hidrógeno (80, 85, 86). Las estructuras químicas de los tocoferoles pueden sustentar el poder donador de hidrógeno, según el orden $\alpha > \beta > \gamma > \delta$. Estudios *in vitro* establecieron que el α -tocoferol tiene una eficiencia óptima para inhibir radicales peroxil e incorporarlos a las membranas biológicas. En particular, el anillo aromático completamente metilado y el

cromanol aseguran la estabilidad máxima del radical tocoferoxil formado en la reacción entre el α -tocoferol y radicales peroxil indicando que en el caso de los antioxidantes fenólicos, la sustitución del anillo en posiciones adyacentes al OH, aumenta la actividad antioxidante (87). De acuerdo con Lien *et al.* (1999) citado por Zingg (86), (la capacidad antioxidante por inhibición de radicales libres de los 4 tocoferoles sigue el orden $\alpha > \gamma > \delta > \beta$). De acuerdo con Kaiser *et al.* (1990) citado por Zingg (86) la reactividad química con el oxígeno molecular singlete (1O_2) es baja y sigue el orden: $\alpha > \gamma > \beta > \delta$, por otro lado la capacidad física para secuestrar el 1O_2 sigue el orden $\alpha > \beta > \gamma > \delta$. Además, la potencia biológica sigue el siguiente orden: $\alpha > \gamma > \delta > \beta$ (86).

Aunque el α -tocoferol presenta una mayor eficiencia en la inhibición de radicales peroxil, en los aceites vegetales dicha acción se reduce al mínimo en función de su participación en las reacciones paralelas que conducen al aumento de la velocidad de reacción en la etapa de iniciación. En los sistemas de lípidos puros, especialmente a altas concentraciones, el γ -tocoferol presentó una mayor actividad antioxidante (88).

El contenido natural de tocoferoles en los aceites se acerca al óptimo desde el punto de vista de la actividad antioxidante, sin embargo, la adición de tocoferoles podría no alterar la estabilidad oxidativa del aceite (89). Por otro lado, un contenido elevado de tocoferoles podría reducir la estabilidad oxidativa en condiciones de almacenamiento (82). Generalmente, la actividad antioxidante de tocoferoles es mayor a bajas concentraciones, mientras que en altas concentraciones puede producir un efecto prooxidante. La óptima concentración de la mezcla de tocoferoles homólogos presentes en el aceite de soja se sitúa entre 500 y 750 ppm (90). La actividad antioxidante de los tocoferoles no sólo depende de la estructura química y de la reacción con radicales lipídicos, sino también de la concentración, temperatura, luz, tipo de sustrato y solvente, y la presencia de sustancias químicas que pueden actuar como prooxidantes (91-93).

Además de la actividad antioxidante, los tocoferoles están involucrados en diversas funciones como la síntesis hepática de colesterol, defensa contra radicales de nitrógeno y la regulación de la presión arterial. Para realizar estas funciones, la actividad antioxidante también depende de la configuración de los tocoferoles homólogos (94).

La principal fuente de tocoferoles naturales es el DDOS (destilado de desodorización del aceite de soja), que contiene alrededor del 33% de materia insaponificable (hasta 11% de tocoferoles y 18% esteroides) (76, 95). En los alimentos

se utilizan 500 ppm de una mezcla de tocoferoles naturales como antioxidantes, cuya eficacia puede aumentar con la adición de palmitato de ascorbilo (76).

9 CERAS

Con respecto a su origen, las ceras pueden clasificarse como naturales o sintéticas. Las ceras naturales pueden ser de origen animal o vegetal. Dentro de las ceras de origen animal encontramos la cera de abejas y la lanolina. Entre las ceras procedentes de vegetales tenemos la cera de carnauba (*Copernicia prunifera*); cera ouricuri (*Syagrus coronata*, *Cocos coronata*) y la cera de candelilla (*Euphorbia cerifera*).

Las ceras minerales fueron formaron en períodos geológicos y son conocidas como ceras “fósiles”. Todas las ceras de petróleo, tales como el lignito (cera de Montana) y el ozocerite pertenecen a esa categoría (96-98). En las plantas, las ceras actúan sobre el control de la respiración y de la humedad, protegiéndolas contra la entrada de agentes patógenos (99).

Desde el punto de vista químico, las ceras son esterres de ácidos grasos de cadena larga con un alcohol graso de cadena larga. Además de los esterres, las ceras pueden contener esteroides libres y esterificados, triglicéridos, ácidos grasos libres, alcoholes, cetonas, aldehídos, hidrocarburos y triterpenos (98, 100). Los esterres son componentes importantes de las ceras naturales, éstos son productos de la reacción de un alcohol y un ácido con eliminación de una molécula de agua. Poseen cadenas largas, un número par de átomos de carbono y la longitud de la cadena puede variar de C_2 como en el acetato, hasta C_{62} en el caso de algunos hidrocarburos. Los ácidos grasos de cadena larga en forma libre o en combinación, son componentes importantes de las ceras de origen animal y vegetal. En las ceras vegetales, estos ácidos son generalmente saturados y presentan una cadena larga similar al de los alcoholes presentes. El ácido palmítico ($C_{16:0}$) es el ácido predominante en la cera de abejas (101), cadenas más largas de 30 y 32 átomos de carbono, como en el caso de la cera de carnauba (102).

Alcoholes grasos libres o esterificados están ampliamente distribuidos en las ceras animales y vegetales con 20 a 40 átomos de carbono (Tabla VIII). Los alcoholes grasos de cadena larga y los esteroides hidrolizados en una reacción normal de saponificación, se encuentran junto a los hidrocarburos en la fracción insaponificable debido a su baja solubilidad en alcohol y agua (102). Hidroxiácidos tienen un papel definido en el metabolismo de las plantas y se encuentran a menudo como constituyentes de las ceras (103). Los esteroides presentes en los aceites y grasas también pueden estar presentes en las ceras.

TABLA VIII | Componentes encontrados en las ceras de la superficie de plantas

Componente	Estructura	
n-alcanos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$	21 a 35C – número impar
Alquil esterés	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	34 a 62C – número par
Ácidos grasos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$	16 a 32C – número par
Alcoholes grasos (primarios)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{OH}$	22 a 32C – número par
Aldehídos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{CHO}$	22 a 32C – número par
Cetonas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	23 a 33C – número impar
Alcoholes grasos (secundarios)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CHOH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	23 a 33C – número impar
β -dicetonas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$	27 a 33C – número impar
Triterpenoides	Esteroles, α -amirina, β - amirina, uvaol, eritrodíol	
Ácidos triterpénicos	Ácido ursólico, ácido oleanoico, etc.	

Fuente: Christie, 2008 (100).

Los hidrocarburos de particular interés en las ceras son los saturados que poseen de 14 a 44 átomos de carbono. Los hidrocarburos aparecen como los principales constituyentes de muchas ceras de origen animal y vegetal y también son los principales componentes de las ceras del petróleo (100).

La lanolina presenta una composición compleja formada de aproximadamente 200 tipos de ácidos grasos, incluyendo los ácidos lineales (C8–C38), ácidos de cadena ramificada (C7–C41) e hidroxiaácidos (C10–C36) (96).

La cera de abeja es utilizada en cosméticos, productos farmacéuticos y en la industria de alimentos (97). La cera de candelilla, producida principalmente en México, se utiliza en la fabricación de goma de mascar y cosméticos, representando actualmente alrededor del 40% del mercado. También es utilizada en la producción de lubricantes y en revestimientos de papel (98). La cera de carnauba es una de las más duras y de mayor punto de fusión entre las ceras naturales, está formada principalmente de esterés de ceras (~85%), y de pequeñas cantidades de ácidos, alcoholes libres, hidrocarburos y resinas (97, 100).

Las ceras naturales dividen el mercado con las sintéticas, que son empleadas en todos los ámbitos de aplicación industrial como componentes de productos para pulimento (pisos, zapatos, automóviles, etc.); productos para la protección de cuero, en la industria de papel y envases, en la producción de pinturas, barnices y lubricantes; en la industria de cosméticos (lapices labiales y esmaltes de uñas); en la industria alimentaria (chicles, chocolate y frutas) y también en la industria farmacéutica como vehículo y excipiente (97, 104).

En algunos aceites vegetales como el de maíz, arroz y girasol, las ceras se encuentran en pequeñas cantidades (entre 0.05 y 0.3%), suficiente para causar turbidez en el mismo cuando se someten a un enfriamiento o cuando la temperatura ambiente es baja. Por lo tanto, el proceso de refinación de estos aceites incluye una etapa de eliminación de las ceras llamada *winterización*, que consiste en el enfriamiento del aceite para la cristalización de la cera seguido de una etapa de filtración. En los últimos años, ha sido estudiado en el Brasil, la cera de la caña de azúcar como un producto alternativo a las ceras de carnauba y candelilla cuya producción disminuye año tras año (105). En la Tabla IX son presentadas la composición y las propiedades físico-químicas de algunas ceras comerciales.

TABLA IX | Composición y propiedades de algunas ceras comerciales

Compuestos	Cera de Abeja	Lanolina	Carnauba	Candelilla	Ouricuri	Jojoba
Esteres de cera	70–80 ^a		84–85	28–29		~100
Ácidos	12–15		3–4	7–9		–
Alcoholes	–		2–3	12–14 ^b		–
Hidrocarburos	10–15		2–3	50–51		–
Propiedades						
Punto de fusión (°C)	62–65	32–42	78–85	67–69	82–84	~7
Índice de acidez	17–36	7–15	3–10	13–18	8–20	2
Índice de saponificación	90–149	100–110	79–95	35–87	70–100	92
Índice de esterres	64–84	85–100	–	–	75–85	–
Índice de yodo	7–16	15–30	7–14	14–27	6–8	82

^aPrincipalmente C₄₀–C₅₀; ^bIncluyendo esteroides.

Fuente: Gunstone y Padley, 1997 (106).

10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHRISTIE W W. *Lipids analysis*. Pergamon Press, New York, 1982, p.1.
- O'KEEFE S F. Nomenclature and classification of lipids. En: Akoh CC y Min D (Eds). *Food Lipids*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002. Cap. 1.
- KRITCHEVSKY D. Fats and oils and human nutrition. En: Akoh CC y Min D (Eds). *Food Lipids*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002. Cap. 1. p. 543-558.
- GURR M I, HARWOOD J L, FRAYN K N. Lipid biochemistry: an introduction. *Blackwell Science*, Oxford, 2002, 5 ed., 320 p.
- CICHON R M. Lipids in human nutrition. En: Sirorski Z, Kolakowska A. *Chemical and functional properties of food lipids*, 200RC Press, 2003.

6. KABARA J J. Fats are good for you and other secrets: how saturated fat and cholesterol actually benefit the body. *Berkeley, North Atlantic Books*, 242 p. 2008.
7. GUNSTONE F D. Food application of lipids. In: Akoh CC y Min D (Eds). *Food Lipids*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002. Cap. 24, p. 729-750.
8. O'BRIEN R D. Fats and oils formulating and processing for applications. CRC Press, 2nd Ed. New York, Cap. 5, p. 291-304, 2004.
9. STRAUFFER Clyde. Fats and Oils in Bakery. En: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products - v. 1. Edible Oil and Fat*. Six volume set. Hardcover: 2005
10. MEHER L C, VIDYA SAGAR D, NAIK S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10: 248–268, 2006.
11. AKOH C C, CHANG S W, LEE G C, SHAW J F. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. *J. Agric. Food Chem.* 55: 8995–9005, 2007.
12. MARCHETTI J M, MIGUEL V U, ERRAZU A, F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy*, 11: 1300-1311, 2007.
13. BLOOR W R. Outline of a classification of the lipids. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 17, 138-140, 1920.
14. KATES M. Techniques of lipidology: isolation, analysis and identification of lipids. *Elsevier*, New York, 1986, p.1.
15. SHAHIDI F, WANASUNDARA P K J P D. Extraction and analysis of lipids. En: Akoh CC y Min D (Eds). *Food Lipids*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002. Cap. 5, p. 133-168.
16. SCRIMGEOUR C. Chemistry of fatty acids, En: Shahidi, F. (Ed.) *Bailey's Industrial and fat products*. 6 ed. John Wiley & Sons, Cap. 1 p. 1-41, 2005.
17. NICHOLS D S, SANDERSON K. The nomenclature, structure, and properties of food lipids. En: Sirorski ZE y Kolakowska A. *Chemical and functional properties of food lipids*. CRC Press, Boca Raton, 2003, Cap. 3 p.29-60.
18. GUNSTONE F D, NORRIS F A. *Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology*. Oxford: Pergamon Press, 1983. p.1-14.
19. GUNSTONE F D. Fatty acid and lipid chemistry, Londres, Blackie Academic p. 1-86, 1996.
20. BOCKISH M. Composition, structure, physical data, and chemical reactions of fats and oils, their derivatives, and their associates. In M. Bockish (Ed.), *Fats and oils handbook* (pp. 53–120). Illinois, USA: AOCS, 1998.
21. GUNSTONE FD. Oils and fats in the food industry. Wiley-Backwell, Chichester, 2008, Cap. 1, p. 1-10.
22. IUPAC. Nomenclature of organic chemistry, sections A, B, C, D, E, F, and H. Pergamon Press, London, 1979, p.182.
23. HOLMAN R T. Nutritional and metabolic interrelationships between fatty acids. *Fed. Proc.* 23:1062-1067, 1964.

24. NAWAR W. Lipids. En: O.R. Fennema, Editor, *Food chemistry* (3rd ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1996, pp. 225–319.
25. WATKINS S M, GERMAN J B. Docosahexaenoic acid accumulates in cardiolipin and enhances HT-29 cell oxidant production. *Journal of Lipid Research*. 39 (1998), p. 1583-1588
26. STANLEY J C. Confusion over different types of *n*-3 polyunsaturated fatty acids. *Lipid Technology* 21, No. 1 17, 2009.
27. SHAHIDI F, MIRALIAKBARI H. Omega-3 (*n*-3) fatty acids in health and disease: Part 1-cardiovascular disease and cancer, *Journal of Medicinal Food* 7 (2004), pp. 387–401.
28. LIST G R. Decreasing *trans* and saturated fatty acid content in food oils. *Food Technology*, 58, 23-31, 2004.
29. ACKMAN R G, HOOPER S N, HOOPER D L. Linolenic acid artifacts from the deodorization of oils. *JAOC* 51:42-49, 1974.
30. BHATTACHARYA A, BANU J, RAHAMAN M, CAUSEY J, FERNANDES G. Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease. *Journal Nutritional Biochemistry*. v. 17, p. 789-810, 2006.
31. FREITAS L, BUENO T, PEREZ V H, CASTRO H F. Monoglicéridios: produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova*, v.31, n.6, p.1514-1521. 2008.
32. SWERN D. (Ed) - *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. v. 1 John Wiley & Sons. 1979, Chapter 1. Structure and composition of fats and oils.
33. FIRESTONE D. Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes. *AOCS Press*, 1999, p. 56 – 101.
34. DORSA R. Desodorización. En: Block, J. Barrera-Arellano, D. *Temas Selectos en Aceites y Grasas*. v. 1 – Procesamiento. Editora: Blucher, São Paulo, Brasil. 2009, p. 235.
35. DOBARGANES C, MARQUEZ-RUIZ G, VELASCO J. Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology* 102 (8-9) 521-28, 2000.
36. O'BRIEN R D. *Fats and oils processing*. CRC Press, 2nd Ed. New York, Cap. 2, p. 57-174, 2004.
37. GUNSTONE F. D. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. Review. *Journal of the Science of Food and Agricultura*, 79:1535-1549, 1999.
38. DEVI P, ZHANG H, DAMSTRUP M, GUO Z, ZHANG L, LUE B, XU X. Enzymatic synthesis of designer lipids. *OCL*, 15:189-195, 2008.
39. BORNSCHEUER UT. Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols. *Enzyme and microbial technology*, 17:578-586, 1995.
40. LEE K T, FOGLIA T A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, 77, 1027.
41. OSBORN H T, AKOH C C. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, v. 3, n.1, p. 93-103, 2002.
42. DÍAZ GAMBOA O W, GIOIELLI L A. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 122-129, 2003.
43. FELTES M M C, PITOL L O, CORREIA J F G, GRIMALDI R, BLOCK J M, NINOW J L. Incorporation of medium chain fatty acids into fish oil triglycerides by chemical and enzymatic interesterification. *Grasas y Aceites* 60(2): 168-176, 2009.

44. XU X, SKANDS A, JONSSON G, ADLER-NISSEN J. (*Biotechnol. Lett.*) 2000, *22*, 1667.
45. BEERS A E W. Lows *trans* hydrogenation of edible oils. *Lipid Technology*, 19 (3): 56-58, 2007.
46. HALLIWELL B, MURCIA M A, CHIRICO S, ARUOMA O I. Free radicals and antioxidants in food and *in vivo*: What they do and how they work. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 35: 7-20, 1995.
47. BERGER K G, HAMILTON R J. En: *Developments in Oils and Fats*; Hamilton, R. J., ed.; Chapman & Hall: London, 1995, cap. 7.
48. GUPTA M K. Oil quality improvement through processing. En: O'BRIEN, R.D.; FARR, W.E.; WAN, P.J. (Eds.) *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2. ed. Champaign:AOCS press, 2000.
49. GUNSTONE F D. Chemical properties. En: GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J.L. PADLEY, F.B. (Ed): *The lipid handbook*. London, Chapman e Haal, cap.10 p.566-571, 1994.
50. ROVELLINI P, CARTESEI N, FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. Nota 1. La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse. v. 74, n.5, p.181-189, 1997.
51. ZAMBIAZI R C. *Oxidation reactions of vegetable oils and fats*. Boletim SBCTA, 33 (1), pg 1-7, 1999.
52. GUPTA M K. Processos para mejorar la calidad del aceite de soja. En: Libro 10° Aniversario A & G: Recopilación de Artículos Técnicos. Tomo I. Ediciones 1 a 41, 1990-2000. Argentina: *Asociación Argentina de Grasas y Aceites*, 2001. p.747.
53. FARMER E H, BLOOMFIELD G F, SUNDARALINGAM A, SUTTON D A. The course and mechanism of autoxidation reaction in olefinic and polyfinic substances, including rubber. *Transactions of the Faraday Society*, v. 38, p.348-356, 1942.
54. SCHAICH K M. Lipid oxidation: Theoretical Aspects. En: SHAHIDI F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*. 6.ed., v.1. EUA: Wiley-Interscience, 2005.
55. JADHAV S J, NIMBALKAR S S, KULKARNI A D, MADHAVI D L, RAJALAKSHMI D, NARASIMHAN S. En *Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives*; Madhavi D. L., Deshpande S. S., Salunkhe D. K., eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1996, p. 5.
56. AHMAD M U. A phospholipids primer. *Inform*, 20:793-800, 2009.
57. MEYER L. Lecithin – Properties and application. Lucas Meyer Company, ed., Lecithin—Properties and Applications, Hamburg, 1973.
58. SZUHAIJ B F. *Lecithins*. Sources, Manufacture & Uses. *The American Oil Chemists Society*, Champaign, 1989.
59. ERICKSON D R. (Ed) - *Practical Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*. Asa & AOCS. 1995. Capítulo 10. Erickson, D.R. – Degumming and Lecithin Production and Utilization. P174-183.
60. FERNANDES P, CABRAL J M S. Phytosterols: applications and recovery methods. *Bioresource Technology* 98, 2335-2350, 2007.

61. PIRONEN V, LINDSAY D G, MIETTINEN T A, TOIVO J Y, LAMPI A M. Plant sterols: biological function and their importance to human nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80:939-966, 2000.
62. KRITCHEVSKY D Y, CHEN S C. Phytosterols health benefits and potential concerns: a review. *Nutrition Research* 25, 413-428, 2005.
63. OSTLUND JR RE, MC GILL JB, ZENG C-M. Gastrointestinal absorption and plasma kinetics of soy δ -5-phytosterols and phytostanols in humans. *Am J Physiol Endocrinol Metab* 282:E 911-6, 2002.
64. QUILEZ J, GARCIA-LORDA P, SALAS-SALVADO J. Potencial uses and benefits of phytosterols in diet: present situation and future directions. *Clin. Nutr.* 22: 343-351, 2003.
65. BERGER A, JONES P J H, ABUMWEIS S S. Plants sterols: factors affecting their efficacy and safety as functional food ingredients. *Lipids Health Dis.* 3:5-23, 2004.
66. PLAT J, MENSINK R P. Plant stanol and sterols esters in the control of blood cholesterol levels: mechanism and safety aspects. *Am. J. Cardiol.* 96(Suppl.): 15D-22D, 2005. IN: Fernandes.
67. TRAUTWEIN E A, DUCHATEAU G S M J E, LIN Y G, MELNIKOV S M, MOLHUIZEN H O F, NTANIOS F Y. Proposed mechanisms of cholesterol-lowering action of plant sterols. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 105(2003), p. 171-185.
68. KATAN M B, GRUNDY S M, JONES P. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels. *Mayo Clinic Proceedings*, 78:965-78, 2003.
69. WOYENGO T A., Ramprasath VR & Jone PJH *Eur. J. Clin. Nutr.* 63: 813-820, 2009.
70. ENGEL R, SCHUBERT H. Formulation of Phytosterols in Emulsions for Increased Dose Response in Functional Foods. *Innovative Food Science and Emerging Technologies.* 2, 233-237, 2005.
71. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Brasil. Resolução – RDC nº 2. 7 de janeiro de 2002.
72. HENSLEY K, BENAKSAS E J, BOLL I R, COMP P, GRAMMAS P, HAMDHEYDARI L, MOU S, PYE Q N, STODDARD M F, WALLIS G, WILLIAMSON K S, WEST M, WECHTER, W J, FLOYD R A. New perspectives on vitamin E: γ -tocopherol and carboxyethylhydroxychroman metabolites in biology and medicine. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 36, p.1-15, 2004.
73. JOHNSON A; PETERSON M. Componentes específicos de los aceites vegetales: tocoferoles. En: Libro 10° Aniversario A & G: Recopilación de Artículos Técnicos. Tomo II. Ediciones 1 a 41, 1990-2000. Argentina: Asociación Argentina de Grasas y Aceites, 2001. p.733.
74. AZZI A, STOCKER A. Vitamin E: non-antioxidant roles. *Progress in Lipid Research.* v.30, p.231-255, 2000.
75. GUNSTONE FD. Vegetable oils. In: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oils.* 6.ed. v.1. EUA: Wiley-Interscience, 2005.
76. KAMAL-ELDIN A. Minor components of fats and oils. En: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products.* 6.ed., v.3. EUA: Wiley-Interscience, 2005.

77. WANASUNDARA P K J P D, SHAHIDI F. Antioxidants: Science, technology and applications. En: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*. 6.ed., v.1. EUA: Wiley-Interscience, 2005.
78. REZK B M, HAENEN G R M, VIJGH W J F. van der, BAST, A. The extraordinary antioxidant activity of vitamin E phosphate. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.1683, p.16-21, 2004.
79. ABIDI S L. Tocol-derived minor constituents in selected plant seed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v. 80, n. 4, p.327-333, 2003.
80. YOSHIDA Y, NIKI E, NOGUCHI N. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. *Chemistry and Physics of Lipids*. v.123, p.63-75, 2003.
81. SÁNCHEZ-PÉREZ A, DELGADO-ZAMARREÑO M M, BUSTAMANTE-RANGEL M, HERNÁNDEZ-MÉNDEZ J. Automated analysis of vitamin E isomers in vegetable oils by continuous membrane extraction and liquid chromatography-electrochemical detection. *Journal of Chromatography*. v. 881, p.229-241, 2000.
82. POKORNÝ J, PARKANYIOVÁ J. Lipids with antioxidant properties. En: AKOH, C.C.; LAI, O-M. *Healthful Lipids*. Champaign: AOCS Press, 2005.
83. KAMAL-ELDIN A, ROGER ANDERSSON A. Multivariate Study of the Correlation Between Tocopherol Content and Fatty Acid Composition in Vegetable Oils. *JAACS* 74:4, 1997, 375-380.
84. WAN P J. Properties of fats and oils. En: O'BRIEN, R. D.; FARR, W. C.; WAN, P. J. *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2 ed. Champaign: AOCS Press, 2000. cap. 2, p. 20-48.
85. KAMAL-ELDIN A, APPELQVIST L A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, Champaign, v. 31, n. 7, p. 671-701, 1996.
86. ZINGG J M. Vitamin E: an overview of major research directions. *Molecular Aspects of Medicine*, Amsterdam, v. 28, n. 5-6, p. 400-422, Oct.-Dec. 2007.
87. ISNARDY B, WAGNER K, ELMADFA I. Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p.7775-7780, 2003.
88. HUANG S W, FRANKEL E N, GERMAN J B. Antioxidant activity of α - and γ -tocopherols in bulk oils and in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 42, p.2108-2114, 1994.
89. CARVALHO S M, OGLIARI P J, BARRERA-ARELLANO D, BLOCK J M. Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. *Braz. J. Food Technol.*, v. 11, n. 2, p. 134-143, abr./jun. 2008.
90. HUANG S W, FRANKEL E N, GERMAN J B. Effects of individual tocopherols and tocopherol mixtures on the oxidative stability of corn oil triglycerides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 43:2345-2350, 1995.
91. NOGALA-KALUCKA M, KORCZAK J, DRATWIA M, LAMPART-SZCZAPA E, SIGER A, BUCHOWSKI M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. *Food Chemistry*, v. 93, p.227-235, 2005.

92. LAMBELET P, SAUCY F, LÖLIGER J. Mecanismos de acción de los antioxidants. In: *Libro 10º Aniversario A & G: Recopilación de Artículos Técnicos*. Tomo II. Ediciones 1 a 41, 1990-2000. Argentina: Asociación Argentina de Grasas y Aceites, 2001. p.733.
93. WHITE P J. Flavor quality of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. *Introduction to fats and oils technology*. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.
94. PAGANI M A, BALTANAS M A. Production of natural antioxidants from vegetable oil deodorizer distillates: effect of catalytic hydrogenation. *Bioresouce Technology* 101: 1369-1376, 2010.
95. HAMMOND E G, JOHNSON L A, SU C, WANG T, WHITE P J. Soybean Oil. En: SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oils*. 6.ed. v.2. EUA: Wiley-interscience, 2005.
96. COUPLAND K, NICHOLS J A. Lipids: their use in personal care products. In: GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. *Lipid Technologies and Applications*. New York: Marcel Dekker, 1997. Chap. 26, p.695-709.
97. MUÑOZ D H. Las ceras – Introducción y aplicaciones; Ceras Naturales, vegetales y animales; Ceras como aditivos en productos alimenticios; El uso de las ceras en el recubrimiento de quesos. 2005. Disponível em: <http://iberceras.com/paginas_english/publications.htm>. Acesso em: 20 abr 2009.
98. PARISH E J, LI S, BELL A D. Chemistry of waxes and sterols. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. 3rd Ed. New York: CRC Press, 2007. Cap. 4, pp. 99-121. Disponível em: <http://www.foodnetbase.com/books/6323/46632_C004.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2009.
99. MORRISON III W H, HOLSER R, AKIN D E. Cuticular wax from flax processing waste with hexane and super critical carbon dioxide extractions. *Industrial Crops and Products*, v. 24, n. 2, p. 119-122, 2006.
100. CHRISTIE W W. Waxes: Structure, Composition, Occurrence and Analysis. Dundee: Scottish Crop Research Institute, 2008. Disponível em:<<http://www.lipidlibrary.co.uk/Lipids/waxes/file.pdf>>. Acesso em: 20 abril 2009. Atualizado em 7 mar 2008.
101. NEGRI G, MARCUCCI M C, SALATINO A, SALATINO M L F. Comb and propolis waxes from Brazil (States of São Paulo and Paraná). *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.11, n.5, p.453-457, 2000.
102. WARTH A H. *Chemistry and Technology of Waxes*. New York, Reinhold, 1947.
103. GUNSTONE F D, HARWOOD J L, PADLEY F B. *The lipid handbook*. 1 ed. Chapman and Hall, New York, 1986, 571p.
104. ADAMENAS J. O negócio é fazer cera. *Química e Derivados*, p. 24-29, 1982.
105. GANDRA K M. Obtenção e caracterização de cana-de-açúcar e suas frações. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 168p., 2006.
106. GUNSTONE F D. Major sources of lipids. En: GUNSTONE F D, PADLEY F B. (eds). *Lipid technologies and applications*. New York: Marcel Dekker, 1997. p.19-50.