

ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA AUTOOXIDACIÓN DEL ACEITE REFINADO DE SOYA EN PRESENCIA DE UN EXTRACTO DE PONSIGUÉ (*Ziziphus mauritiana*)

Petra Beatriz Navas H. y Armando Carrasquero-Durán

RESUMEN

Se estudió la actividad antioxidante de un extracto de frutos de *Ziziphus Mauritiana* en el aceite refinado de soya, empleando el método del oxígeno activo a las temperaturas de 323, 348 y 370°K. Los resultados mostraron actividad antioxidante a todas las temperaturas probadas, posiblemente debido a la presencia de compuestos bioactivos tales como biofenoles, flavonoides y taninos en los frutos. Se estudió la cinética de la reacción de auto-oxidación por el método de Van't Hoff obteniéndose órdenes de reacción de -0,74 y -0,79 a 323 y 348°K. A la mayor temperatura el orden fue de 1,22 indicando un cambio en el mecanismo de la reacción. La evaluación de las funciones termodinámicas de la oxidación del aceite de soya evidenció que la presencia del extracto vegetal incrementa los valores de la energía y entalpía de activación, con valores de energía libre de Gibbs positivos e independientes de la presencia del extracto.

niéndose órdenes de reacción de -0,74 y -0,79 a 323 y 348°K. A la mayor temperatura el orden fue de 1,22 indicando un cambio en el mecanismo de la reacción. La evaluación de las funciones termodinámicas de la oxidación del aceite de soya evidenció que la presencia del extracto vegetal incrementa los valores de la energía y entalpía de activación, con valores de energía libre de Gibbs positivos e independientes de la presencia del extracto.

Introducción

El género *Ziziphus* pertenece a la familia Rhamnaceae e incluye alrededor de 100 especies distribuidas en las regiones tropicales y subtropicales. Algunas especies, tales como *Ziziphus Mauritiana* Lam., conocida en Venezuela como 'ponsigué', pueden encontrarse en todos los continentes y producen frutos nutritivos que se consumen principalmente frescos.

En algunos países estos frutos son utilizados en el tratamiento de heridas cortantes, ulceraciones, enfermedades pulmonares, fiebres o disentería (Rahman, 2012). Se considera que estas propiedades medicinales se deben a la actividad antioxidante que exhiben agentes fitoquímicos como polifenoles y taninos presentes en estas especies. Abalaka *et al.* (2011) comprobaron que extractos de hojas del árbol de ponsigué son ca-

paces de desactivar a las especies reactivas de oxígeno y a otros radicales libres.

Las propiedades anticancerígenas de extractos de frutos de ponsigué en etanol y n-hexano fueron evaluadas por Kalidoss y Krishnamoorthy (2011) empleando ratas de laboratorio expuestas a dos sustancias cancerígenas (p-dimetilaminoazobenzato y fenobarbital). Los resultados indicaron que los extractos vegetales exhibían efectos hepatoprotectores debido a su capacidad para neutralizar especies reactivas como el anión superóxido, los radicales hidroxilos y el peróxido de hidrógeno, que son los responsables de los daños en el hígado durante la carcinogénesis (Dahiru y Obidoa, 2008). En otro trabajo semejante, Dahiru *et al.* (2005) indican que el efecto protector es debido a que sus propiedades antioxidantes inhiben la peroxidación de los lípidos, la

cual es una fase importante en el proceso de deterioro celular.

Aplicando diversas técnicas *in vitro*, Bhuiyan *et al.* (2009) estudiaron la capacidad antirradical de dos variedades de frutos de *Ziziphus Mauritiana*, encontrando que sus extractos etanólicos exhibían potentes actividades antioxidantes frente al radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo, las cuales fueron relacionadas con la presencia de biofenoles tales como el ácido hidroxibenzoico, vainillina, ácidos para- y orto-cumárico, y quercetina, además de otros flavonoides y tocoferoles.

Dadas estas propiedades antioxidantes, el propósito del presente trabajo fue evaluar la capacidad de un extracto de frutos de ponsigué para inhibir la oxidación acelerada del aceite refinado de soya. Asimismo, se estudió la reacción aplicando modelos cinéticos y termodinámicos con el fin de

caracterizar el proceso de inhibición de la peroxidación lipídica desde el punto de vista de las relaciones energéticas involucradas.

Materiales y Métodos

Se emplearon frutos de ponsigué (*Ziziphus mauritiana*) frescos y en buen estado, adquiridos en el mercado local. Una masa de 50g de frutos fue macerada en éter dietílico y almacenada en frascos de color ámbar durante una semana. Posteriormente el sobrenadante fue filtrado en papel Whatman N° 1 y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta sequedad. Inmediatamente después el residuo fue disuelto en éter dietílico y se llevó a un volumen de 25ml en un matraz aforado. En los experimentos de oxidación acelerada se utilizó aceite refinado de soya sin la adición de algún tipo de antioxidante.

PALABRAS CLAVE / Aceite de Soya / Antioxidante / Cinética / Energía de Activación / Ponsigué /

Recibido: 01/05/2012. Modificado: 17/08/2012. Aceptado: 20/08/2012.

Petra Beatriz Navas H. Ingeniera Agrícola, Universidad Central de Venezuela (UCV). Doctora en Química, Universidad de Castilla-La Mancha, España.

Profesora, Facultad de Agronomía, UCV, Venezuela.
Armando Carrasquero-Durán. Doctor en Química, Universidad de Castilla-La Mancha,

España. Profesor, Universidad Pedagógica Experimental Libertador (UPEL), Venezuela. Dirección: Departamento de Química, Universidad Pedagógica

Experimental Libertador. Apartado 1017. Las Acacias, Maracay, Estado Aragua, Venezuela. e-mail: acarrasquero@gmail.com

KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF REFINED SOYBEAN OIL AUTOOXIDATION IN THE PRESENCE OF A PONSIGUÉ EXTRACT (*Ziziphus mauritiana*)

Petra Beatriz Navas H. and Armando Carrasquero-Durán

SUMMARY

The antioxidant activity of a *Ziziphus mauritiana* extract was studied in refined soybean oil using the active oxygen method at 323, 348 and 370°K. Results indicated antioxidant activity at all temperatures tested, possibly due to the presence of bioactive compounds such as biophenols, flavonoids and tannins. The reaction kinetics was also studied by the Van't Hoff method. The reaction orders obtained were -0.74 and -0.79 at 323 and

348°K respectively; while at the highest temperature the order was 1.22, suggesting a different reaction mechanism. The evaluation of the thermodynamic functions of the oxidation reaction of soybean oil showed that the presence of the vegetable extract increased the values of activation energy and enthalpy, with negative values for the Gibbs free energy, which was independent of the presence of the extract.

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA AUTOOXIDAÇÃO DO ÓLEO REFINADO DE SOJA NA PRESENÇA DE UM EXTRATO DE JIJUBE (*Ziziphus mauritiana*)

Petra Beatriz Navas H. e Armando Carrasquero-Durán

RESUMO

Estudou-se a atividade antioxidante de um extrato de frutos de *Ziziphus Mauritiana* no óleo refinado de soja, empregando o método do oxigênio ativo às temperaturas de 323, 348 e 370°K. Os resultados mostraram atividade antioxidante a todas as temperaturas provadas, possivelmente devido à presença de compostos bioativos tais como biofenóis, flavonóides e taninos nos frutos. Estudou-se a cinética da reação de auto-oxidação pelo método de Van't Hoff obtendo-se ordens de re-

ação de -0,74 e -0,79 a 323 e 348°K. A la maior temperatura a ordem foi de 1,22 indicando uma mudança no mecanismo da reação. A avaliação das funções termodinâmicas da oxidação do óleo de soja evidenciou que a presença do extrato vegetal incrementa os valores da energia e entalpia de ativação, com valores de energia livre de Gibbs positivos e independentes da presença do extrato.

Para la determinación de los ácidos grasos en el aceite de soja se hizo la transesterificación básica según el método de Christie (1993). El perfil de ácidos grasos fue determinado por cromatografía de gases utilizando un equipo Agilent CG 4890 (Agilent Technologies Inc., EEUU) con un detector tipo FID a una temperatura de 300°C, acoplado a una computadora con el software para la integración de los picos cromatográficos. La columna utilizada fue una HP 5 (5% phenyl methylpolysiloxane) de 15m con un diámetro interno de 0,50mm y una película interna de 1,5µm. La temperatura del horno fue isotérmica a 180°C. Como gas de arrastre se utilizó N₂ a un flujo de 2ml·min⁻¹. La temperatura del inyector fue de 270°C. Se utilizaron estándares de esteres metílicos de los correspondientes ácidos grasos (Sigma, EEUU) para la identificación de los picos.

Experimentos de oxidación acelerada

Se empleó el método del oxígeno activo (MOA) según el procedimiento descrito por Bailey (1951), el cual consistió en colocar 50g del aceite de soja en un matraz Kjeldhal de 250ml que posteriormente se introdujo en un baño de glicerina a temperatura constante. Se introdujo hasta el fondo del aceite un tubo de vidrio de 0,5mm de diámetro conectado a una bomba de 0,5hp para hacer burbujear aire a un flujo constante de 50ml·min⁻¹. El aire impulsado por la bomba se hizo pasar primero por una torre lavadora rellena con dicromato de potasio al 10% y luego por una segunda torre rellena con ácido sulfúrico concentrado, para finalmente hacerse burbujear en el fondo del aceite.

Se adicionaron distintos volúmenes del extracto de ponsigué al aceite de soja,

mientras que el tratamiento control consistió en el mismo aceite vegetal sin la adición del extracto. A tiempos diferentes se extrajeron alícuotas de 2g de aceite para determinar el valor de peróxidos (AOCS, 1974). Los experimentos fueron hechos por triplicado y los promedios fueron comparados aplicando la prueba de la mínima diferencia significativa.

En los ensayos de oxidación acelerada se emplea un término denominado factor de protección (FP), que se obtiene por medio de la Ec. 1 y es un indicador del efecto de la adición del extracto sobre la estabilidad del aceite ante la oxidación en relación al tratamiento control.

$$FP = \frac{PI_{\text{Extracto}}}{PI_{\text{Control}}} \quad (1)$$

donde PI: periodo de inducción en presencia del extracto o en el control.

Determinación del orden de las reacciones de auto-oxidación empleando el método de las velocidades iniciales

Para calcular el orden de reacción en presencia del extracto de ponsigué se aplicó el método de Van't Hoff y la siguiente ley de velocidad (Swinbourne, 1985)

$$V_i = K [O_2]^x [RCOOH]^y [AO]^n \quad (2)$$

donde V_i es la velocidad inicial de la reacción, que se obtiene por medio del ajuste de las curvas cinéticas de oxidación a funciones polinómicas (F(x)) empleando el programa *Curve Expert* (Microsoft, 1994).

Una vez obtenida la ecuación que mejor se ajustó a los datos experimentales, la velocidad inicial correspondió al valor de la primera derivada de la función matemática a un tiempo igual al periodo de inducción. La constante de velocidad de esta reacción

viene representada por K y las concentraciones de oxígeno, ácidos grasos insaturados y antioxidantes están representadas por [O₂], [RCOO] y [AO] respectivamente. Los exponentes x, y, n representan los órdenes de reacción con respecto a cada uno de esos reactivos.

Si se asume que en las condiciones de oxidación acelerada se mantienen constantes tanto el flujo de aire como la concentración de ácidos grasos en el aceite, se puede proponer la siguiente pseudo constante de velocidad (Ec. 3):

$$K' = K [O_2]^x [RCOOH]^y \quad (3)$$

Al sustituir la constante aparente de velocidad K' en la Ec. 2, y aplicando las propiedades de los logaritmos se obtiene la Ec. 4, donde el término de la derecha representa el logaritmo de la primera derivada de la función F(x) al tiempo correspondiente al fin del periodo de inducción (t_{inducción}), se tiene que

$$\text{Log} \left(\frac{\partial(F(x))}{\partial t_{\text{inducción}}} \right) = \text{Log} K' + n \text{log} [AO] \quad (4)$$

En el caso del experimento llevado a cabo a 370°K, la velocidad inicial se obtuvo al primer segundo de oxidación previo el ajuste de las curvas cinéticas a la función matemática correspondiente.

Caracterización termodinámica de la reacción de auto-oxidación en presencia del extracto de ponsigüé

La energía de activación (Ea) de la reacción de auto-oxidación puede calcularse usando la Ec. 5, derivada de la teoría de las velocidades absolutas (Frost y Pearson, 1961).

$$\text{Log}(K') = \text{Log}(A) - \frac{Ea}{2,303R T} \quad (5)$$

donde A: factor de frecuencia, R: constante universal de los gases, y T: temperatura ter-

modinámica. Una vez determinado el valor de Ea, el cambio en la entalpía de activación (ΔH⁺) se obtuvo con la Ec. 6.

$$\Delta H^+ = Ea - RT \quad (6)$$

El cambio en la entropía de activación (ΔS⁺), que es una medida del aumento o disminución de los grados de libertad del sistema durante la formación del estado de transición o complejo activado, puede calcularse empleando la Ec.7, que es aplicable a las reacciones que ocurren en fase líquida (Laidler, 1965).

$$\text{Ln}(K') = \text{Ln} \left(\frac{RT}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^+}{R} + \frac{\Delta H^+}{RT} \quad (7)$$

donde N: número de Avogadro, y h: constante de Planck. Finalmente, la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG⁺) se obtuvo por medio de la Ec. 8.

$$\Delta G^+ = \Delta H^+ - T\Delta S^+ \quad (8)$$

Resultados y Discusión

Perfil de ácidos grasos del aceite refinado de soja

La composición de ácidos grasos del aceite refinado de soja es característica de este tipo de aceites (Tabla I), con el predominio del ácido linoleico (75,03%) que presenta dos insaturaciones en su estructura molecular. Asimismo, es importante señalar la presencia del ácido oleico (monoinsaturado) y del ácido linolénico con tres enlaces dobles en la cadena carbonada. En total, los ácidos insaturados representan más del 87% del total de ácidos grasos presentes en este aceite, haciéndolo susceptible a la formación de hidroperóxidos por medio de la adición de moléculas de O₂ a estos dobles enlaces.

Cinéticas de acumulación de peróxidos

Las cinéticas de oxidación (Figura 1) muestran que a 323 y 348°K el final del periodo de inducción del tratamiento control se produce a las 3h de

iniciada la oxidación acelerada del aceite vegetal, mientras que en los tratamientos donde estuvo presente el extracto de ponsigüé, los tiempos de inducción se alargaron ~2h.

Los valores calculados de FP muestran el efecto positivo de la adición del extracto de frutos de ponsigüé, tomando valores de 1,06; 1,10 y 1,16 a medida que se incrementaba la dosis del extracto. Este efecto de protección fue más evidente a la temperatura de 348°K, observándose periodos de inducción más largos en los tratamientos con respecto al control, con valores de FP de 1,56; 2,03 y 2,19. Esto puede estar relacionado con la presencia de compuestos biofe-

TABLA I
PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS
DEL ACEITE DE SOYA REFINADO

Ácidos grasos	Aceite de soja refinado (g/100g)
Mirístico	1,26 ±0,20
Palmítico	10,42 ±0,10
Oleico	8,91 ±0,12
Esteárico	0,46 ±0,05
Linoleico	75,03 ±0,25
Linolénico	3,92 ±0,25

nólicos, como los derivados del ácido benzoico, vainillina o los ácidos cumáricos, que exhiben propiedades antioxidantes y cuya presencia ha sido reportada por Memon *et al.* (2012) en los frutos de ponsigüé.

A 370°K se produjo una rápida acumulación de peróxidos en todos los tratamientos, por lo que no fue posible identificar los tiempos de inducción. Sin embargo, durante las 9h de

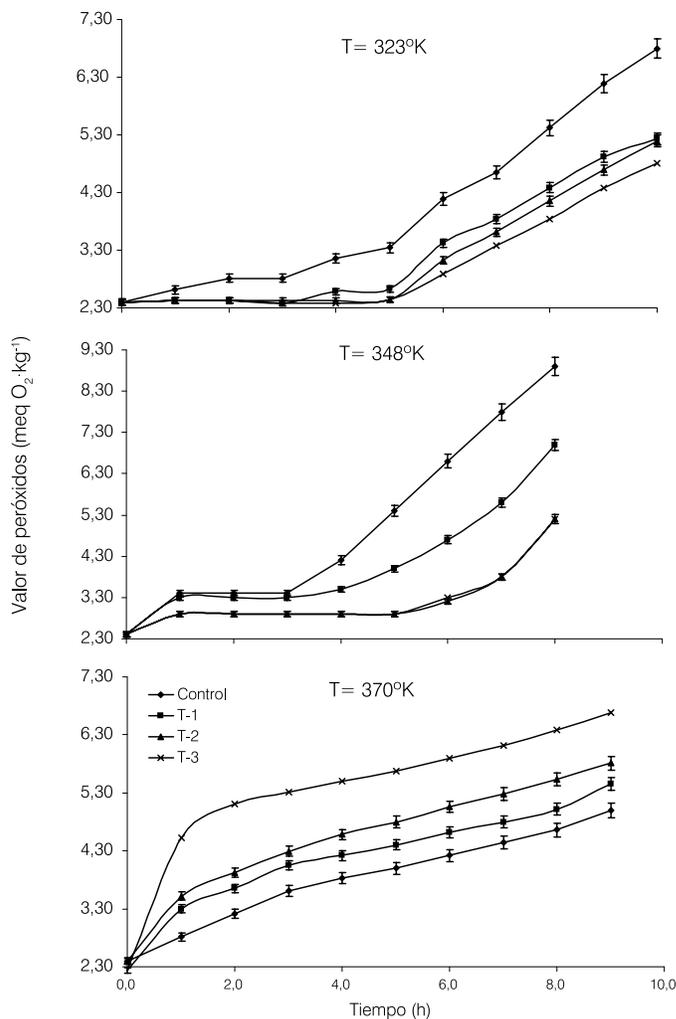


Figura 1. Cinéticas de acumulación de peróxidos en el aceite de soja.

TABLA II
VELOCIDAD INICIAL DE LAS REACCIONES
DE AUTOOXIDACIÓN

Tratamiento	Volumen de extracto (ml/100g aceite)	Velocidad inicial (meq O ₂ kg ⁻¹ ·h ⁻¹)		
		323°K	348°K	370°K
Control	0,0	0,25 e	0,97 c	2,43 b
T-1	0,5	0,14 f	0,48 d	0,93 c
T-2	1,0	0,08 g	0,29 e	2,59 b
T-3	2,0	0,05 h	0,16 f	5,03 a

Promedios con la misma letra no difieren significativamente (p<0,01).

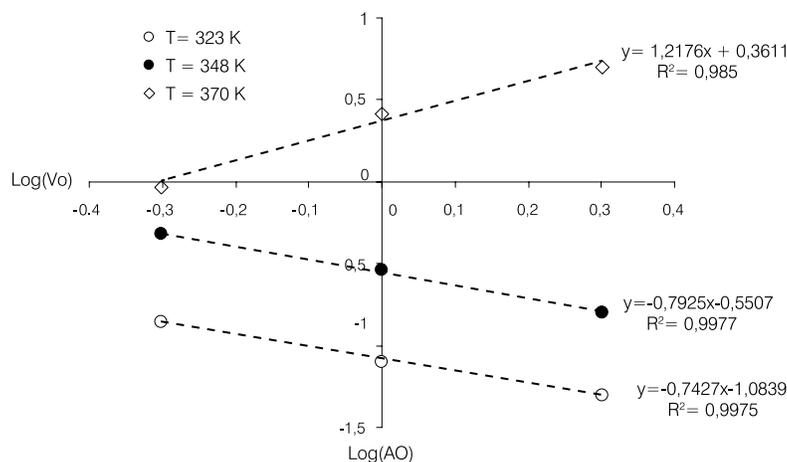


Figura 2. Determinación del orden de reacción con respecto al extracto aplicando el método de las velocidades iniciales.

oxidación acelerada, la concentración de peróxidos en presencia del extracto fue menor que en el tratamiento control, manifestando el efecto positivo del extracto vegetal en la estabilización del aceite de soja.

Los valores de Vi mostrados en la Tabla II evidencian el efecto de la temperatura sobre la rapidez en la cual se oxida el aceite de soja. Como era de esperarse, la oxidación se acelera al incrementar la temperatura, alcanzándose valores más elevados a 370°K, independientemente de la dosis de extracto empleada. Cabe señalar que la presencia del extracto hace que la velocidad de la reacción a

348°K se iguale en el tratamiento T-3 a la que se obtiene a 323°K con una dosis más baja del extracto.

Estos valores de velocidad inicial fueron utilizados para determinar gráficamente (Figura 2) los pseudo órdenes de reacción y las constantes aparentes de velocidad a partir de las pendientes y de las ordenadas en el origen (Griffiths y Thomas, 1971). Los resultados (Tabla III) mostraron que a las temperaturas de 323 y 348°K las cinéticas siguen órdenes de reacción similares con respecto a la concentración del extracto y, el signo negativo observado sugiere un mecanismo de reac-

TABLA III
ÓRDENES DE REACCIÓN Y PSEUDO CONSTANTES
DE VELOCIDAD

T(°K)	Log(K')	Orden (n)	R ²
323	-1,084 ±0,009	-0,74 ±0,04	0,998
348	-0,055 ±0,004	-0,79 ±0,04	0,998
370	0,361 ±0,037	1,22 ±0,15	0,985

ción en el cual se manifiesta el efecto antioxidante de algún componente en el extracto de ponsigüé (Anjali y Patel, 2010).

Cuando la oxidación acelerada se llevó a cabo a 370°K, se determinó un orden con respecto a la concentración del extracto de signo positivo (n= 1,22 ±0,15), lo que sugiere un cambio en el mecanismo de la reacción, en el cual el extracto exhibiría efectos pro-oxidantes, un efecto semejante de la temperatura fue descrito por Carrasquero *et al.* (1998) al evaluar las propiedades antioxidantes de un extracto de semillas de frutos cítricos en la oxidación acelerada de una mezcla de aceites de girasol y soja.

En el caso del tratamiento control, al no estar presente el extracto de frutos de ponsigüé, la pseudo constante de velocidad se iguala a la velocidad inicial de la reacción y en todos los casos es de magnitud superior al de los aceites tratados con el extracto.

La Figura 3 muestra la dependencia lineal del logaritmo de la pseudo-constante de velocidad con respecto al inverso de la temperatura, lo cual permitió el cálculo de la energía de activación en la reacción de oxidación acelerada del aceite de soja. Los resultados (Tabla IV) muestran que la disolu-

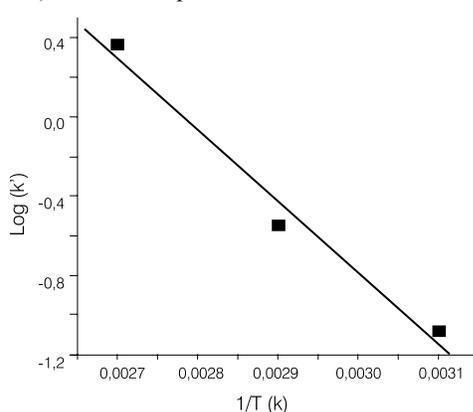


Figura 3. Determinación gráfica de la energía de activación en presencia del extracto de ponsigüé.

ción del extracto de frutos de ponsigüé en el aceite incrementa el valor de la Ea al pasar de 48,07kJ·mol⁻¹ en el control hasta 69,70kJ·mol⁻¹ en el aceite tratado.

Lo anterior sugiere que la presencia de componentes bioactivos (polifenoles, flavonoides, taninos) hace que la reacción de oxidación siga un mecanismo en el cual los radicales libres que se forman al calentar el aceite en presencia de O₂ sean neutralizados antes de que puedan adicionarse a los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados. Esto puede ocurrir debido a que los compuestos fenólicos presentan en sus estructuras moleculares anillos bencénicos que les permiten estabilizar por efectos resonantes un electrón no compartido y, en consecuencia, tienen mayor capacidad que los triglicéridos para estabilizar los radicales libres. Como resultado, disminuye el número de colisiones efectivas entre las especies reactivas de O₂ y las moléculas de los ácidos grasos insaturados, lo que se manifiesta en una menor oxidación del aceite de soja.

En todas las condiciones experimentales se observó que la formación de hidroperóxidos es una reacción endotérmica, lo que explica el mayor deterioro del aceite vegetal a la temperatura más elevada. La adición del extracto de frutos de ponsigüé también incrementó en más de 20kJ·mol⁻¹ el valor de ΔH⁺, por lo que el sistema debe absorber una mayor cantidad de calor para que se formen los hidroperóxidos, lo cual también contribuye a aumentar la estabilidad del aceite vegetal ante la oxidación.

Los valores negativos de ΔS⁺ indican una disminución en los grados de libertad del sistema una vez que se ha formado el estado activado o estado de transición. Esto sugiere que dicho estado se produce por

TABLA IV
 FUNCIONES TERMODINÁMICAS DE LA REACCIÓN
 DE AUTOOXIDACIÓN DEL ACEITE REFINADO DE SOJA
 EN PRESENCIA Y AUSENCIA DEL EXTRACTO DE FRUTOS
 DE *Ziziphus Mauritiana*

Condición	Ea (kJ·mol ⁻¹)	ΔH ⁺ (kJ·mol ⁻¹)	ΔS ⁺ (J·°K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG ⁺ (kJ·mol ⁻¹)
Control	48,07 ±0,57	45,21 ±1,02	-118,87 ±2,15	83,61 ±3,02
Extracto	69,70 ±0,72	67,00 ±0,95	-61,17 ±1,35	86,75 ±2,99

medio de la adición de moléculas de O₂ en los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados, con lo cual se alcanza un mayor orden en las moléculas disminuyendo por lo tanto la entropía.

Por otro lado, el signo positivo de ΔG⁺, muestra que la oxidación acelerada del aceite refinado de soja no es una reacción espontánea, por lo que se requiere suministrar la energía necesaria al sistema para que ella ocurra.

Con base en estos resultados se puede considerar desde un punto de vista termodinámico que el efecto antioxidante del extracto de ponsigüé se explica sobre la base del incremento en los requerimientos energéticos del sistema para alcanzar el estado de transición, ya que la presencia de una reacción paralela en la cual las especies de O₂ activo como por ejemplo el oxígeno singlete, reaccionarían preferentemente con los biofe-

noles aportados por el extracto vegetal, reduciendo la velocidad de producción de peróxidos e hidroperóxidos en el aceite refinado y, en consecuencia, se incrementa la estabilidad, alargándose los periodos de inducción.

La Figura 4 representa el efecto de la adición del extracto de frutos de ponsigüé sobre las relaciones energéticas durante la oxidación del aceite de soja, observándose que en ausencia del extracto es menor la barrera energética que hay que superar para alcanzar el estado de transición entre reactivos y productos. Cuando se añade el extracto vegetal, se produce una reacción adicional entre la molécula excitada de O₂ y algún componente del extracto, representado en este caso por la molécula de quercetina, sobre la cual se formaría un radical libre que posteriormente es estabilizado energéticamente por medio de la deslocalización del electrón no compartido entre los enlaces

alternos de los anillos bencénicos.

Esto produce un consumo inicial de energía que se suma a la energía necesaria para que las moléculas restantes de O₂ puedan alcanzar el estado de transición, de allí que la barrera energética

en este segundo caso sea superior, incrementándose por ello tanto la energía como la entalpía de activación, lo que explica el efecto antioxidante desde el punto de vista de los flujos de energía dentro del sistema. El cambio negativo en la entropía de activación es consistente con el estado de transición propuesto en el cual se forma un peróxido sobre el doble enlace del ácido graso insaturado.

Conclusiones

El extracto de frutos de ponsigüé exhibe propiedades antioxidantes que contribuyen a disminuir el deterioro del aceite de soja sometido a una oxidación acelerada, por lo que pudiera emplearse como una alternativa a los antioxidantes sintéticos utilizados en la industria aceitera.

El efecto antioxidante se manifestó desde el punto de vista cinético en la disminución de la velocidad inicial de la reacción de oxidación, produciéndose periodos de inducción más largos. Asimismo, el estudio termodinámico reveló que la presencia del extracto modifica las relaciones energéticas en el sistema con un aumento de los requerimientos energéticos para alcanzar el estado activado, que en este caso viene representado por la formación de un peróxido luego de la adición de una molécula de O₂ a los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados.

REFERENCIAS

Abalaka ME, Mann A, Adeyemo SO (2011) Studies on *in vitro* antioxidant and free radical scavenging potential and phytochemical screening of leaves of *Ziziphus Spinachristi* L. compared with ascorbic acid. *J. Med. Genet. Genom.* 3: 28-34.

Anjali VA, Patel HV (2010) Production of functional vinegar from Indian jujube (*Ziziphus Mauritiana*) and its antioxidant properties. *J. Food Tech.* 8: 143-149.

AOCS (1974) *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society* (3ª ed.). Champaign, IL, EEUU. Method Cd 8 53.

Bailey A (1951) *Industrial Oil and Fat Products*. 2ª ed. Interscience Nueva York, EEUU. 967 pp.

Bhuiyan MAR, Hoque ZM, Hossain SJ (2009) Free radical scavenging activities of *Ziziphus mauritiana*. *World J. Agric. Sci.* 5: 318-322.

Carrasquero A, Salazar M, Navas PB (1998) Antioxidant activity of grapefruit seed extract on vegetable oils. *J. Sci. Food. Agric.* 77: 463-467.

Christie WW (1993) Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Adv. Lip. Methodol.*: 69-111

Dahiru D, William ET, Nadro MS (2005) Protective effect of *Ziziphus Mauritiana* leaf extract on carbon tetrachloride-induced liver injury. *Afr. J. Biotechnol.* 4: 1177-1179.

Dahiru D, Obidoa O (2008) Evaluation of the antioxidant effects of *Ziziphus Mauritiana* leaf extracts against chronic ethanol induced hepatotoxicity in rat liver. *Afr. J. Trad. CAM.* 5: 39-45.

Frost AA, Pearson RG (1961) *Kinetics and Mechanism*. 2ª ed. Wiley. Nueva York, EEUU. 495 pp.

Griffiths PJF, Thomas DR (1971) *Calculations in Advanced Physical Chemistry*. Arnold. Londres, RU. 267 pp.

Kalidoss A, Krishnamoorthy P (2011) Antioxidant efficacy of endocarp with kernel of *Ziziphus Mauritiana* in p-dimethylaminoazobenzene induced hepatocarcinoma in *Rattus norvegicus*. *Ind. J. Nat. Prod. Res.* 2: 307-314.

Laidler KJ (1965) *Chemical Kinetics*. 2ª ed. McGraw-Hill. Nueva York, EEUU. 566 pp.

Memon AL, Memon N, Luthria DL, Pitufi AL, Bangher M (2012) Phenolic compounds and seed oil composition of *Ziziphus Mauritiana* L. fruits. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 62: 15-21.

Microsoft (1994) *Curve Expert Ver. 1.4 A Curve Fitting Program for Windows*. Microsoft Corporation. Seattle, WA, EEUU.

Rahman S (2012) Antioxidant, analgesic, cytotoxic and anti-diarrheal activities of ethanolic *Ziziphus Mauritiana* bark extract. *Orient Pharm. Exp. Med.* 12: 67-73.

Swinbourne ES (1985) *Analysis of Kinetic Data*. 1ª ed. Appleton-Century-Crofts. Nueva York, EEUU. 126 pp.

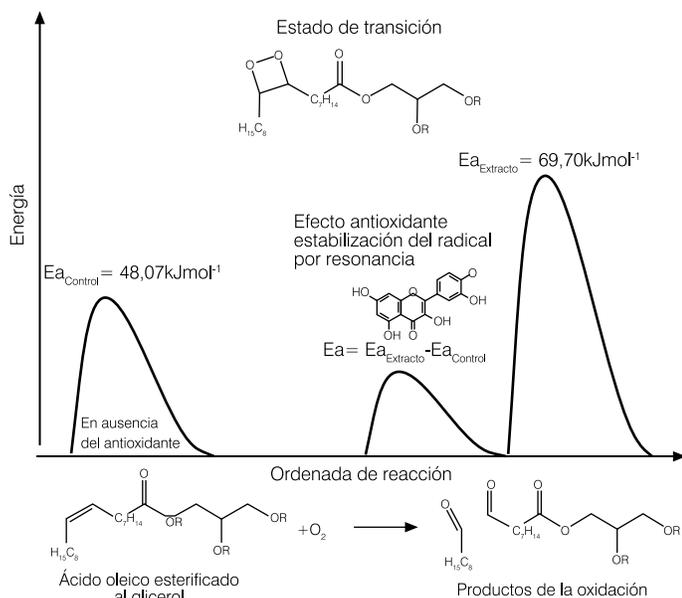


Figura 4. Relaciones energéticas durante la oxidación del aceite refinado de soja y efecto del extracto de *Ziziphus mauritiana*.