

Implementación de Métodos Analíticos para Evaluar la Calidad de Aceites de Freído Discontinuo

Resumen—

Se estudió el deterioro del aceite en un proceso de fritura profunda a altas temperaturas y largos períodos de reutilización, enfocándose en la oxidación de la Oleína de Palma y del Aceite de Girasol, a 180 y 195 °C, en un período de 60 horas por simulación. Se determinó viscosidad, porcentaje de Dienes Conjugados y valor de p-Anisidina, validando los datos obtenidos con ANOVA, indicando que la viscosidad y valor de p-Anisidina son métodos reproducibles y repetibles. El Aceite de Girasol por su alta inestabilidad oxidativa, presentó mayor presencia de espuma, polímeros, color y humo. De igual manera se comprobó que la temperatura aumenta la velocidad de oxidación del aceite. El valor de p-Anisidina indicó que la Oleína de Palma se deteriora a las 30 horas de uso a 180 °C y 24 horas a 195 °C. El Aceite de Girasol, deberá descartarse luego de 12 horas a ambas temperaturas.

I. D. Aguilar, D. C. Martínez, A. C. Villalobos

Departamento de Procesos y Ciencias Ambientales, Universidad Centroamericana

“José Simeón Cañas”, El Salvador

aartiga@uca.edu.sv

Índice de términos— aceite, fritura profunda, estabilidad oxidativa, calidad del aceite, valor de p-Anisidina, viscosidad, Dienes conjugados.

I. INTRODUCCIÓN

El proceso de fritura consiste en sumergir un alimento en una grasa caliente durante un tiempo necesario a una temperatura específica, para permitir que adquiera las características (sabor, apariencia, textura) del producto deseado [23]. Si la grasa utilizada es líquida a temperatura ambiente, se denomina aceite; si es sólida se denomina simplemente grasa [30].

Las condiciones a las que sea sometido el alimento durante este proceso, determinarán los cambios que el producto sufrirá a lo largo de la fritura. El alcance de esta investigación se basó en la caracterización del aceite de freído, antes, durante y después de someterse a diferentes cambios en las condiciones del proceso, y el efecto que éstos causan sobre la calidad del alimento. Se presenta a continuación el marco teórico de la investigación, seguido por la exposición del desarrollo experimental, discusión de resultados y conclusiones alcanzadas.

Durante la fritura, el aceite calentado es el medio por el cual ocurre una transferencia de calor. Las temperaturas altas propician la formación de una coraza o capa exterior crujiente en la superficie del alimento, evitando que el vapor de éste se desprenda rápidamente y facilitando la cocción en su interior. La superficie en contacto con el aceite, sufre un pardeamiento no enzimático que otorga el aspecto agradable que se requiere de un producto frito [29].

Según la forma de cocción, la fritura se clasifica como [11], [19]:
Superficial: comúnmente se usa una sartén o un recipiente plano metálico con un nivel bajo de aceite, el calor es

conducido de la superficie caliente del recipiente directamente al alimento.

Profunda: se utiliza una freidora o recipientes con nivel alto de aceite, la cocción es uniforme en todo el alimento ya que éste se encuentra completamente sumergido dentro del aceite.

Según la metodología de producción, la fritura puede ser:

- Continua: el proceso está automatizado y altamente controlado, lo cual permite trabajar con una incorporación continua de materia prima a freír y un aporte continuo de aceite fresco, con el fin de mantener constantes las condiciones. Éste tipo de fritura genera volúmenes grandes de producto final en un tiempo corto. La calidad del aceite debe controlarse en cada lote, para aceptar si puede continuarse usando en otro proceso, evitando la aparición de un flavor desagradable [19].

El aceite se renueva de manera rápida, por lo que su punto o valor de desecho es alcanzado en un periodo más largo, ya que el aceite fresco disminuye la deterioración del aceite anteriormente usado [29].

- Discontinua: el aceite es calentado directamente por acción de una resistencia eléctrica, en el interior de la tina de freído, que se encuentra controlada por acción de un termostato. Una proporción de 6:1 entre masa de aceite y producto es la más utilizada [19].

La producción del alimento frito se realiza en base a una demanda al consumo inmediato, la degradación del aceite es muy elevada en comparación con el proceso continuo, ya que no se renueva de manera constante, provocando la

presencia de un aceite cada vez más alterado que deberá ser reemplazado eventualmente [24].

La fritura profunda es el proceso más utilizado, normalmente conducido a temperaturas que varían de 140°C a 200°C [18], [13]. El alimento, el aceite utilizado y las condiciones del freído, que comprenden el tiempo de fritura y la temperatura del aceite, son los tres factores que toman un rol importante en el proceso [23].

A. Aceite Vegetal como medio de fritura

La mayoría de los aceites vegetales son líquidos a temperatura ambiente y están compuestos principalmente por triglicéridos, que a su vez están formados por una combinación de diferentes ácidos grasos, ya sean saturados, monoinsaturados y poliinsaturados [28].

Los ácidos grasos saturados son aquellos que no poseen enlaces dobles en la unión carbono-carbono, están compuestos únicamente por enlaces simples. Los ácidos grasos monoinsaturados tienen en su estructura un doble enlace y los poliinsaturados contienen más de un enlace doble en la cadena de carbono [12].

El aceite vegetal actúa como medio de fritura, siendo una de las variables principales que intervienen en el proceso. Éste presenta un deterioro de sus propiedades físicas y químicas, sin embargo, es más utilizado en comparación con las grasas y de él depende en gran medida, la calidad del proceso y del producto obtenido.

El nivel de insaturación o saturación de los ácidos grasos presentes en el aceite determinará su carácter de baja o alta estabilidad, ante la fritura a altas temperaturas. En general, un alto grado de insaturación lo vuelve más susceptible al deterioro oxidativo [31].

Un bajo nivel de insaturación puede ser perjudicial a la salud nutricional humana, sin embargo, es necesario para aumentar la estabilidad del aceite en el proceso de fritura, de forma que pueda ser reutilizado sin exceso. Es importante seleccionar un aceite que permita tener un balance adecuado entre ambos extremos.

Además de brindar estabilidad ante la oxidación, el aceite provee ciertas características a los alimentos, al consumirlos y después de su consumo [16]. Esto indica que su calidad influye de sobremanera en la aceptabilidad del alimento, ya que es absorbido por el producto durante el proceso.

Generalmente, al freír con aceites que ya fueron sometidos a cambios por la temperatura se obtiene mejor sabor en los alimentos, que si se friera con aceite fresco. Esto se debe a que los productos de oxidación se impregnan en la superficie del alimento, dando el típico sabor a fritura y mejorando el contacto entre la humedad del alimento y el aceite, aumentando así la transferencia de calor y masa [6].

B. Cambios en el alimento y en el medio de fritura

El proceso de fritura profunda consta de cuatro fases principales que afectan al alimento [19]:

1. Calentamiento inicial

El alimento a una temperatura inferior a la del aceite, es inmerso en éste. Su temperatura superficial empieza a aumentar por el calentamiento debido a la convección natural. Durante ésta fase, con breves segundos de duración, no ocurre la evaporación del vapor acuoso.

2. Ebullición superficial

La superficie del alimento alcanza la temperatura de ebullición del agua, la cual comienza a evaporarse en la zona límite entre éste y el aceite. Las burbujas que emanan modifican la convección natural. Durante ésta fase se comienza a formar la coraza en la superficie del alimento por la deshidratación en esa zona.

3. Período de velocidad decreciente

La temperatura del interior del alimento comienza a aumentar, lo que influye en su cocción, causando que el agua dentro del mismo se evapore generando una coraza más gruesa. El espesor de la coraza depende de su propia conductividad térmica, de la temperatura del aceite, el contenido de agua del alimento y la conductividad térmica al interior de éste. A mayor temperatura es también mayor el espesor de la coraza, generando un alimento más crujiente.

4. Punto final de burbuja

La evaporación del agua disminuye y termina, mientras la temperatura superficial aumenta, existiendo el riesgo que se quemara la superficie del alimento.

Para evitar una absorción alta de aceite, es importante que los alimentos escurran a temperatura ambiente luego del freído, ya

que se absorbe mayor cantidad cuando escurren en condiciones frías [13].

Dependiendo de la temperatura y duración de la fritura profunda con un aceite específico, su calentamiento generará un deterioro no reversible, que comprende una variedad de reacciones químicas complejas afectadas por la temperatura, interacción con el oxígeno del aire y la interacción con el alimento a ser freído [13]. Los cambios deben ser evaluados, ya que mientras ocurren, la calidad sensorial, nutricional y funcional del aceite disminuirá hasta un grado en que ya no puede ser utilizado para freír los alimentos y debe ser descartado. Las reacciones que se llevan a cabo y el deterioro del aceite son diferentes cuando éste solo se calienta o cuando se fríe un alimento [23]. Con el aumento de la temperatura se aceleran todos los procesos químicos y enzimáticos, que además son potenciados por residuos de frituras anteriores que actúan como catalizadores. Las principales alteraciones químicas presentadas son [1], [19]:

1. Oxidación

El oxígeno se encuentra presente en el aceite fresco, en el alimento que se introduce en la freidora y en el aire que hace contacto con la superficie del aceite. Al ser sometido a temperaturas de fritura, activa una serie de reacciones químicas que involucran la formación de radicales libres, hidroperóxidos, ácidos dienólicos y otros compuestos más complejos como polímeros e hidrocarburos. A éste proceso se le conoce como termooxidación, debido a que el efecto de la acción del oxígeno en el proceso (autooxidación), es acelerada por las altas temperaturas [7].

A una temperatura baja, el proceso de oxidación suele ser muy lento. Mientras que cuando se eleva la temperatura, la velocidad de oxidación es mayor, por lo tanto, es recomendado que la temperatura del aceite en el que se fríe no debe de ser más elevada que la necesaria para realizar el trabajo de cocción [29].

Los ácidos grasos insaturados son los más susceptibles a una oxidación comparados con los ácidos grasos saturados, y pueden ser protegidos del oxígeno por medio de antioxidantes, empaques opacos, refrigeración y gases inertes como el nitrógeno, dióxido de carbono, o vacío [29].

Los productos de oxidación se clasifican como no volátiles, entre los cuales se encuentran monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos oxidados y volátiles, entre los cuales se pueden mencionar hidrocarburos, cetonas, aldehídos y alcoholes.

2. Polimerización

Es otro de los cambios químicos que se observan en los aceites que sufren un calentamiento y consiste en la formación de compuestos químicos de gran tamaño y peso molecular, llamados polímeros, que tienden a aumentar la viscosidad favoreciendo la formación de espuma y un mayor arrastre de aceite en el producto frito [19].

Los polímeros forman en la superficie del aceite y en los lados de la freidora una capa muy adherente y difícil de eliminar, de consistencia plástica [19]. Comprenden el mayor grupo individual de compuestos en el aceite y su presencia es considerada como el mejor indicador de la degradación [29].

3. Hidrólisis

La reacción de hidrólisis ocurre en presencia del agua y la lipasa que es una enzima que tiene como función catalizar la ruptura de aceites, liberando moléculas de ácidos grasos y convirtiendo el triglicérido en un diglicérido, luego en un monoglicérido y finalmente en un glicerol [8], [26].

En el desarrollo de la hidrólisis también influye en gran medida la presencia de un surfactante, que puede provenir del alimento que se fríe, como es el caso de los metales, los cuales forman jabón al reaccionar con ácidos grasos libres del aceite. Una vez formado el jabón, se puede producir una solución de aceite y agua en la freidora y promover la hidrólisis [16].

Los cambios perceptibles en el aceite debido a su deterioro comprenden:

- Generación de color: cada aceite posee un color específico dependiendo de la semilla vegetal de donde se ha extraído, al ser utilizado durante la cocción de un alimento, tiende a oscurecerse. El cambio de color es un resultado de la difusión de pigmentos en el aceite durante el freído [23]. Residuos remanentes de comidas fritas previamente pueden colorearlo y oscurecerlo [4].
- Formación de espuma: a partir de cierto nivel de uso se comienza a formar espuma, cuando la superficie del aceite se recubre de una masa gruesa de burbujas que no se dispersan durante el freído, esto se debe a una polimerización del mismo que genera compuestos de gran densidad. Cuando un aceite alcanza cierto nivel de

formación de espuma deberá ser descartado ya que puede generar un peligro de incendio, además de indicar que presenta un nivel de deterioro [15], [22].

- Viscosidad y punto de humo: mientras el aceite se deteriora debido a la oxidación, su viscosidad tiende a aumentar por la formación de polímeros de alta densidad y gomas. La habilidad para transferir el calor disminuye a medida que la viscosidad aumenta, por lo tanto, la comida tenderá a ser muy grasosa [4]. El aumento en éste parámetro tiene una buena correlación con la deterioración [13].

El punto de humo se define como la temperatura a la que un lípido produce humo visible de forma constante, al momento que se calienta en presencia de aire. Disminuye por productos de oxidación como ácidos grasos de cadenas cortas, por lo tanto, los aceites comienzan a humear a temperaturas mucho más bajas de lo normal. Es por esto que se debe tener precaución, ya que se forma un aldehído volátil tóxico, llamado acroleína, el cual es liberado en forma de humo [13].

- Calidad: el aceite cambia desde un estado inicial presentando un color claro, hasta alcanzar el estado degradado donde comienza a observarse coloración oscura en el aceite y el alimento tiene una coloración heterogénea marrón. Finalmente se alcanza el punto de descarte cuando el alimento tiene una superficie oscura y dura, el producto no está cocido en su interior, es sensorialmente inaceptable y hay absorción excesiva de aceite. Se presenta coloración del aceite muy oscura, se perciben olores desagradables.

C. Aceites y Salud

En la actualidad hay un alto interés en consumo de aceites saturados en la dieta, debido a su implicación en el desarrollo de enfermedades crónicas, específicamente en la enfermedad coronaria, el cáncer, la diabetes y la hipertensión [10].

Por otra parte, cuando se utilizan aceites altamente degradados algunos alimentos tienden a oscurecerse demasiado, dando la apariencia de estar cocidos por completo, aunque aún estén crudos. Estos productos pueden causar daños a la salud debido a su cocción incompleta y la absorción de aceite deteriorado [28].

Desde el punto de vista nutricional existe una pérdida de compuestos nutritivos y los productos de degradación no volátiles son relevantes porque permanecen en los aceites, se retienen en la comida y subsecuentemente son ingeridos [10].

Los principales cambios nutricionales son [9], [14]:

- Pérdida de ácidos grasos poliinsaturados: son más sensibles y fáciles de oxidar, comparados con los ácidos grasos monoinsaturados y los saturados. A mayor periodo de fritura y mayor temperatura, mayor será su pérdida.
- Pérdida de vitaminas: las vitaminas son sensibles a la temperatura y se degradan fácilmente. La vitamina E se pierde en pequeña cantidad, la vitamina A en un 29%, y las vitaminas B y C en un 30%.

Productos de oxidación como radicales libres e hidroperóxidos a las temperaturas de freído no son considerados compuestos dañinos a la salud, por su naturaleza inestable. Pero los ácidos grasos oxidados, son difíciles de aislar e identificar de forma individual, su contenido combinado en el aceite es considerado dañino, por su posible absorción en el intestino y posterior participación en reacciones de oxidación que implican a las lipoproteínas y la membrana celular [5].

D. Control de calidad en el aceite de fritura

Los cambios y alteraciones sufridos por los aceites durante el proceso de fritura, pueden ser cuantificados por métodos analíticos midiendo sus propiedades físicas que los caracterizan. Estos parámetros dependen de componentes específicos que cambian a lo largo de la fritura, ya sea formándose o agotándose según su comportamiento dentro del proceso oxidativo del aceite. Los principales análisis para evaluar el deterioro de un aceite son:

- Índice de acidez: es utilizado como un indicador de la cantidad de ácidos grasos hidrolizados a partir de los triglicéridos [27], indicando la calidad y la existencia de algún nivel de deterioro en el aceite a causa del proceso de hidrólisis [29].
- Viscosidad: Se define como la resistencia de un líquido a fluir. Desde un punto de vista molecular, provee una medida indirecta de la fricción interna de las moléculas que constituyen el aceite [14].

Su aumento viene dado por la formación de compuestos de

alto peso molecular en el aceite durante el proceso de fritura. La comida frita en aceite con alto nivel de viscosidad tiende a absorber mayor cantidad del medio de fritura, provocando que resulte grasosa, aguada y menos apetecible [10]. El valor límite considerado para descartar un aceite es de 27 mPa·s medidos a 50°C [5].

- Dienes Conjugados: durante la oxidación se producen Dienes conjugados debido a la reacomodación de los dobles enlaces [24]. Estos compuestos muestran picos de absorción en longitudes de onda entre 230-235 nm, [21], los cuales se cuantifican y se expresan como porcentaje de Dienes Conjugados.

Este método se aplica para observar el seguimiento del deterioro oxidativo de los aceites, sin embargo, no provee información sobre los compuestos químicos presentes en él ni de su calidad [20].

- Valor de p-Anisidina: los hidroperóxidos en la oxidación son inestables y tienden a descomponerse para formar aldehídos y cetonas. El valor de p-Anisidina mide el contenido de aldehídos, principalmente 2-alquenoales y 2,4-dienales generados en dicha descomposición. La reacción del reactivo de p-Anisidina con aldehídos en condiciones ácidas genera productos amarillos que absorben luz a 350 nm [25].

Es un indicador confiable de degradación oxidativa, cuya unidad es representada como p-AnV y el valor límite considerado para descartar un aceite es menor de 150 [5].

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Éste apartado comprende el procedimiento que se siguió para determinar la calidad de los aceites de cocina, después de ser sometidos a procesos de fritura bajo diferentes condiciones de temperatura y estabilidad oxidativa. El desarrollo se basó en el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras obtenidas a lo largo de la simulación. Se presenta en la Fig. 1, la secuencia de pasos realizados para el desarrollo de los experimentos de simulación de fritura discontinua.

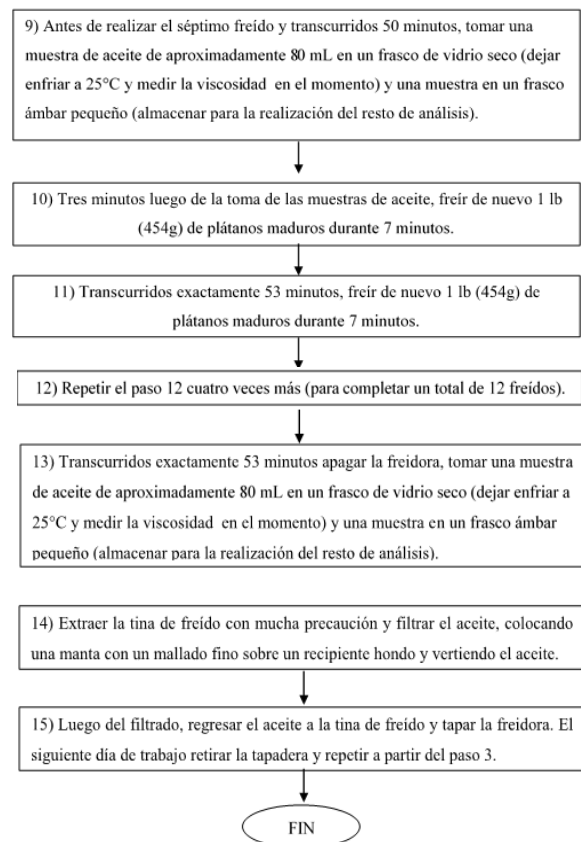
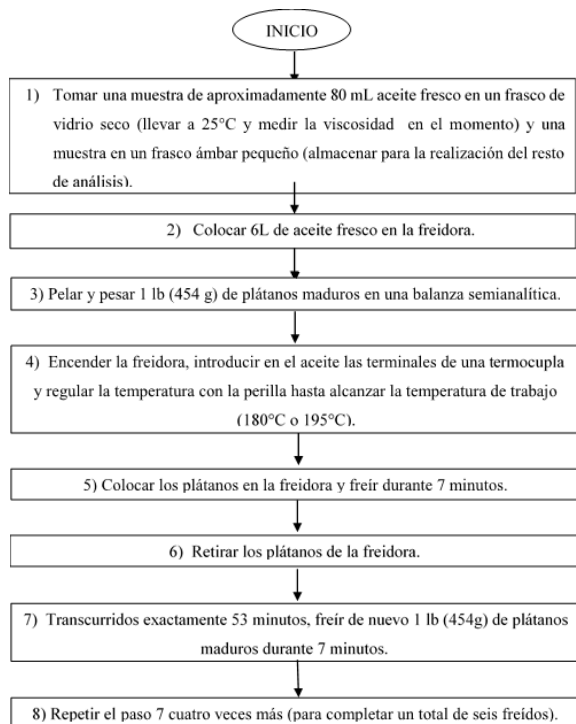


Fig. 1 Secuencia de pasos para el desarrollo de las simulaciones de fritura.

A. Simulación de fritura

1. Materiales y equipo

Aceite Santa Clara (Oleína de Palma) y aceite Members Selection (Girasol).

Freidora por inmersión Waring Pro.

Termocupla Fluke, modelo 52 II.

Frascos ámbar para toma de muestras.

2. Método

Cada simulación consistió en un proceso de fritura de 12 horas diarias, por 5 días continuos, obteniendo un total de 60 horas de fritura. Al inicio de cada simulación, se alimentó a la freidora con 6 L de aceite, los cuales freían durante 7 minutos, 1 libra de plátanos en cada hora. El muestreo de aceite se realizó cada 6 horas, iniciando en la hora 0 (aceite fresco). El aceite se filtró diariamente para eliminar restos quemados que acelerarían su proceso oxidativo. El proceso completo se desarrolló en base a las combinaciones mostradas en la Tabla I.

TABLA I . COMBINACIONES DE TEMPERATURA-TIPO DE ACEITE PARA LAS SIMULACIONES DE FRITURA.

Temperatura	Tipo de aceite	
	Oleína de palma	Girasol
180 °C	Fritura con oleína de palma a 180 °C	Fritura con girasol a 180 °C
195 °C	Fritura con oleína de palma a 195 °C	Fritura con girasol a 195 °C

Fuente: Elaboración propia.

Las simulaciones con Oleína de Palma se repitieron por lo menos 3 veces, obteniendo un total de 6 ensayos, con el objetivo de validar los datos obtenidos luego de la implementación de los análisis de calidad aplicados. Por el contrario, las simulaciones con Aceite de Girasol se realizaron una vez por cada temperatura, ya que lo que se deseaba era comparar la estabilidad oxidativa de ambos aceites.

B. Métodos para la determinación de la estabilidad oxidativa y calidad de los aceites de fritura

El análisis de las muestras de aceite comprendió: determinación de viscosidad, porcentaje de Dienos Conjugados y valor de p-Anisidina.

Viscosidad

1. Materiales y equipo

- Frasco de 50 mL para toma de muestra.
- Termocupla Fluke, modelo 52 II
- Viscosímetro Brookfield, modelo DV-E.

2. Método

Se tomó como muestra, aproximadamente 40 ml de aceite, en un frasco limpio y seco. Su temperatura se enfrió hasta alrededor de 25 °C y se midió su valor de viscosidad.

Porcentaje de Dienos Conjugados

1. Reactivos

- n-Hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, líquido. Marca Fisher Scientific. CAS: 110-54-3.

2. Materiales y equipo

- Balanza analítica marca Sartorius, modelo LA230S.
- Espectrofotómetro de absorción UVvisible marca Varian, modelo Cary 50 Conc.
- Pipeta volumétrica automática marca Biohit, modelo eLine e1000, capacidad de 50-1000 μL .
- Termohidrómetro VWR Traceable Calibration.

3. Método

La determinación de la cantidad de ácidos dienóicos conjugados (Dienos Conjugados), se realizó por medio de un análisis de espectrofotometría ultravioleta, a una longitud de onda de 233 nm. Este análisis se realizó en base al Método Oficial AOCS Ti 1a-64 [3].

Valor de p-Anisidina

1. Reactivos

- Ácido acético glacial, CH_3COOH , líquido. Marca J.T. Baker. CAS: 64-19-7.
- n-Hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, líquido. Marca Fisher Scientific. CAS: 110-54-3.
- p-Anisidina, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$, sólido. Marca ALDRICH Chemistry. CAS: 104-94-9.
- Solución de p-Anisidina al 0.25% m/v.

2. Materiales y equipo

- Balanza analítica marca Sartorius, modelo LA230S.
- Espectrofotómetro de absorción UV visible marca Varian, modelo Cary 50 Conc.
- Pipeta volumétrica automática marca Biohit, modelo eLine e1000, capacidad de 50-1000 μL .

- Pipeta manual marca Thermo Scientific, modelo Finnpiptette F3, capacidad de 1-10 mL.
- Termohidrómetro VWR Traceable Calibration.

3. Método

La determinación de la cantidad de aldehídos, principalmente 2-alquenes y 2,4-dienales, se realizó por medio de un análisis de espectrofotometría ultravioleta, a una longitud de onda de 350 nm, en base al Método Oficial AOCS Cd 18-90 [2].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de los cambios en las características fisicoquímicas de los aceites utilizados en la simulación, además de la validación de los métodos de análisis su calidad.

A. Análisis de viscosidad

La Fig.2 muestra los resultados del análisis de viscosidad de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

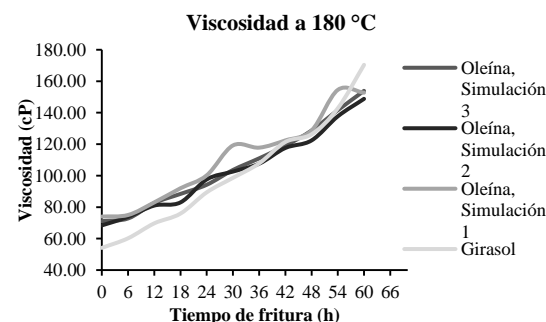


Fig. 2 Resultados de Viscosidad para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

Como se observa en la Fig. 2, los valores de viscosidad aumentan con el paso de las horas de freído, debido al incremento de polímeros obtenidos como producto de la oxidación. El valor más alto de viscosidad para la Oleína de Palma fue de 154.5 cP, y el Aceite de Girasol, a pesar de ser menos viscoso al estar fresco, alcanzó un valor de 170.4 cP, demostrando una mayor inestabilidad oxidativa, a causa de su mayor contenido de ácidos grasos insaturados, específicamente el ácido linoleico.

Para comprobar la validación de los datos obtenidos, se aplicó el análisis estadístico ANOVA a las simulaciones con Oleína de Palma, presentando un valor de $P=0.824$. Una comparación de Fisher comprobó que efectivamente, las tres simulaciones son significativamente similares, por lo que existe reproducibilidad y repetibilidad del método.

La Fig. 3 muestra los resultados del análisis de viscosidad de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C.

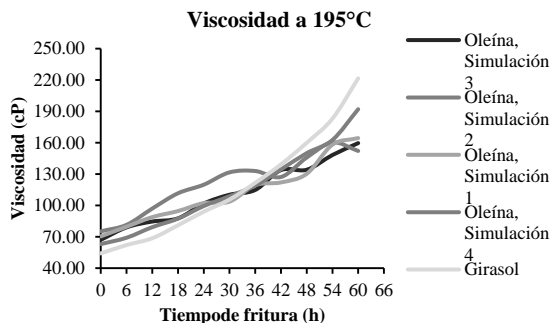


Fig. 3 Resultados de Viscosidad para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C.

Como se observa en la Fig. 3, los valores de viscosidad aumentan con el paso de las horas de freído. El valor más alto de viscosidad para la Oleína de Palma a esta temperatura, fue de 192 cP, y para el Aceite de Girasol, 221.5 cP, demostrando su mayor inestabilidad oxidativa. Estos valores de viscosidad son más altos al ser comparados con los obtenidos a 180 °C, lo cual demuestra que la velocidad de deterioro incrementa de forma proporcional al aumento de temperatura. Para comprobar la validación de los datos obtenidos a partir de las simulaciones con Oleína de Palma, se les aplicó el análisis estadístico ANOVA, presentando un valor de $P=0.881$, con una comparación de Fisher que comprobó que las cuatro simulaciones son significativamente similares, por lo que el método puede ser reproducible y repetible a esta temperatura.

B. Porcentaje de Dienes Conjugados

La Fig. 4 muestra los resultados de la determinación del porcentaje de Dienes Conjugados de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

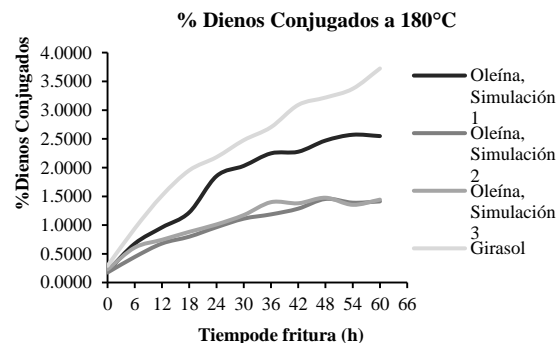


Fig. 4 Resultados de porcentaje de Dienes Conjugados para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

Al aplicar el análisis estadístico ANOVA a las simulaciones con Oleína de Palma, se obtuvo un valor de P de 0.011, lo cual indicó que existe diferencia entre las muestras. De las tres simulaciones presentadas, la dos y tres, son similares y describen mejor el comportamiento de la oxidación del aceite, mientras que la simulación uno no comparte similitudes significativas con el resto, probablemente por haber estado expuesto a mayor cantidad de oxígeno, y por ende, mayor ataque oxidativo.

Como se observa en la Fig. 4, los valores del porcentaje de Dienes Conjugados presentan una tendencia creciente y al llegar a la hora 60 de fritura se alcanzaron valores de 1.41% y 1.44%, para las simulaciones dos y tres, respectivamente y el Aceite de Girasol presentó un valor de 3.72%. Éste valor es mayor que el alcanzado por la Oleína de Palma, debido a que el Aceite de Girasol contiene más enlaces insaturados y es por consiguiente más susceptible a la oxidación. La Fig. 5 muestra los resultados del porcentaje de Dienes Conjugados de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C.

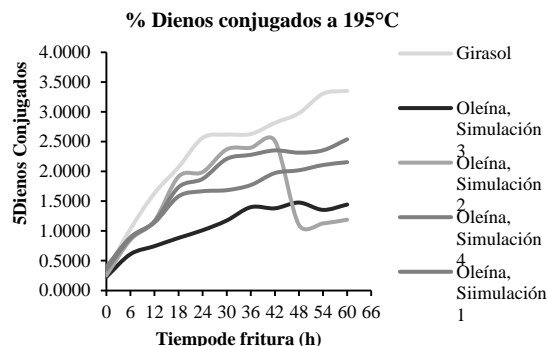


Fig. 5 Resultados de porcentaje de Dienes Conjugados para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C

Al aplicar el análisis estadístico ANOVA a las simulaciones con Oleína de Palma, se obtuvo un valor de P de 0.048, lo cual indicó que existe diferencia entre las muestras. De las cuatro simulaciones presentadas, la uno, dos y cuatro, son similares y describen mejor el comportamiento de la oxidación del aceite, mientras que la simulación tres no comparte similitudes significativas con el resto, por lo que se consideran datos no representativos. Esto pudo deberse a la inestabilidad del calor proporcionado por la freidora, alterando el comportamiento de los ácidos dienóicos durante la fritura.

Puede observarse en la Fig. 5, que existe una tendencia creciente en la formación de Dienes Conjugados, con una leve estabilización en los últimos puntos. Los valores alcanzados en la hora 60 de fritura son 2.53%, 1.17% y 2.13%, para las simulaciones uno, dos y cuatro, respectivamente, encontrándose en un rango normal de valores. El Aceite de Girasol presentó un valor de 3.35%, el cual es mayor al alcanzado por la oleína de palma.

El porcentaje de Dienes Conjugados presentó valores mayores a 195 °C, en comparación con la temperatura de 180 °C, después de las 60 horas de cada simulación. Esto comprueba el efecto negativo del aumento de la temperatura sobre la oxidación del medio de fritura.

C. Valor de p-Anisidina

La Fig. 6 muestra los resultados del análisis de valor de p-Anisidina de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

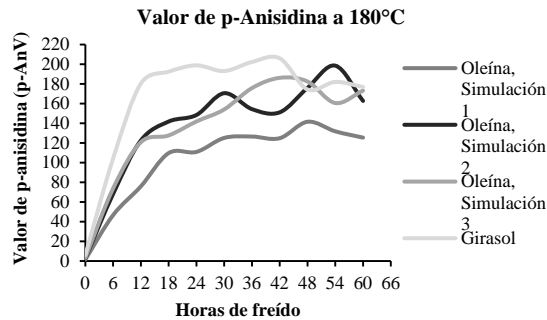


Fig. 6 Resultados de valor de p-Anisidina para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 180 °C.

Al aplicar el análisis estadístico ANOVA y la comparación de Fisher, a las tres simulaciones de Oleína de Palma, se obtuvo un valor de $P=0.227$, indicando que tienen similitudes significativas estadísticamente. Esto valida la reproducibilidad y repetibilidad del método.

Según la Fig. 6, las simulaciones dos y tres de Oleína de Palma, sobrepasaron en las horas 30 y 36, respectivamente, el valor límite para este índice, obteniendo datos superiores a 170 p-AnV. Para el Aceite de Girasol, el valor límite se sobrepasó en la hora 12, con 180.28 p-AnV, presentando un alarmante valor máximo de 205.59 p-AnV en la hora 42. Esto demuestra que después de esas horas de fritura el aceite ya no es apto para su uso, siendo el Aceite de Girasol el que presenta un deterioro más acelerado.

La Fig. 7 muestra los resultados del análisis de valor de p-Anisidina de las muestras de Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C.

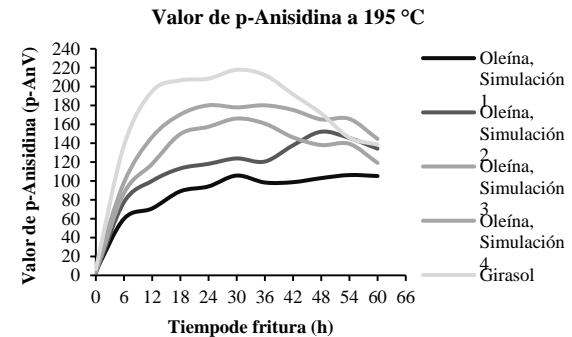


Fig. 7 Resultados de valor de p-Anisidina para Oleína de Palma y Aceite de Girasol a 195 °C.

Se realizó el análisis ANOVA, con un resultado de $P = 0.016$, el cual es menor a 0.05 indicando una diferencia significativa entre las cuatro simulaciones. Sin embargo, la comparación de Fisher indicó que las simulaciones dos, tres y cuatro no poseen diferencias significativas entre ellas ya que fueron agrupadas dentro de un mismo conjunto.

Según la Fig. 7, las simulaciones 3 y 4 sobrepasaron el valor límite en las horas 24 y 18 respectivamente, mientras que la simulación 2 lo hizo en la hora 48. El valor máximo de p-AnV obtenido para Oleína de Palma fue de 180.11. Para el Aceite de Girasol, el valor límite se sobrepasó en la hora 12, con 195 p-AnV, presentando un alarmante valor máximo de 217.73 p-AnV en la hora 30. Estos resultados indican que el Aceite de Girasol

se deteriora con mayor velocidad, al ser comparado con la Oleína de Palma.

De igual manera se observó que la temperatura del proceso acelera la oxidación del aceite, ya que las horas máximas de fritura con aceite reciclado son menores para la temperatura de 195 °C.

Una observación general que pudo apreciarse con el paso de las horas de freído para todas las simulaciones, ya sea con Aceite de Girasol u Oleína de Palma, es que el medio de fritura experimentó un cambio de color, aumentando en intensidad. De igual manera, se produjo mayor formación de humo según avanzaba el deterioro del mismo.

IV. CONCLUSIONES

Un método cualitativo que permite observar el avance oxidativo sufrido por los aceites, es el color. Durante las simulaciones se observó el cambio en éste parámetro, el cual aumentó su intensidad con el paso de las horas de fritura y el tipo de aceite utilizado. En base a los resultados, el Aceite de Girasol presentó colores más oscuros, lo que se debe a su mayor susceptibilidad a ser degradado.

La alta insaturación de los aceites es un factor determinante en su estabilidad oxidativa ante los procesos de fritura profunda a altas temperaturas, volviéndolos propensos a deteriorarse con mayor rapidez. En base a los resultados obtenidos, el Aceite de Girasol es más susceptible al deterioro oxidativo al ser comparado con la Oleína de Palma, puesto que presentó valores mayores de viscosidad, p-Anisidina y porcentaje de

Dienos Conjugados, para las mismas condiciones y tiempo de fritura.

La influencia de la temperatura sobre la fritura profunda es un factor que acelera la oxidación de los aceites utilizados en el proceso, afectando directamente su calidad y la de los productos fritos. Al realizar las simulaciones con el mismo tipo de aceite a 180°C y 195 °C, se observó que el aumento de la temperatura en 15 °C provoca que los valores de los parámetros medidos incrementen, deteriorando al aceite un 67% más respecto a la temperatura más baja.

Durante los procesos de fritura, la alta presencia de polímeros implica el deterioro de la calidad de los aceites y uno de los parámetros que se ve afectado por su formación, es la viscosidad. Los resultados de éste análisis, validados mediante la aplicación del método estadístico ANOVA que indica su repetibilidad y reproducibilidad, presentaron un aumento gradual, demostrando su alto deterioro con el paso de las horas de fritura. El consumo de productos fritos en contacto con estos polímeros, podría afectar de forma negativa a la salud de sus consumidores.

El aumento de viscosidad es causado por la presencia de compuestos de alto peso molecular a temperaturas elevadas, los cuales se presentan en forma de un polímero color café. Al final de las simulaciones de fritura con Aceite de Girasol a 180 y 195 °C se observó la formación de una gran cantidad de éste polímero, el cual quedó adherido a la tina de freído. Éste hecho comprobó la inestabilidad del Aceite de Girasol sobre la Oleína de Palma.

Uno de los productos más abundantes de la oxidación secundaria, cuyo consumo afecta la salud, son los aldehídos presentes en los aceites reutilizados. Para determinar el tiempo de descarte idóneo del aceite se analizó el valor de p-Anisidina, que presentó un aumento según las horas de uso. Basándose en el análisis, el tiempo de fritura con Oleína de Palma a 180 °C y 195 °C, se limitó a 36 y 24 horas respectivamente. Para el caso del Aceite de Girasol, las horas de fritura se limitaron a 12, para ambas temperaturas.

La presencia de aldehídos puede ser identificada por la percepción de diversos olores y sabores según los productos de oxidación formados. Los compuestos 2-alquenes y 2,4-dienales que son cuantificados por el valor de p-Anisidina, producen un flavor a pintura, el cual se percibió en todas las simulaciones realizadas, a partir de las 36 horas para la Oleína de Palma y las 24 horas para el Aceite de Girasol.

De los tres métodos que fueron utilizados para el monitoreo de la calidad del aceite de fritura, la viscosidad y el valor de p-Anisidina son los más precisos, puesto que permiten observar de forma gráfica, el comportamiento oxidativo del mismo y definir el aumento de compuestos poliméricos y aldehídos específicos. Por otro lado, si bien se comprobó que el análisis de Dienos Conjugados es útil para determinar la estabilidad oxidativa de los aceites, no es un método ideal para definir su valor límite de descarte, puesto que presenta bajos niveles de reproducibilidad y repetibilidad y no existen normativas salvadoreñas que indiquen el descarte del aceite reutilizado.

Existe una preferencia en el consumo de productos freídos con aceite reutilizado, sobre la fritura con aceite fresco, debido a que ha sufrido cambios oxidativos que brindan al alimento sabores agradables al paladar. Esto se comprobó mediante la degustación de plátanos fritos obtenidos de las simulaciones, en la cual hubo preferencia por el producto freído con aceite reutilizado.

V. RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen la contribución de A. Artiga, C. Menjívar y L. Morán en la realización de la investigación.

VI. REFERENCIAS

- [1] Ancillo, V., "Recuperación de la Fracción Triglicéridica de los Aceites de Fritura Residuales Mediante Extracción con Gases Comprimidos", Tesis para optar al grado de doctor, Universidad de Castilla-La Mancha, Toledo, España, 2009.
- [2] AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society (4th Edition). AOCS. Official Method Cd 18-90 [1993 a] American Oil Chemists Society, Illinois, Estados Unidos.
- [3] AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society (4th Edition). AOCS. Official Method Ti 1a-64 [1993 c] American Oil Chemists Society, Illinois, Estados Unidos.
- [4] Bakels Edible Oils, "Deep Frying. More of an Art Than a Science" *Boletín de Bakels Edible Oils*, vol 1, p. 6-7, 2010.
- [5] Boatella, J. y R. Codony, *Recycled Cooking Oils: Assessment of risks for public health*. Mr Graham Chambers, Barcelona, España, 2000.
- [6] Bordin, K., M. Tomihe, K. Kazue y C. Favaro [2013], "Changes in food caused by deep fat frying-A review", *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, vol 1, p. 5-13.
- [7] Choe, E. y D.B. Min., "Chemistry of deep-fat frying oils", *Journal of Food Science*, vol 5, p. 1-10, 2007.
- [8] Daintith, J., *Dictionary of Chemistry*, 6th Edition, Oxford University Press, Oxford, Inglaterra, 2008.
- [9] Decker, E.A., R.J. Elias, D.J. McClements, *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications, Volume 1 - Understanding Mechanisms of Oxidation and Antioxidant Activity*, Woodhead Publishing, Cambridge, Inglaterra, 2010.
- [10] M.D. Erickson, *Deep Frying - Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*, 2nd Edition AOCS Press, Estados Unidos, 2007.
- [11] Foote, R., Coulthard, P., Groves, T., Klaasen, D., Kenyon, B., Stevenson, D., Tallon, H., Ware, M. y Rabone, P., *Preparation and Cooking: Cookery units. Student guide*. Editorial Stanley Thornes (Publishers), Cheltenham, Reino Unido, 1993.
- [12] Gatica, A., *Indulimentos. Ácidos grasos. EPA y DHA y su importancia en la vitalidad humana*, 2011.
- [13] Gertz, C., "Chemisches Untersuchungsamt Hagen Bertrand Matthäus", *Max Rubner-Institut. Optimum deep-frying, Food Industries Association of Austria*, vol 1, p. 5-7, 2012.
- [14] Ghidurus M., M. Turtoj, G. Boskou, P. Niculita y V. Stan "Nutritional and health aspects related to frying (I)", *Romanian Biotechnological Letters* vol 6, p. 5675-5682, 2010.
- [15] Gunstone, F., y Padley, F., *Lipid technologies and applications*, Editorial Marchel Dekker, Nueva York, Estados Unidos, 1997.
- [16] Gupta, M., *Frying Oils. Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Editorial John Wiley & Sons, Richardson, Estados Unidos, 2005.
- [17] Kilcast, D. y P. Subramaniam *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, Woodhead Publishing, Cambridge, Inglaterra, 2011.
- [18] Kock Wai, T. N. "Local Repeatedly-Used Deep Frying Oils Are Generally Safe", *International E-Journal of Science, Medicine & Education.*, vol 1, p. 55, 2007.

- [19] Lercker, G., & Carrasco P., A, *El proceso culinario de fritura y el uso del aceite de oliva en el mismo*, Editorial Publicaciones de la Fundación Unicaja, Málaga, España, 2010.
- [20] Muik Barbara, B. Lendl, A. Molina-Díaz, M.J. Añora Cañada, "Direct Monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman Spectroscopy", *Chemistry and Physics of Lipids*, vol 134, p.173-182, 2005.
- [21] O'Brien, R.D., W.E. Farr, P.J. Wan, *Introduction to Fats and Oils Technology*, 2nd Edition, AOCS Press, Illinois, Estados Unidos. 2000.
- [22] Rossell, J.B. [2001] *Frying - Improving Quality*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Inglaterra.
- [23] Sahin, A., y Sumnu, S. (Edits.), *Advances in Deep-Fat Frying of Foods*. Editorial Taylor & Francis Group, Boca Raton, Estados Unidos. 2009.
- [24] Sethi, M., *Institutional Food Management*. Editorial New Delhi: New Age International, Nueva Delhi, India, 2004.
- [25] Shahidi, F. y Y. Zhong, *Lipid Oxidation: Measurement Methods. Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Editorial John Wiley & Sons, Estados Unidos, 2005.
- [26] Skibsted, L.H., J. Risbo y M.L. Andersen, *Chemical Deterioration and Physical Instability of Food and Beverages*, Woodhead Publishing, Cambridge, Inglaterra, 2010.
- [27] Tabee, E., "Lipid and Phytosterol Oxidation in Vegetable Oils and Fried Potato Products", Tesis para optar al grado de Doctor, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Suiza, 2008.
- [28] Vélez, M., "Evaluación del riesgo toxicológico en la variación de la concentración de peróxidos en las diferentes variedades de papas fritas, expandidas en la ciudad de Cuenca", Tesis para optar al grado de Magister en toxicología industrial y ambiental, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador, 2014.
- [29] Viera, J. "Estabilidad del aceite de fritura de chifles". Trabajo de graduación presentado para optar al título de Ingeniero Industrial y de Sistemas, Universidad de Piura, Piura, Perú, 2005.
- [30] Wade, L.G., *Química Orgánica. Volumen 2*, Pearson Educación, México, 2011.
- [31] Zambiasi, R., R. Przybylski, M. Zambiasi y C. Barbosa, *Fatty acid composition of vegetables oils and fats*, CEPPA, Curitiba, Brasil, 2007.

VII. BIOGRAFÍAS

Irvin Aguilar nació en San Salvador el 20 de febrero de 1992. Se graduó del Centro Escolar Católico “Alberto Masferrer” y estudió Ingeniería Química en la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”. Su experiencia laboral incluye los Laboratorios de Química General de la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas” e Industria de Hilos S.A. de C.V. Sus campos de interés de especialización incluyen el área de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Energía Renovable, así como también el área de Innovación y Desarrollo.

Diana Martínez nació en San Salvador el 24 de marzo de 1992. Se graduó del Colegio Guadalupano y estudió Ingeniería Química en la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”. Su experiencia laboral incluye los Laboratorios de Química General de la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas” y LaGeo S.A. de C.V. Sus campos de interés de especialización incluyen el área de Geoquímica Geotérmica y el área de Ciencia y Tecnología de Alimentos.

Ana Villalobos, nació el 9 de octubre de 1991. Se graduó del Colegio Nuestra Señora del Rosario de Fátima y estudió Ingeniería Química en la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”. Su experiencia laboral incluye Swisstex El Salvador. Sus campos de interés de especialización incluyen el área de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Gestión y Control de Calidad e Ingeniería Ambiental.