

Deterioro Fisicoquímico en la Oleína de Palma Empleada para Fritura Discontinua

Germán W. Ávila, Víctor E. Guerrero, René A. Romero

Departamento de Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales, Universidad Centroamericana José Simeón Cañas, Antiguo Cuscatlán, El Salvador.

00028611@uca.edu.sv.

00012813@uca.edu.sv.

00059713@uca.edu.sv.

Abstract— Las características de muchos platillos de la gastronomía nacional (pasteles de papa, empanadas entre otros) reflejan la alta popularidad de las frituras dentro de la dieta del salvadoreño. El consumo indiscriminado de frituras deriva en patologías graves, específicamente, problemas cardiovasculares, cáncer y problemas metabólicos. El presente estudio pretende evaluar el proceso de degradación de la oleína de palma empleada como medio en la operación de fritura profunda discontinua, a una temperatura constante, con dos sustratos diferentes; para ello se realizaron tres ensayos, en los cuales se simuló procesos de fritura profunda discontinua, a aproximadamente 180 °C, empleando oleína de palma sometida a un total de 60 horas de freído, repartidas en 12 horas por cinco días, sin regeneración. Los primeros dos ensayos estaban orientados a comparar el efecto que tienen distintos alimentos (plátano y papa) sobre el deterioro del medio. En el tercer ensayo no se empleó sustrato, únicamente se sometió el medio a las condiciones de operación. Las muestras de aceite extraídas fueron sometidas a análisis de viscosidad, índice de refracción, porcentaje de ácidos grasos libres, índice de peróxidos e índice de Kreis. Adicionalmente, se tuvo control sobre el contenido de humedad y grados Brix de los comestibles. Los resultados evidencian la degradación del medio, reportando la aparición de compuestos oxidativos. En base al porcentaje de ácidos grasos libres se determinó que la oleína deja de ser apta para consumo a partir de las 42 horas de freído, con plátano como sustrato; 36 horas, con papa como sustrato; y, sin sustrato, nunca se rebasa el límite considerado. Asimismo, se verificó que el freír papa deriva en un mayor deterioro de la oleína de palma, lo cual podría explicarse por la mayor reducción en la humedad del tubérculo, indicando una mayor rancidez hidrolítica.

Palabras clave— Calidad del aceite, oleína de palma, índice de peróxidos, índice de Kreis, porcentaje de ácidos grasos libres, proceso de fritura profunda.

I. INTRODUCCIÓN

La oleína de palma es la fracción líquida obtenida del fraccionamiento del aceite de palma, se clasifica como un aceite vegetal [1]. Estos compuestos se encuentran conformados principalmente por triacilglicerol (también conocidos como triglicéridos), que a su vez están formados por una combinación de ácidos grasos, sea saturados o insaturados, unidos a una molécula de glicerol [2]; como se ilustra en la Fig. 1 [3].

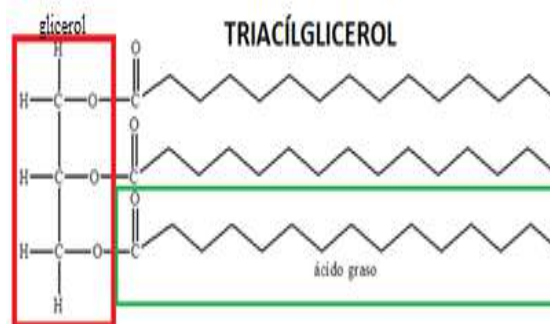


Fig. 1 Molécula de triacilglicerol

La oleína de palma es un líquido viscoso y transparente a una temperatura ambiente (cerca a 25 °C). Puntualmente, su claridad depende de la composición de triacilglicerol y el contenido de diacilglicerol [1]. La composición química de esta se presenta en la tabla 1, en base al porcentaje de ácidos grasos mayoritarios que le conforman [1].

TABLA 1
COMPOSICIÓN QUÍMICA, COMO PORCENTAJE DE ÁCIDOS GRASOS
MAYORITARIOS, DE LA OLEÍNA DE PALMA

| Ácido graso | Oleína de palma |
|----------------------------|-----------------|
| Ácido palmítico (C 16: 0) | 40.9 % |
| Ácido esteárico (C 18: 0) | 4.2 % |
| Ácido oleico (C 18: 1) | 41.5 % |
| Ácido linolénico (C 18: 2) | 11.6 % |

A. Dinámica del Proceso de Fritura Profunda

La fritura profunda es una operación multifuncional en la preparación de alimento, esta consiste en sumergir completamente el alimento en aceite caliente, usualmente a una temperatura superior al punto de ebullición del agua (entre 150°C y 200°), y a presión atmosférica; condiciones con las que se pretende favorecer la transferencia de calor y lograr las propiedades físicas y sensoriales asociadas a los alimentos fritos [4]-[5].

Además, los procesos de fritura pueden variar en relación a la metodología de producción, pudiendo ser continuos o discontinuos. La principal diferencia entre ambas operaciones está en los lapsos de renovación del aceite; para la fritura continua la reposición es constante, mientras que para la fritura discontinua esta reposición se hace de forma programada, respondiendo a la demanda de los consumidores [6].

La transferencia de calor y masa, simultánea, que ocurre entre el aceite, el alimento y el aire; durante el proceso de fritura, es la que produce las propiedades deseadas y únicas de los alimentos fritos [7].

1) *Transferencia de Calor:* Ocurre desde la fuente de calor (usualmente una resistencia), hacia el aceite y de este hacia el alimento, por su superficie exterior, es la que controla ambos fenómenos de transporte en el freído. El impacto de la transferencia de calor está relacionado con la temperatura alcanzada y la tasa de transferencia. La fritura profunda tiene por principio el obtener una alta tasa de transferencia de calor a partir del volumen grande de aceite empleado, en comparación con la cantidad de alimento en inmersión [4], [8]-[9].

La convección, natural y forzada, a través de la fase fluida provista por el aceite (medio); y la conducción del calor por el interior del alimento constituyen mecanismos de transferencia de calor que intervienen en el proceso de fritura profunda [9]. El calor requerido durante el proceso depende de la velocidad con que la humedad es removida del alimento, factor que su vez se relaciona con el contenido de humedad del alimento [4].

2) *Transferencia de Masa:* La esencia del transporte de materia, en el proceso de fritura profunda, está en la disminución del contenido de agua y la absorción de aceite por parte del alimento [4].

La remoción de agua del interior del alimento está interrelacionada con el fenómeno de absorción de aceite. La penetración del aceite en el alimento se ve favorecida por los intersticios dejados por el agua que sale del producto. También, el transporte de agua que ocurre durante el proceso funciona como un excelente sistema de regulación de la temperatura del alimento en cocción. La producción del vapor arrastra parte del calor del aceite que rodea al sustrato, lo que limita la temperatura del alimento en inmersión a aproximadamente 100 °C, evitando que el producto se carbonice por la alta temperatura del aceite [4].

B. Cambios en el Alimento

La pérdida de agua y la absorción de aceite abordados en la sección anterior están directamente involucrados con los cambios físicos y químicos del alimento, siendo de especial interés los efectos en **la porosidad, cambios en dimensión, textura, color y flavor** que este sufre, puesto que estos confieren sus atributos sensoriales característicos [12].

En primer lugar, cambia **la porosidad del alimento**, la cual se relaciona con su microestructura e influye en los fenómenos de transferencia de masa. Durante el proceso de fritura, la salida del agua en forma de vapor genera un aumento en la porosidad del alimento, lo que a su vez influye en la absorción del aceite [12]. El efecto es más intenso entre mayor sea la temperatura de operación, debido a que esta favorece la formación de la coraza sobre el sustrato, la cual actúa como barrera para el vapor, incrementando sustancialmente la porosidad [8].

El encogimiento un producto frito se debe a la pérdida de humedad que experimenta durante el proceso; esta provoca el colapso celular del sustrato lo que se manifiesta como una reducción de su volumen. [8].

Los comestibles fritos se caracterizan por **su textura** crujiente, provocada por los fenómenos de transporte, las reacciones químicas (el aglutinamiento del almidón y la desnaturalización de las proteínas), modificaciones en la porosidad y el desarrollo de la coraza distintiva de los alimentos fritos [12]; esta última, formada sobre la superficie del producto, es un indicador de la calidad, cuyas características deseable son el color marrón dorado, aspereza y profundidad al tacto [8].

Los consumidores suelen basarse en el color como indicador primario para la aceptabilidad de la calidad de un producto. La tonalidad marrón dorada esperada en los alimentos fritos responde a la ocurrencia de dos reacciones químicas en simultáneo: El pardeamiento no enzimático (reacción de Maillard) entre los azúcares reductores y los aminoácidos presentes durante el freído;

y la pirólisis de azúcares (caramelización) propiciada por las altas temperaturas del proceso. El contenido de humedad, calidad del aceite, composición del alimento y condiciones térmicas dictaminarán la uniformidad en el color de la fritura [12].

El flavor distintivo de los alimentos fritos tiene diversas fuentes, la principal se asocia con los compuestos volátiles (aldehídos, cetonas, alcoholes, ésteres, hidrocarburos, furanos) absorbidos por el alimento, que surgen de la degradación del aceite. Estos llegan a constituir hasta 60% de los compuestos activos que otorgan los sabores, positivos y negativos, que pueda presentar el alimento [4]. El tipo de volátiles encontrados depende, principalmente, del tipo de ácidos grasos degradados durante el proceso (relacionado con el tipo de aceite), así como de las condiciones de freído. En una menor proporción, el flavor es influenciado por la reacción de Maillard y la caramelización, que ocurren en la superficie del alimento [8], [13].

C. Cambios en el Medio

El deterioro de un aceite de freído es propiciado por las reacciones que este sufre debido a las condiciones del proceso. El aumento de la temperatura acelera los procesos químicos y enzimáticos, a partir de los cuales se produce una diversidad de compuestos deseable y no deseables, responsables de alterar la calidad del medio. Sahin & Gulum [8] diferencian tres principales alteraciones (fuentes de rancidez) químicas que experimentan el aceite; estas son la rancidez hidrolítica, rancidez oxidativa y rancidez térmica. La Fig. 2 presenta la totalidad de procesos, físicos y químicos, involucrados en el desarrollo del proceso de fritura profunda.

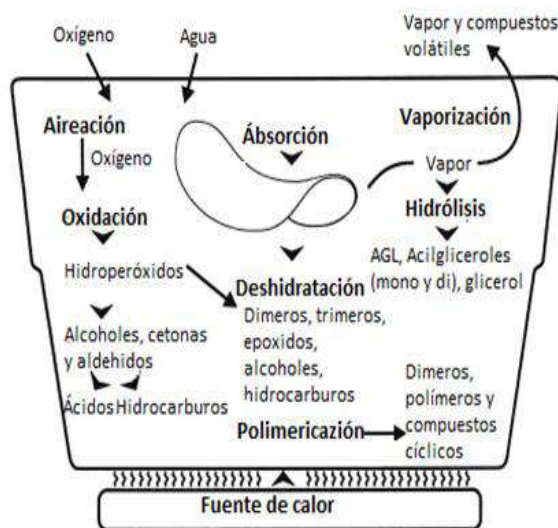


Fig. 2 Procesos físicos y químicos en un proceso de fritura.

1) *Rancidez Hidrolítica:* La rancidez hidrolítica se debe a las reacciones de lipólisis que afrontan los lípidos. La hidrólisis es una de las principales reacciones que ocurren durante el proceso de fritura profunda, esto debido a que los alimentos aportan una gran cantidad de agua y el aceite se somete a temperaturas relativamente altas en el proceso de cocción. El agua y el vapor hidrolizan los triacilglicerol, lo cual produce di acilglicerol, que eventualmente pasan a ser moléculas de ácidos grasos libres y glicerol, como se muestra en la Fig.3 [14].

La liberación de ácidos grasos provoca de la aparición de sabores rancios, además de que son compuestos son relativamente volátiles, brindando olores peculiares, por lo que se detecta olfativamente el deterioro [8].

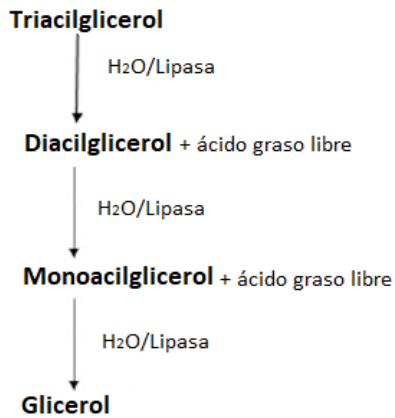


Fig. 3 Ruptura hidrolítica de un triacilglicerol.

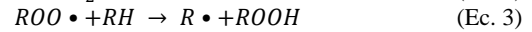
La lipasa en la Fig. 3, se trata de una enzima presente en las semillas de donde se extrae el producto; cuya función es catalizar la ruptura del aceite [15].

2) *Rancidez Oxidativa*: El oxígeno atmosférico actúa sobre el aceite produciendo la oxidación de los ácidos grasos, especialmente de los insaturados, ya que estos necesitan menos tiempo para absorber la misma cantidad de oxígeno, sufriendo un deterioro más rápido [14]. El mecanismo de la reacción de oxidación ocurre a través de la producción de radicales libres, la cual se lleva a cabo en tres etapas [2]:

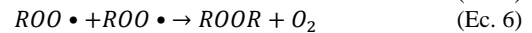
- **Iniciación:** Para que la oxidación ocurra, se requiere remover un átomo de hidrógeno de un ácido graso insaturado (RH), ya que la energía de remoción en el doble enlace es relativamente bajo, produciendo así radicales libres (R•), así como se observa en la ecuación 1. La producción de los primeros radicales libres necesarios para iniciar la reacción es termodinámicamente difícil, por lo que la reacción necesita ser catalizada [2]. Distintos factores han sido considerados como propiciadores de la etapa de iniciación; ya sea por descomposición de un hidroperóxido, mediante catálisis por metales o por exposición a la luz, donde recientemente, se ha postulado que la especie activa implicada es el oxígeno en su estado de oxidación singulete [2].



- **Propagación:** El mecanismo de propagación de la oxidación es mediante radicales libres, donde un radical ácido graso (R•), en presencia de oxígeno, genera radicales peróxidos (ROO•); estos instantáneamente reaccionan con un ácido graso insaturado (RH), produciendo así hidroperóxidos (ROOH) y regenerando un radical de ácido graso (R•), que vuelve a entrar a la reacción en un proceso en cadena [14]. Las ecuaciones 2 y 3 detallan las reacciones antes mencionadas.



- **Terminación:** Los hidroperóxidos son inestables y se descomponen en radicales alcoxi (RO•), los cuales participan en diversas reacción de degradación e interacción con otras moléculas; generando así compuestos de diverso peso molecular. Los compuestos producidos son responsables de los malos olores y sabores en aceite oxidado [11]. La diversas reacciones que ocurren generan una gran multiplicidad de productos que impide conocer el hidroperóxido original; estos, al ser inestables, se descomponen tan pronto como se forman debido a que la velocidad de formación supera a la de descomposición (durante la oxidación). Las ecuaciones 4 hasta la 8 muestran algunas de las reacciones que se dan en la etapa de terminación.



La Fig. 4 describe el desarrollo del proceso de oxidación de un aceite, donde los ácidos grasos insaturados en la etapa de iniciación se consumen rápidamente para formar los peróxidos. En la etapa de propagación, la velocidad de oxidación se acelera muy rápidamente y es cuando se generan los hidroperóxidos; los cuales debido a su alta inestabilidad se descomponen y forman los compuestos vistos en la etapa de terminación

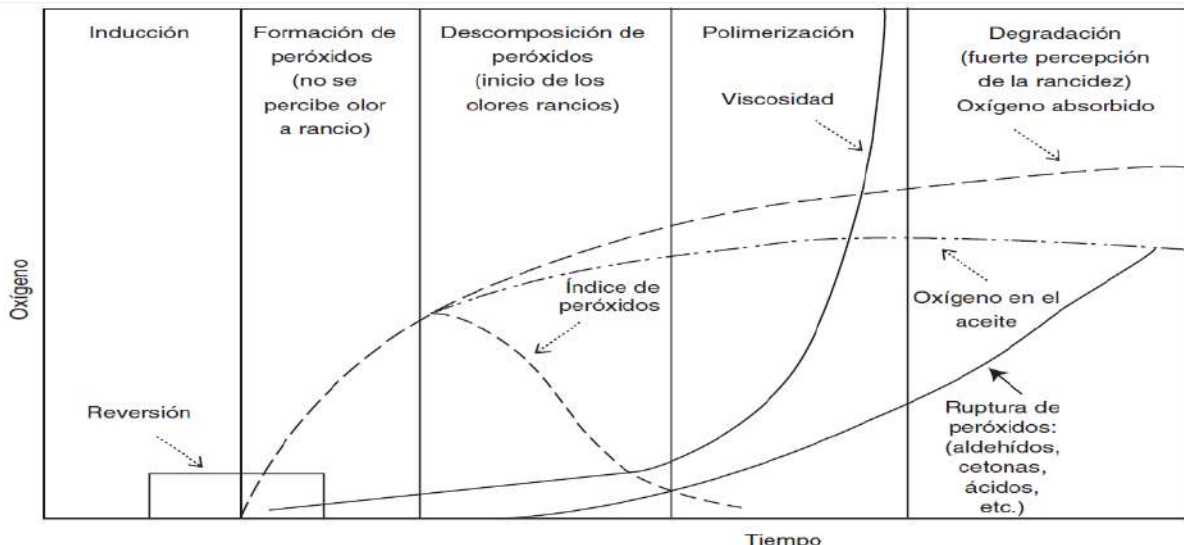


Fig. 4 Desarrollo de la oxidación de los aceites

3) *Rancidez Térmica:* Se asocia con aquellas reacciones que tienen lugar sin la participación de oxígeno. En específico, es representada por la ocurrencia de reacciones de polimerización entre los radicales libres producidos a partir de la rancidez oxidativa. Por ejemplo, pueden formarse dímeros a partir de dos ácidos grasos libres, incluso polímeros (de diferente peso molecular) pueden producirse entre el cruce de estas moléculas y los ácidos grasos libres [8].

Los compuestos formados en la rancidez térmica, se caracterizan por su alto peso molecular y polaridad, factores que alteran las propiedades organolépticas del producto, otorgándole un sabor amargo. Asimismo, estos se acumulan en la superficie del aceite generando espuma; la cual concentra el oxígeno dentro del aceite, promoviendo los otros tipos de rancidez [4].

D. Calidad del Medio Durante el Proceso de Fritura Profunda

El proceso de fritura profunda, al estar incluido en la industria alimenticia, requiere una evaluación constante de la calidad de los elementos involucrados en la operación, particularmente, sobre el aceite, componente que experimenta un deterioro gradual a medida se desarrolla el freído. Los factores que afectan el deterioro del aceite durante el freído son los siguientes [8]:

- **Reposición del aceite:** Una frecuente renovación del medio disminuye el deterioro general, lo que incrementa la vida de fritura y la calidad de este.
- **Tiempo y temperatura de freído:** Un mayor tiempo y temperatura de freído aceleran la oxidación térmica y aumentan el contenido de ácidos grasos libres, compuestos polares, polímeros y dímeros.
- **Calidad inicial del aceite:** Referente a las propiedades del aceite de fritura. Por ejemplo, un menor contenido de ácido linoléico, provoca una menor producción de ácidos grasos libres y compuestos polares.
- **Composición del alimento:** El contenido de humedad del alimento tiene una incidencia directa sobre la ocurrencia de la hidrólisis del aceite. La presencia de metales de transición incrementa la ocurrencia de rancidez. Un alto contenido de almidón incrementa la degradación del aceite, mientras que los aminoácidos del sustrato cumplen una función protectora.
- **Tipo de freidora:** El material del equipo incide sobre el deterioro del aceite. También, se recomienda una relación superficie-volumen baja, para reducir la exposición al aire.
- **Empleo de antioxidantes:** Reducen el desarrollo de la oxidación del aceite a temperatura ambiente, aunque no resultan muy efectivo a las temperaturas de operación debido a la volatilización y descomposición a las que son vulnerables. Ejemplos de antioxidantes: los tocoferoles, hidroxilbutilanol, butilhidroxitolueno y galato de propilo.
- **Contenido de oxígeno disuelto:** Un mayor contenido de oxígeno disuelto deriva en un mayor deterioro oxidativo. Una manera de reducir este factor es descargar, previo a la puesta en marcha de la operación, nitrógeno o dióxido de carbono, los cuales remueven parte del oxígeno disuelto.

Resulta conveniente que exista una diversidad de métodos que permitan dictaminar el abuso en el uso de aceite en un proceso de fritura; aunque, a pesar de la variedad de métodos existentes, no existe un método oficial o estándar para poder darles seguimiento a todas las alteraciones [20]. A continuación se recopilan los

principales métodos de análisis empleados a nivel de laboratorio e industrial, basados en índices que miden los cambios oxidativos.

- **Índice de acidez:** Es una medición relativa al nivel de rancidez como ácidos grasos libres formados en el proceso de lipólisis de los acilgliceroles por la acción de la humedad y la temperatura. Este se basa en la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite con una solución de hidróxido de sodio; la muestra debe ser disuelta en un medio alcohólico con fenoltaleína como indicador del punto final de la reacción [21].
- **Índice de peróxidos:** El método se basa en la capacidad de los peróxidos de oxidar el yoduro de potasio y producir yodo, el cual es titulado con tiosulfato de potasio [14]. Este suele ser reportado como miliequivalente de oxígeno por kilogramo de grasa.
- **Índice de Kreis:** El método se basa en medir por medio de un espectrofotómetro el color rojo producido al reaccionar las grasas oxidadas en medio ácido con el floroglucinol (reactivo de Kreis). Con ello se determina aldehídos y cetonas producidos en la degradación del aceite [2].
- **Índice de refracción:** El principio de refracción se basa en el cambio de dirección que sufre el haz de luz al pasar de un medio a otro de distinta densidad, siempre que el segundo medio sea ópticamente más denso que el primero. Para esto, la muestra debe ser líquida y se debe hacer uso del refractómetro tipo Abbe [22].
- **Viscosidad:** Se utiliza un viscosímetro. Su funcionamiento se basa en la rotación de un elemento sensor sumergido en el fluido y mide el torque necesario para vencer la resistencia al movimiento que proporciona el fluido [21]

E. Aspecto de Salud y Nutricionales Asociados a la Ingesta de Alimentos Fritos

Primordialmente, los lípidos son conocidos por ser una de las mayores fuentes de energía; aportando 9 kcal/g de energía metabolizable. También, son la fuente de los ácidos grasos esenciales (n-3 y n-6) y portadoras de las vitaminas liposolubles (A, D, E y K). El enfoque sobre estos compuestos siempre tiene una orientación etiológica, centrada en las enfermedades crónicas asociadas a su consumo. Patologías cardiovasculares, metabólicas e incluso el cáncer son parte de las afecciones atribuidas a las grasas, razón por la cual la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda no sobrepasar un 30% de grasas totales, en la ingesta calórica diaria [16].

1) *Enfermedades Cardiovasculares:* El consumo de frituras es asociado con el incremento del riesgo de ocurrencia de afecciones cardiovasculares [11]. El aumento del colesterol LDL, que ingresa al cuerpo a través de estos compuestos, provoca que parte de esta lipoproteína se deposite en la capa íntima arterial; allí, las LDL sufren un proceso oxidativo que constituye la base de la formación de placas en las arterias, condición denominada aterosclerosis. Esta patología dificulta el transporte de la sangre, forzando el trabajo del corazón. Con el tiempo, la acumulación puede llegar a tal punto que ocurra un estrechamiento u obstrucción total de la arteria, o incluso existir una ruptura de la placa que genere un coágulo sanguíneo, condiciones que pueden derivar en un infarto [17].

2) *Cáncer:* La ingesta de grasas presenta una influencia directa con el incremento de la ocurrencia de patologías oncológicas. Los ácidos grasos saturados y los pertenecientes a la serie n-6 (omega 6) exhiben efectos negativos, potenciando los

efectos tumorigénicos de distintos tipos de cáncer (mama, páncreas, próstata). El efecto contrario (inhibición del crecimiento de tumores) se aprecia con los ácidos grasos poliinsaturados de la serie n-3.

Los estudios epidemiológicos y experimentales sobre la correlación entre los ácidos grasos y el cáncer presentan mucha variabilidad, por lo que la recomendación está orientada a la reducción de las grasas dietéticas, con el fin de prevenir cualquier tipo de cáncer [18].

3) *Otros Trastornos metabólicos:* Los estudios clínicos tienen un especial interés en tres trastornos metabólicos asociados con la ingesta de grasas: la hipertensión arterial, la diabetes tipo 2 y el sobrepeso.

La hipertensión arterial se caracteriza por la sutileza de sus síntomas sobre la mayoría de sistemas del organismo. La obstrucción de las arterias y resto de vías de transporte sanguíneas, debido a placas de grasa; provoca una resistencia al fluir de la sangre, incrementando la presión arterial. Las grasas *trans* se asocian directamente con la hipertensión [17].

La diabetes tipo 2 aglomera diversos padecimientos asociados con una mala producción o aprovechamiento de la insulina; una alta ingesta de grasas dietéticas afecta con la metabolización de la glucosa por parte del páncreas. La insulina ayuda a la recepción de la glucosa por parte de las células para aprovecharla como energía, por lo que el padece diabetes tipo 2 provoca un alto contenido de glucosa en la sangre, lo que acarrea daños al corazón, riñones, nervios, ojos entre otros [17].

La obesidad es un factor detonante de los problemas metabólicos mencionados anteriormente, e incluso de las enfermedades cardiovasculares. La obesidad es propiciada por la alta densidad calórica de los alimentos fritos, además de su riqueza en grasas saturadas y colesterol [17], [19].

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La Fig. 5 presenta el esquema general que describe lo realizado en las simulaciones de la operación de freído por 60 horas, a 180 °C, de la oleína de palma sin regeneración.

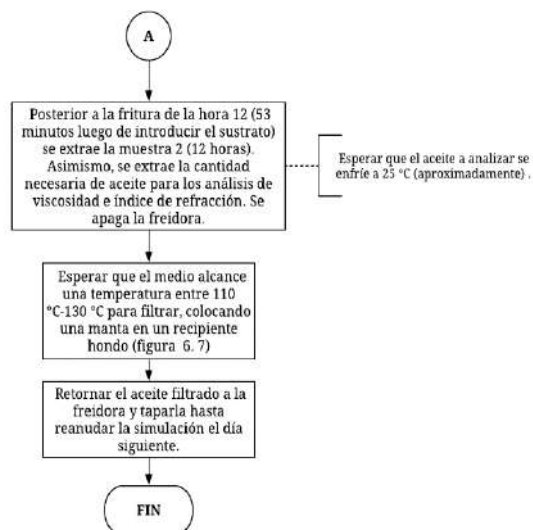
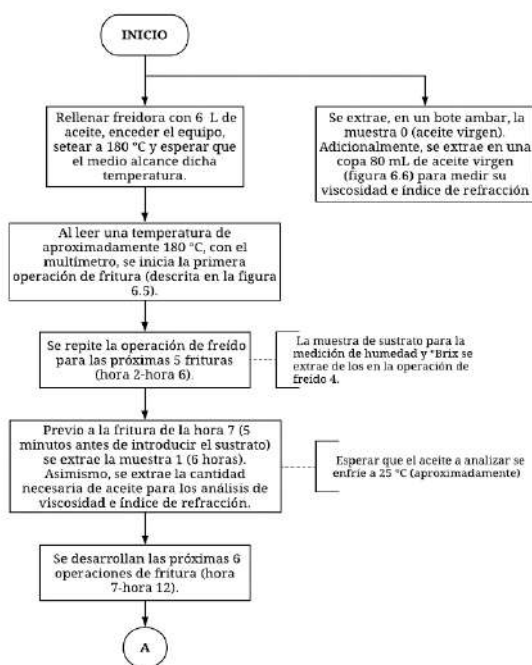


Fig. 5 Esquema general de la simulación del proceso de fritura profunda

Los parámetros evaluados para los sustratos y el grado de rancidez del aceite consistieron en análisis cualitativos y cuantitativos; específicamente, control del contenido de humedad y grados Brix para los alimentos, y mediciones de viscosidad, índice de refracción, contenido de acidez, índice de peróxidos e índice de Kreis para el medio. Los datos fueron validados mediante un análisis de varianza (ANOVA).

A. Contenido de Humedad. [23].

Se seleccionó aleatoriamente una cantidad de sustrato, del lote perteneciente a la cuarta hora de fritura de cada día. Primero, se maceraba el sustrato crudo y se formaba una pasta, la cual se extraían aproximadamente 3.5 g, el cual era introducido al analizador halógeno de humedad, operando en programa de secado rápido. El mismo proceso se repetía para el sustrato frito. El análisis de humedad se realizaba por duplicado.

B. Contenido de Sólidos Disueltos en Solución. [24].

Se seleccionó aleatoriamente una cantidad arbitraria del sustrato, del lote perteneciente a la cuarta hora de fritura de cada día. Primero, se maceraba el sustrato crudo y se formaba una pasta. Luego se leía por triplicado los grados Brix en el refractómetro Abbe. El mismo proceso se repetía para los sustratos fritos.

C. Viscosidad. [21].

Se extrajo una muestra de aceite de la freidora en un recipiente de vidrio, rellenando tres cuartas partes de este. El viscosímetro se programó a las condiciones necesarias (inicialmente spindle 261 a 60 revoluciones por minuto). Tras programar el equipo, se tomó la lectura de viscosidad, la cual se registró pasados de tres minutos. Si, la muestra se encontraba fuera de rango (debajo del 40% y sobre el 60%), se cambia a la siguiente revolución más baja de la que se realizó el análisis previo. Se consideraron los datos de las revoluciones, temperaturas y el respectivo valor de viscosidad en centiPoise.

D. Índice de Refracción. [22].

Se tomó una muestra de aceite y se colocó en el prisma del refractómetro Abbe, luego se cierran los prismas y se hace circular agua por el instrumento, dejándolo reposar por unos minutos antes de tomar la lectura, con el fin de que la temperatura sea constante. Finalmente se ajustó la iluminación del foco para obtener el nivel determinado por la calibración, reportando la lectura en la escala de índice de refracción.

E. *Acidez Libre*. [25].

Se pesó una muestra de 0.5 g de aceite en un beaker de 250 mL mediante una balanza analítica, a este se le agregaron aproximadamente 15 mL de etanol neutralizado, con unas gotas de fenolftaleína e hidróxido de sodio al 0.7 N, en caliente. Luego se procedió a mantener la mezcla en caliente y, al romper en hervor, se colocó dos gotas de fenolftaleína y se tituló con hidróxido de sodio (0.7 N) hasta una coloración rosada.

F. *Índice de Peróxidos*. [26].

Se pesó aproximadamente 1 g de aceite en un erlenmeyer mediante balanza analítica. Inicialmente, se pipeteó 15 mL de una mezcla (3: 2) de ácido acético glacial y cloroformo, a la muestra. Posteriormente, se adicionaron 0.5 mL de una solución saturada (50%) de yoduro de potasio. La mezcla se incubó por un minuto para luego agregar 20 mL de agua destilada y proceder a valorar con tiosulfato de sodio, previamente estandarizado. La primera titulación se realizó teniendo como punto final la casi desaparición del tono amarillento. Finalmente, se le adicionó 2 mL de una solución indicadora de almidón y se tituló hasta la desaparición del color azul, llegando a una solución incolora.

G. *Prueba de Kreis para Rancidez Oxidativa*. [27].

Se pesaron 0.5 g de aceite, a esta se le agregaron 5 mL de diclorometano; 10 mL de solución acética 2:3 de ácido tricloroacético, y 1 mL de floroglucina, respetando el orden descrito. Luego se incubaron en un baño maría digital a 45 °C por 15 minutos. Tras retirar del baño maría, se agregó 4 mL de etanol y se aplicó agitación manual al vial. La muestra se transfirió a una celda espectrofotométrica, para medir su absorbancia mediante un espectrofotómetro de UV-visible a una longitud de onda de 540 nm, frente a un blanco de reactivos previamente preparado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. *Resultados del Análisis del Contenido de Humedad*.

Los datos que se presentan en la tabla 2 indican que, en promedio, la papa experimentó una mayor reducción de humedad; comportamiento esperado en base a los contenidos de humedad en cada alimento. De hecho, se observó una mayor liberación de vapor de agua al freír las papas en comparación con lo apreciado con los plátanos. Al asociar lo realizado experimentalmente con la teoría del proceso de fritura profunda, una mayor pérdida de humedad del sustrato tiene una mayor incidencia en la hidrólisis del aceite, propiciando un mayor deterioro del mismo.

TABLA 2
REDUCCIÓN PROMEDIO DEL CONTENIDO DE HUMEDAD POR SUSTRATOS EN CADA ENSAYO.

| Ensayo | Reducción promedio del contenido de humedad del sustrato durante el ensayo |
|---------|--|
| Plátano | 19.78% |
| Papa | 27.11% |

B. *Resultados del Análisis de la Concentración de Sólidos Disueltos en los Sustratos*.

La tabla 3 muestra que el aumento de los grados Brix en el caso de la papa es mayor que en el de los plátanos. Esto se puede correlacionar con la pérdida de humedad por parte de los sustratos que, en el caso de la papa, al perder mayor humedad, existe una mayor concentración de los grados Brix.

TABLA 3
AUMENTO PROMEDIO DE LOS ° BRIX POR SUSTRATOS EN CADA ENSAYO

| Ensayo | Aumento promedio de los grados Brix del sustrato durante el ensayo |
|---------|--|
| Plátano | 5.85 °Brix |
| Papa | 13.42 °Brix |

C. *Resultados del Análisis de Viscosidad*.

La Fig. 6 muestra la tendencia creciente que presenta la viscosidad, partiendo de una muestra virgen de aceite; reportando un aumento de aproximadamente 80 cP en cada ensayo. Este comportamiento que concuerda con el esperado según los fundamentos teóricos del análisis los resultados de la viscosidad llevan a la afirmación que, bajo las condiciones de simulación establecidas, la oleína de palma expuesta a una fuente de calor presenta un incremento paulatino en su viscosidad, dicho aumento no se ve afectado por la presencia o no de sustrato.

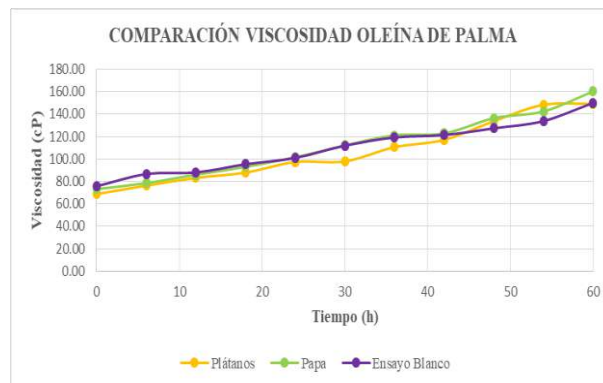


Fig. 6 Comparación de la variación de Viscosidad, durante las 60 horas de fritura profunda, para los 3 ensayos realizados.

D. *Resultados del Análisis del Índice de Refracción*

La Fig. 7 indica que para los tres ensayos existe un aumento del índice de refracción, respecto al 1.458-1.460 característico de la oleína de palma. En promedio, el aumento reportado en cada prueba es de 0.0025. Se puede recalcar que el ensayo blanco, a pesar de que no se utilizó ningún sustrato para freír, presenta un incremento del índice de refracción cercano a los obtenidos en los ensayos con sustrato. La tendencia creciente de este parámetro se ve explicada porque el índice de refracción aumenta con la longitud de los ácidos grasos y los compuestos poliméricos formados. [22].

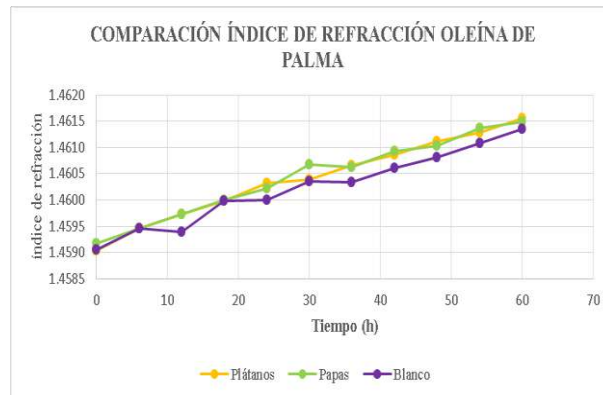


Fig. 7 Comparación de la variación del índice de refracción

E. Resultados del Análisis de Acidez Libre.

La Fig. 8 presenta el comportamiento creciente del %AGL en cada prueba. Los ensayos con sustrato reportan un mayor valor del %AGL, lo que indica que la presencia de sustrato tiene una influencia directa sobre la formación de ácidos grasos en la oleína de palma. También, resultó evidente como al utilizar papa como sustrato se tiene una mayor producción de ácidos grasos libres en el aceite; fenómeno que podría ser propiciado por la mayor reducción en la humedad que presentó el tubérculo.

El RCTCR 437: 2009, emitido por el gobierno de Costa Rica, indica un valor máximo del %AGL del 1.26 [28], límite representado por un línea negra en la Fig. 8. En específico, las simulaciones con plátano como sustrato este valor se supera a partir de las 42 horas de freído; mientras que, al usar papa como sustrato, el límite se sobrepasa a las 36 horas; un menor tiempo que se atribuye a la mayor rancidez hidrolítica.

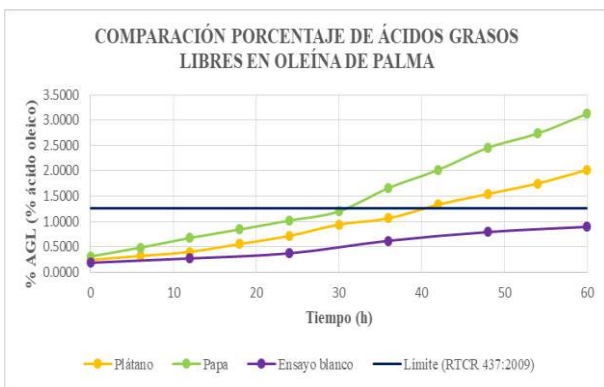


Fig. 8 Comparación de la variación del % Ácidos Grasos Libre

F. Resultados del Análisis del Índice de Peróxidos

La Fig. 9 ilustra la tendencia que presentó el IP durante el desarrollo de la operación de freído, donde se observó que, para los tres ensayos, la tendencia aumenta en las primeras horas de fritura hasta alcanzar un valor máximo y luego comienza a disminuir. Puntualmente, en la gráfica destacan los resultados del ensayo con plátano, puesto que se alcanza el máxima formación de IP, en un periodo más corto (12 horas); fenómeno que puede atribuirse a una mayor etapa de iniciación de la autooxidación al tener plátano como sustrato. [2]

La norma salvadoreña para grasas y aceites comestibles indica un límite máximo para el IP de 2.0 mEq de O_2^{-2}/kg de aceite [29], en el momento en el que es envasado. Se observó, para los tres ensayos, que a las primeras seis horas de freído (puntos negros en la gráfica) se supera el valor de aceptación. Cabe recalcar que el índice de peróxidos no refleja en su totalidad el grado de oxidación de un aceite, ya que depende del momento en el que se mida.

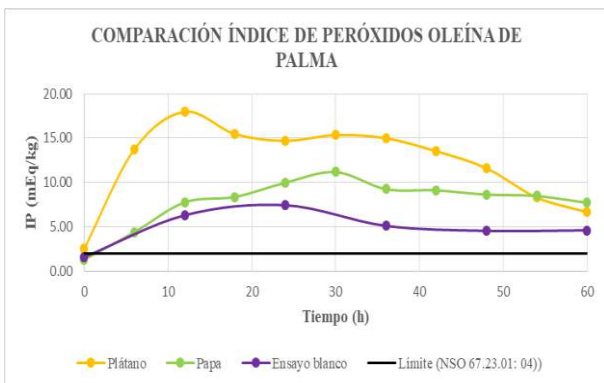


Fig. 9 Comparación de la variación del índice de peróxidos

G. Resultados del Análisis de la Prueba de Kreis para Rancidez Oxidativa.

La Fig. 10 expone la tendencia creciente que presenta el índice de Kreis durante las primeras horas de fritura hasta estabilizarse, en un valor cercano a 2.0 abs/g, aproximadamente a partir de la hora 24 (puntos negros) y mantenerse así hasta el fin del proceso, comportamiento que se repite para cada ensayo. Esto Kreis lleva a dos afirmaciones: Primero, confirma la presencia de aldehídos y cetonas debido a la tonalidad rojiza que adquieren las muestras. Segundo, permiten aseverar, para las condiciones de simulación e indistintamente de la presencia de sustrato, el aceite alcanza al mismo grado de formación de compuestos carbonilos; fenómeno que puede atribuirse a la característica dinámica de la formación de los productos secundarios en la rancidez.

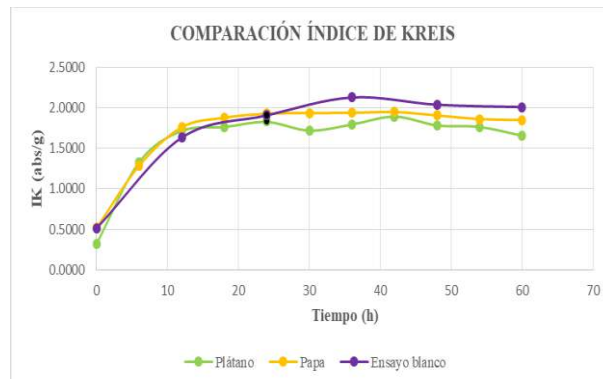


Fig. 10 Comparación de la variación del índice de Kreis

IV. CONCLUSIONES

La oleína de palma empleada como medio de fritura profunda discontinua, a una temperatura constante, sufre un proceso de degradación; evidenciado por el cambio de algunos de sus parámetros fisicoquímicos y la aparición de compuestos oxidativos. Entre los análisis realizados sobre las muestras extraídas, la literatura reconoce que el índice de peróxidos y el índice de Kreis no ofrecen un parámetro afinado del grado oxidativo del aceite; mientras que el contenido de acidez resulta un indicador certero. Al contrastar los resultados del %AGL de la oleína de palma, con la normativa presente en el RCTR 47: 2009, se encuentra que el aceite deja de ser apto para consumo a partir de las 42 horas de freído, al emplear plátano como sustrato; 36 horas, si se emplea papa como sustrato; y, si no se emplea sustrato, nunca se rebasa el límite expuesto por la norma.

La viscosidad e índice de refracción son parámetros físicos susceptibles a aumentar debido a la rancidez térmica del aceite, específicamente, por las reacciones de polimerización que ocurren. Al monitorear durante los distintos ensayos dichas variables, en efecto, se observó un aumento paulatino de las mismas; corroborando la relación positiva existente entre ambos parámetros y la exposición de un aceite (oleína de palma para este caso) a un proceso térmico.

El porcentaje de ácidos grasos libres, el índice de peróxidos y el índice de Kreis permiten verificar la presencia de compuestos asociadas con la rancidez oxidativa del medio de fritura, específicamente: ácidos grasos libres, peróxidos, y compuestos carbonilos. En las muestras de oleína de palma evaluadas se observó, en los tres ensayos, un aumento del % AGL en el tiempo; el alcance de un valor máximo, durante las primeras horas de fritura, seguido por una disminución paulatina para el IP; y una tendencia inicial creciente del IK, hasta estabilizarse y mantenerse (con una leve disminución) hasta el final del proceso.

El aceite de fritura muestra, con el transcurso del tiempo, cambios distintivos en sus propiedades cualitativas; los cuales permiten generar una noción sobre su grado de deterioro. La oleína analizada desarrolló, a lo largo de las simulaciones, las propiedades características de un aceite deteriorado: color marrón oscuro, aroma intenso desagradable y, para los ensayos con sustrato, la presencia de espuma y humo en la superficie. Elementos que otorgan evidencia cualitativa del deterioro del medio, más no un criterio exacto para determinar su descarte.

La operación de fritura tiene impacto sobre el enranciamiento del medio, propiciando el desarrollo de la rancidez oxidativa y rancidez hidrolítica. Puntualmente, los resultados muestran como los ensayos con sustrato presentan valores significativamente mayores para el porcentaje de ácidos grasos libres e índice de peróxidos (asociados a la rancidez oxidativa), con respecto al ensayo blanco. Adicionalmente, al tomar como referencia el porcentaje de ácidos grasos libres; se determina que el emplear papa como sustrato en el proceso de fritura profunda deriva en un mayor deterioro oxidativo de la oleína de palma, fenómeno que podría ser propiciado por la mayor reducción en la humedad que presentó la papa, indicando mayor rancidez hidrolítica.

RECONOCIMIENTOS

Los autores reconocen y agradecen el consejo y guía brindados por Aracely Artiga y. Luís Carlos Morán, durante todo el proceso.

REFERENCIAS

- [1]. Gunstone, F. *Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses*, 2nd ed., Oxford, Inglaterra: Wiley-Blackwell, 2011.
- [2]. Damodaran, S., Parkin, K. & Fennema, O. *Química de los alimentos*, 3ra ed., Buenos Aires, Argentina: Editorial Acirbia, 2010.
- [3]. GONZÁLEZ, J (s.f.) Curso de Biomoléculas. [En línea]. Disponible en: <http://www.ehu.es/biomoleculas/lipidos/lipid33.html>.
- [4]. Erickson, M. *Deep Frying - Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*, 2da ed., Illinois, Estados Unidos: AOCS Press, 2007.
- [5]. Tirado, D., Acevedo, D. & Enrique, L. "Freído por inmersión de los alimentos". *Revista ReCiTeIA*, vol. 12 (1), pp. 70-82, junio 2012.
- [6]. Ministerio de Salud Pública de Uruguay (MSP) (2011). Guía de Buenas Prácticas para Fritura de Alimentos. [En línea]. Disponible en: http://www.montevideo.gub.uy/sites/default/files/guia_de_buenas_practicas_para_fritura_de_alimentos_0.pdf.
- [7]. Choe, E. & Min, D. "Chemistry of deep-fat frying oils." *Journal of Food Science*, vol. 0(0), pp. R1-R10, mayo 2007.
- [8]. Sahin, S. & Gulum S. *Advances in deep-fat frying of foods*, 1st ed., Boca Raton, Estados Unidos: Taylor & Francis Group, 2009.
- [9]. Ziiaifar, A. "Oil Absorption during Deep-fat Frying: Mechanisms and Important Factors". Tesis doctoral en Ingeniería de Procesos Alimenticios, l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, París, Francia, junio 2009.
- [10]. Montes, N., Millar, I., Provoste, R., Martínez, N, Fernández, D., Morales, G. & Valenzuela, R. "Absorción de aceite en alimentos fritos". *Revista chilena de nutrición*, vol. 43 (1), pp. 87-91, octubre 2016.
- [11]. Akoh, C. *Food Lipids - Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, 4th ed., Boca Raton, Estados Unidos: Taylor & Francis Group, 2017.
- [12]. Davahastin, S. *Physicochemical Aspects of Food Engineering and Processing*, 1st ed., Boca Raton, Estados Unidos: Taylor & Francis Group 2010.
- [13]. Pokorny, J. "Substrate influence on the frying process." *Revista Grasas y Aceites*, vol. 49 (3), pp. 265-270, 1998.
- [14]. Badui, S. *Química de los Alimentos*, 4ta ed., México D.F., México: Pearson, 2006.
- [15]. Aguilar, I., Martínez, D. & Villalobos, A. "Implementación y optimización de métodos analíticos para evaluar la calidad de aceites de freído discontinuo". Trabajo de grado para Ingeniero Químico, Universidad Centroamericana José Simeón Cañas, Antiguo Cuscatlán, El Salvador, 2015.
- [16]. Organización mundial de la salud (OMS) (2015). Alimentación sana. [En línea]. Disponible en: <http://www.who.int/es/news-room/fact-heets/detail/healthy-diet>.
- [17]. Ayuso, M. "Estudio del papel de la nutrición sobre las enfermedades cardíacas e hipertensión". Trabajo de grado para Licenciado en Nutrición, Universidad de Extremadura. Badajoz, España, febrero 2018.
- [18]. Granados, S., Quiles, J., Gil, A. & Ramírez, M. "Lípidos de la dieta y cáncer". *Nutrición Hospitalaria*, vol. 21(2), pp. 44-54, 2006.
- [19]. Garidaju, T., Patel, Y., Gaziano, J. & Djoussé, L. "Fried Food Consumption and Cardiovascular Health: A Review of Current Evidence". *Nutrients*, vol. 7, 8424-8430, octubre 2015.
- [20]. German Society for Fat Science (DGF). (2012). Optimun deep-frying. [En línea]. Diponible en: http://www.dgfett.de/material/optimum_frying.pdf.
- [21]. Bockish, M. *Fats and Oils Handbook*, 1st ed., Hamburgo, Alemania: AOCS Press, 1998.
- [22]. Food Safety and Standards Authority of India (FSSAI) (2015). Manual of methods of analysis of foods: Oils and fats. [En línea]. Diponible en: http://old.fssai.gov.in/Portals/0/Pdf/Draft_Manuals/OILS_AND_FA_T.pdf.
- [23]. Diario Oficial de la Federación (1982). Norma Mexicana NMX-F-428-1982. Determinación de humedad (método rápido de la termobalanza). [En línea]. Disponible en: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-428-1982.PDF>.
- [24]. Diario Oficial de la Federación (1982). Norma Mexicana NMX-F-103-1982. Alimentos. Frutas y derivados. Determinación de grados Brix. [En línea]. Disponible en: <http://aniame.com/mx/wp-content/uploads/Normatividad/CTNNIAGS/NMX-F-101-SCFI-2012.pdf>.
- [25]. Norma ISO 660-2009 (2009). *Extracto de Norma ISO 660-2009*. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/44879.html>.
- [26]. Martínez, G., Hernandez, R. & Diaz, M. "Determinación de hidroperóxidos totales en aceite de girasol ozonizado mediante el método de oxidación ferrosa en xilenol naranja." *Revista Grasas y Aceites*, vol. 56(2), 147-152, 2005.
- [27]. Departamento de fisicoquímica de la UNAM (2012). Manual de Laboratorio de Alimentos I Procedimientos. [En línea]. Disponibles en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PROCEDIMIENTOS13-I_20566.pdf.
- [28]. DEPARTAMENTO DE REGLAMENTACIÓN TÉCNICA (REGLATEC) (2009). RTCR 437: 2009. Reglamento sobre la calidad e inocuidades de las grasas y aceites utilizadas durante la fritura de alimentos [En línea]. Disponible en: <https://www.reglatec.go.cr>.
- [29]. Diario Oficial (2004). NSO 67.23.01: 04. Norma para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales del CODEX. [En línea]. Disponible en: <https://defensoria.gob.sv/images/stories/varios/NORMAS/GRASAS%20Y%20ACEITES/NORMA%20FINAL%20ACEITES%20COMESTIBLES.pdf>.