

### **III.OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL**



### III.1. OBJETIVOS

De forma global, la primera etapa de este estudio consistió en seleccionar, a través de su evaluación, una serie de métodos analíticos adecuados para el control de calidad del proceso industrial de fritura en continuo. Para conseguir este objetivo global se plantearon los siguientes objetivos concretos:

- [1] Seleccionar una serie de métodos analíticos que permitan evaluar el grado de alteración del aceite de fritura y del producto frito, incluyendo métodos de aplicación sencilla junto a otros más complejos que nos den una información más detallada sobre las alteraciones que se producen durante el proceso de fritura. Esta selección se realizará en función de los antecedentes bibliográficos existentes y de los resultados obtenidos cuando estos métodos se apliquen sobre una serie de muestras de aceites y productos fritos que presenten un grado de alteración muy diferenciado.
- [2] Optimizar y validar cada uno de los métodos seleccionados, con el fin de garantizar su aplicabilidad y calidad.
- [3] Comprobar que estos métodos permiten evaluar de forma fiable el grado de alteración de los aceites de fritura y de los productos fritos en diversas condiciones de trabajo. Esta comprobación se llevará a cabo aplicando estos métodos en diversas empresas del sector durante diferentes periodos de tiempo.
- [4] Estudiar el grado de correlación entre los parámetros analíticos seleccionados, con el fin de determinar la relación entre su facilidad de determinación y su fiabilidad para medir la alteración de los medios de fritura o del producto frito.
- [5] Proponer finalmente una serie de parámetros para el control rutinario del proceso industrial de fritura en continuo y otros parámetros más complejos que deberían aplicarse con menor periodicidad para completar dicho control.

La segunda etapa de este estudio, de forma global, consistió en optimizar las condiciones de trabajo para mejorar la calidad y estabilidad de los productos fritos. Para conseguir este objetivo global se plantearon los siguientes objetivos concretos:

- [1] Seleccionar la combinación de antioxidantes, que adicionada en el medio de fritura, conduzca a una mayor calidad del aceite utilizado y del producto frito obtenido.
- [2] Evaluar el efecto de diferentes condiciones del proceso de fritura, sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito. Las condiciones a estudiar serán el tipo de aceite, el uso o no de la combinación de antioxidantes seleccionada y el envasado en atmósfera de nitrógeno.
- [3] Estudiar las correlaciones existentes entre el grado de alteración del aceite de fritura y la vida comercial del producto frito, con el fin de predecir la vida útil del producto a partir de los resultados obtenidos para el aceite de fritura o para el producto recién elaborado.

## **III.2. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL**

### **III.2.1. Primera etapa del estudio: optimización y selección de métodos analíticos para el control del proceso industrial de fritura en continuo**

#### **III.2.1.1. Optimización y selección de métodos analíticos mediante pruebas preliminares**

Durante la primera etapa del proyecto, en primer lugar, a partir de la revisión bibliográfica se eligieron una serie de métodos analíticos (Tabla 17) que se habían descrito como eficaces para controlar el proceso de fritura.

Tabla 17. Métodos de análisis seleccionados tras la revisión bibliográfica.

<b>Métodos</b>	<b>Características que evalúa</b>
Viscosidad <sup>a</sup>	Grado de polimerización de los triacilglicerolés (TG)
Constante dieléctrica	Formación de compuestos polares
Cociente Ac. Linoleico/Ac. Palmítico	Destrucción de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI)
Índice de yodo	Grado de insaturación (destrucción de AGPI)
Grado de acidez <sup>a</sup>	Hidrólisis de los triacilglicerolés
Determinación de hidroperóxidos <sup>b</sup>	Grado de oxidación primaria
Absorción al UV (232, 270 y 280 nm)	Grado de oxidación primaria y secundaria
Índice de p-anisidina	Grado de oxidación secundaria
Índice del ácido tiobarbitúrico (ATB)	Grado de oxidación secundaria
Oxifrit test <sup>a</sup>	Grado de alteración
Polímeros de TG (CLAE exclusión molecular-IR)	Grado de polimerización de los TG
Diacilglicerolés (CLAE exclusión molecular-IR)	Hidrólisis de los triacilglicerolés
Compuestos polares	Grado de alteración global de la fracción glicerídica
Análisis sensorial <sup>c</sup> (Aceptabilidad)	Grado de aceptación del producto frito

<sup>a</sup> sólo se probó en aceites.

<sup>b</sup> sólo se probó en las fracciones lipídicas extraídas de productos fritos.

<sup>c</sup> sólo se probó en los productos fritos.

La determinación de los hidroperóxidos lipídicos se realizó mediante el método del naranja de xilenol que consiste en una técnica sencilla, pero a la vez muy sensible y específica. Este método ha sido aplicado por primera vez a los productos fritos durante este proyecto (ver apartado IV.1.11 y anexo VI.4).

Estos métodos analíticos se optimizaron, se determinaron sus precisiones y se aplicaron sobre una serie de muestras de aceites, suministradas por 3 de las empresas participantes en el proyecto y obtenidas en condiciones habituales de procesado y en condiciones extremas. Con ello, se pretendió realizar una primera evaluación de los métodos seleccionados para conocer su aplicabilidad, sensibilidad y capacidad de discriminación entre muestras con diferente grado de alteración y descartar de esta forma aquellos métodos que no mostrasen utilidad.

Se tomaron las siguientes muestras:

Empresa 1 ⇒ 5 muestras.

- Mezcla de aceites frescos: oleína de palma y aceite de girasol, 30:70, v/v (O/G fresca).
- 4 Muestras de mezcla de oleína de palma y aceite de girasol, 30:70, v/v, sometidas a diferentes condiciones de fritura y con diferentes grados de alteración, identificadas como O/G 1, 2, 3, 4.

Empresa 2 ⇒ 4 muestras.

- Oleína de palma fresca (O fresca).
- Oleína de palma tomada al inicio de la producción, había pasado la noche en la freidora tras haber sido utilizada para freír durante el día anterior (OI).
- Oleína de palma tomada tras unas horas de fritura en continuo que corresponde a las condiciones habituales de trabajo (OT).
- Oleína de palma en condiciones límite de trabajo (muy alterada) (OL).

Empresa 3 ⇒ 3 muestras:

- Aceite de girasol fresco (G fresco).
- Aceite de girasol tomado al final del tren de fritura (salida de patatas fritas) (G1).
- Aceite de girasol tomado en la salida de posos de la freidora (G2).

A partir de los resultados obtenidos en estas pruebas preliminares ya se descartaron algunos métodos para controlar el grado de alteración de los aceites de fritura. Posteriormente, se aplicaron sobre productos fritos o sobre las fracciones lipídicas extraídas de ellos.

### **III.2.1.2. Control del proceso industrial de fritura en continuo**

En segundo lugar, durante esta primera etapa del proyecto, se comprobó que los métodos analíticos finalmente seleccionados eran capaces de evaluar de forma fiable el grado de alteración de los aceites y de los productos fritos obtenidos cuando el proceso de fritura se llevaba a cabo bajo diferentes condiciones. Para ello, se plantearon dos experimentos que consistieron en:

*III.2.1.2.1. Experimento 1: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de una semana en varias empresas.*

Mediante los métodos elegidos se controló el proceso de fritura a lo largo de una semana en tres empresas (Tabla 18). En los tres casos, las muestras se tomaron de lunes a viernes siguiendo una pauta adaptada a su horario de producción (Tabla 19). En las tres empresas, el lunes, se empezó a trabajar con la freidora limpia; pero las pautas de adición de aceite fresco y usado fueron las habituales de cada empresa y, por tanto, difirieron entre ellas. Todas las incidencias que se produjeron a lo largo de dicho periodo se anotaron y se tuvieron en cuenta para evaluar los resultados.

Tabla 18. Tipos de freidora utilizadas y muestras tomadas en las 3 empresas participantes.

Empresa participante	Tipo de freidora			Muestras	
	Marca	Capacidad	Tipo de calefacción	Medio de fritura	Producto frito
Empresa 1	Florigo	4250 L	Indirecta	Oleína de palma/ aceite de girasol 40/60, (v/v)	Patatas
Empresa 2	FMC Foodtech	500 L	Directa	Oleína de palma	Productos extrusionados de patata y maíz
Empresa 3	Alivio	1200 L	Directa	Aceite de girasol	Patatas

Tabla 19. Esquema diario de la toma de muestras de aceites y productos fritos en las tres empresas participantes.

Empresa 1		Empresa 2		Empresa 3	
Aceite	Producto frito	Aceite	Producto frito	Aceite	Producto frito
Inicial	-----	Inicial	-----	Inicial	-----
3 h <sup>1</sup>	3 h <sup>1</sup>	3 h	3 h	1 h 30'	1 h 30'
6 h	6 h	6 h	6 h	3 h 30'	3 h 30'
10 h	10 h	9 h 30'	9 h 30'	5 h 30'	5 h 30'
13 h	13 h	12 h 30'	12 h 30'	7 h 30'	7 h 30'
16 h	16 h	15 h 30'	15 h 30'	9 h 30'	9 h 30'

<sup>1</sup> tiempo de fritura transcurrido desde el inicio de la producción.

De esta forma, en cada empresa se debían tomar un total de 30 muestras de aceite, junto a una muestra del aceite fresco utilizado durante esa semana, y de 25 muestras de producto frito. No obstante, como este muestreo se adaptó en función de la pauta de rellenado de la cuba de fritura en cada empresa, es decir, de la adición del aceite fresco y del aceite reutilizado. En realidad, en la empresa 1, se preveían tomar 35 muestras de aceite, puesto que se tomaron 2 muestras iniciales cada día, antes y después de añadir la cantidad de aceite fresco necesaria para normalizar el grado de acidez del medio de fritura. En la empresa 2, se debían tomar 37 muestras de aceites, puesto que además de las muestras indicadas en la Tabla 19, cada vez que se añadía aceite reutilizado se tomaba una muestra del mismo. Mientras que en la empresa 3 se debían tomar las muestras con arreglo a la Tabla 19. Finalmente, en la empresa 1 debido a una obturación del grifo de la cuba se dejaron de tomar la penúltima muestra de aceite y de producto frito, mientras que la última muestra de aceite se malogró durante su transporte. En la empresa 2, por cuestiones de planificación de producción no se obtuvieron la última muestra de aceite y de producto frito; mientras en la empresa 3, debido a una avería en el quemador de la freidora se dejaron de tomar las 4 últimas muestras de aceite y de producto frito (ver apartado IV.3.1; todas ellas correspondientes al último día de muestreo).

A partir del análisis de estas muestras mediante los métodos elegidos se han establecido: la utilidad de estos métodos para controlar el proceso de fritura y la calidad del producto frito; la relación existente entre los resultados de estos parámetros analíticos; y los intervalos en que se mueven sus valores normales durante el proceso de fritura. Además, para la interpretación de estos resultados se tuvo en cuenta una serie de datos suministrados por las empresas, como son: a) grado de acidez de los aceites; b) evolución de la temperatura de la cuba; y c) pauta de rellenado de la cuba.

*III.2.1.2.2. Experimento 2: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de cinco semanas consecutivas en varias empresas.*

En cada empresa, cada semana y durante 5 semanas consecutivas, se tomó una muestra del medio de fritura y una muestra del producto frito. Las muestras se tomaron a las 12 horas del lunes de la primera semana, del martes de la segunda

semana y así sucesivamente hasta llegar al viernes de la quinta semana. También se tomaron muestras en cada una de las empresas participantes de los correspondientes aceites frescos utilizados a lo largo de estas 5 semanas. El número y tipo de muestras que se tomaron en cada una de las empresas participantes figura en la Tabla 20.

Tabla 20. Muestra tomadas en las empresas participantes en el experimento 2<sup>1</sup>.

Empresa participante	Tipo de producto frito y naturaleza del medio de fritura
Empresa 1	5 muestras de patatas fritas en la mezcla oleína de palma/aceite de girasol (60:40, v/v) y sus 5 aceites de fritura correspondientes
Empresa 2	5 muestras de productos extrusionados de maíz o patata fritos en oleína de palma y sus 5 aceites de fritura correspondientes
Empresa 3	5 muestras de patatas fritas con aceite de girasol y sus 5 aceites de fritura correspondientes
Empresa 4	5 muestras de patatas fritas con aceite de soja y sus 5 aceites de fritura correspondientes
Empresa 5	5 muestras de patata fritas en la mezcla manteca de palma/aceite de soja (50:50, v/v) y sus 5 aceites de fritura correspondientes
Empresa 6	5 muestras de productos extrusionados de maíz o patata fritos en aceite de soja y sus 5 aceites de fritura correspondientes

<sup>1</sup> El número de muestras de aceite fresco tomadas en cada empresa fue diferente puesto que dependió del número de lotes de aceite utilizados a lo largo de las 5 semanas.

Con este muestreo se pretendió obtener muestras representativas de todas las situaciones que se pueden producir durante la fabricación de productos fritos. Con ello, podremos ver el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para estas muestras y los resultados obtenidos a partir del muestreo realizado en tres empresas durante una semana en condiciones controladas (descrito en el apartado anterior).

### **III.2.2. Segunda etapa del estudio: influencia de las condiciones de trabajo**

Esta segunda etapa consistió en optimizar las condiciones de trabajo para mejorar la calidad y estabilidad de los productos fritos. Para ello se plantearon dos estudios experimentales:

### III.2.2.1. Experimento 3: influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito.

En primer lugar, se estudió el efecto de diferentes combinaciones de antioxidantes “naturales” sobre la calidad del medio de fritura, y sobre la composición, estabilidad oxidativa y aceptabilidad sensorial del producto frito. Las combinaciones de los antioxidantes, que se eligieron de acuerdo con las empresas participantes, se probaron con arreglo a un diseño factorial 2 x 2 x 3, resultando los 12 tratamientos que figuran en la Tabla 21. Las muestras de producto frito obtenidas de cada uno de estos tratamientos fueron analizadas recién elaboradas y a los 8 y 16 meses de almacenamiento.

Tabla 21. Combinaciones de antioxidantes adicionadas al medio de fritura (oleína de palma).

Tratamientos	Ácido cítrico <sup>a</sup>	Palmitato de ascorbilo	Extracto de tocoferoles <sup>b</sup>
	mg/L de aceite	mg/L de aceite	mg/L de aceite
1	0	0	0
2	0	0	250
3	0	0	500
4	0	500	0
5	0	500	250
6	0	500	500
7	250	0	0
8	250	0	250
9	250	0	500
10	250	500	0
11	250	500	250
12	250	500	500

<sup>a</sup> El ácido cítrico fue vehiculado en propilenglicol debido a su baja liposolubilidad.

<sup>b</sup> El extracto de tocoferoles fue vehiculado en aceite de girasol refinado.

El extracto de tocoferoles y el palmitato de ascorbilo fueron suministrados por Danisco (Copenhague, Dinamarca). El ácido cítrico fue obtenido de Fluka (Buchs, Suiza), mientras el propilenglicol fue suministrado por Aldrich (Steinheim, Alemania).

Este experimento se realizó en una única empresa utilizando una freidora FMC Foodtech (Chicago, IL, USA) de 500 litros con calefacción directa mediante resistencias. Dicha freidora presentó una relación de *turnover* de 6h 12' en las condiciones ensayadas. Los 12 tratamientos se realizaron en doce días diferentes, siempre después de haber limpiado la freidora y utilizando la oleína de palma procedente de un mismo lote. El producto que se frió fue en todos los casos un producto extrusionado de fécula de patata, que se encontraba entre los más comercializados por parte de la empresa participante. Los diferentes antioxidantes fueron añadidos a la cuba de fritura una vez se hallaba llena con el total del aceite fresco a una temperatura de 120 °C. Los antioxidantes se añadieron tan rápidamente como fue posible (aprox. 30 s). A continuación, se pusieron en movimiento las palas giratorias hasta que se alcanzó la temperatura de fritura de 195 °C. Esta operación se realizó de esta manera para conseguir una completa homogeneización de los antioxidantes en el medio de fritura antes de empezar a freír. El producto salía frito tras 33 segundos en la cuba de fritura.

Una vez en marcha el proceso de fritura, se recogió aceite a los 3 min del inicio del mismo y a los 45 min. Este último tiempo corresponde al tiempo máximo de trabajo sin necesidad de añadir aceite fresco a la freidora. Entre los 10-12 min desde el inicio del proceso de fritura se recogió el producto frito en un silo vacío. El producto se envasó en bolsas fabricadas de un *film* de polipropileno coextrusionado metalizado y polipropileno coextrusionado transparente de 20 micras (Polibol, Zaragoza, España) que presentan una permeabilidad al vapor de agua  $<1 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$  según las condiciones del test ASTM F1249 (*American Society for Testing and Materials*) donde la humedad relativa (HR) fue del 90% y temperatura ( $T^a$ ) de 38 °C y una permeabilidad al oxígeno de  $80 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$  según las condiciones del test ASTM D3985 (HR 0% y  $T^a$  23 °C). Las primeras 80 bolsas de 20 gramos de cada tratamiento se utilizaron para llevar a cabo este estudio.

### III.2.2.2. Experimento 4: influencia del tipo de aceite, adición de antioxidantes y envasado sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito.

Este experimento consistió en un diseño factorial (2 x 2 x 2 x 3 x 3) donde se estudiaba la influencia de diferentes condiciones de trabajo (Tabla 22) sobre la calidad del medio de fritura y sobre la composición, estabilidad oxidativa y características sensoriales del producto frito. La combinación de antioxidantes que se añadió en este estudio se eligió a partir de los resultados del experimento anterior a tiempo 0, es decir, a partir de los resultados de los aceites de fritura y del producto frito recién elaborado.

Tabla 22. Condiciones de trabajo estudiadas (factores del diseño).

Factores del diseño	Características
Tipo de aceite (2)	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (60:40, v/v)-soja
Antioxidante <sup>1</sup> (2)	Adición-no adición
Envasado (2)	Envasado sin N <sub>2</sub> -envasado con N <sub>2</sub>
Tiempo de fritura (3)	15', 6h 15' y 12h 15'
Tiempo de almacenamiento (3)	0, 4 y 8 meses

<sup>1</sup> palmitato ascorbilo 500 mg/L+ extracto de tocoferoles 250 mg/L.

Para realizar este experimento se trabajó con dos empresas, una que freía en una mezcla de oleína de palma/aceite de girasol y la otra que lo hacía en aceite de soja. Para obtener todos los tratamientos que derivan de este diseño factorial en cada una de las empresas se siguió el siguiente plan de muestreo (Figura 32).

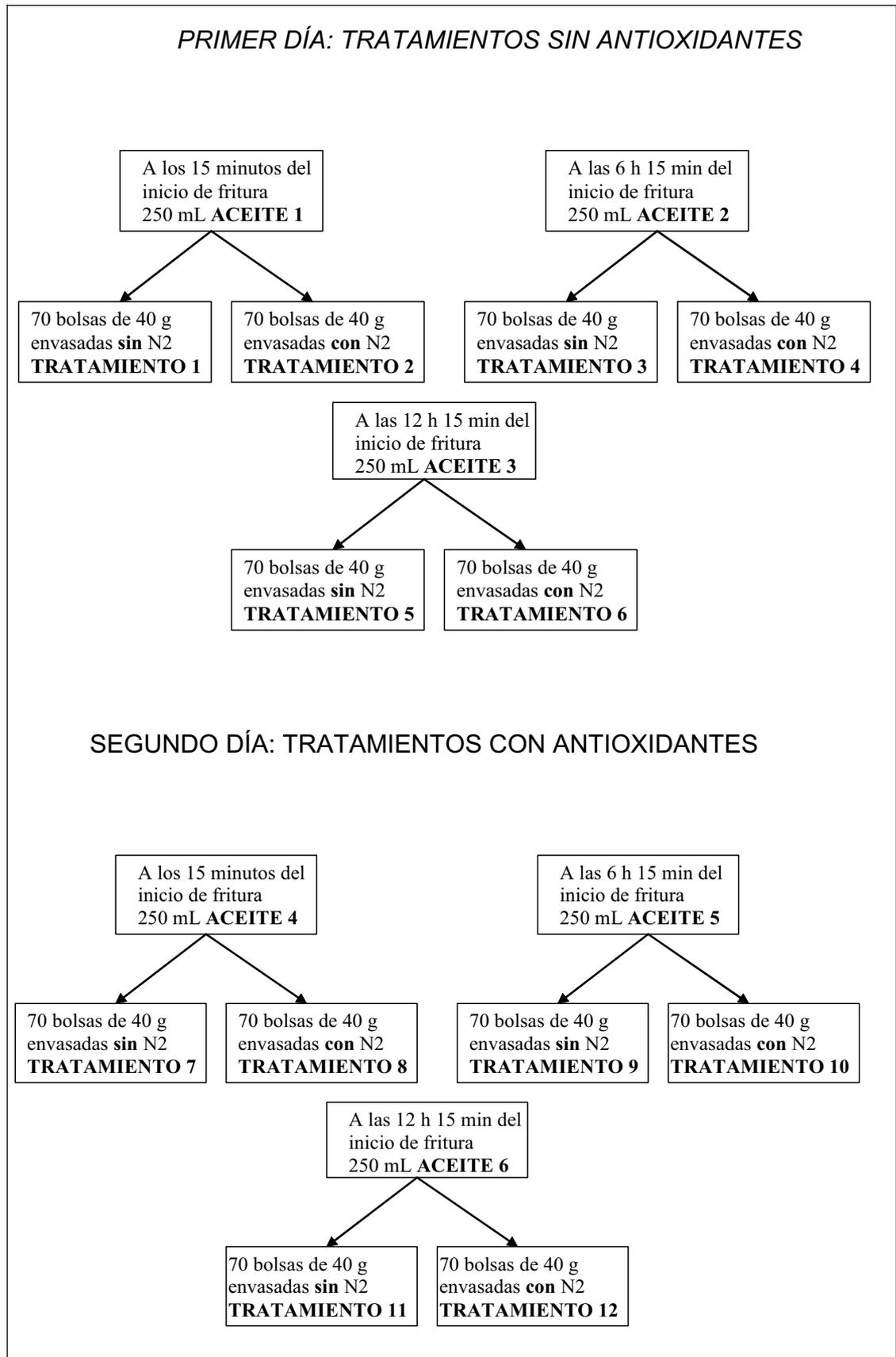


Figura 32. Esquema del plan de muestreo que se llevó a cabo en cada una de las dos empresas participantes.

Los muestreos en las dos empresas se realizaron en días consecutivos (miércoles y jueves), resultando un total de 12 muestras de aceite y 24 muestras de producto frito. En ambas empresas, se utilizaron freidoras de la misma marca Florigo (Woerden, Holanda) ambas de calefacción indirecta. La capacidad para la freidora de la empresa 1, que fríe con mezcla de oleína de palma/ aceite de girasol 60:40, v/v, es de 4250 litros y una relación de *turnover* de 14 h 45', mientras que en la empresa 2, que fríe con aceite de soja la freidora tiene una capacidad de 3300 L y una relación de *turnover* de 12 h 30'. También en ambas empresas se frió patata de la variedad Agria y las muestras se envasaron en bolsas de *film* de polipropileno biorientado Metallyte MM 488 de 20 micras (Ticineto, Italia), metalizado por una cara y con una superficie de amplio rango de sellado por la otra. Estas bolsas presentaban una permeabilidad al vapor de agua de 0,7 g/m<sup>2</sup>/24 h según la norma ASTM F1249 y una permeabilidad al oxígeno de 100 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h según la norma ASTM D3985. Cuando las muestras se envasaron en atmósfera de nitrógeno, el oxígeno residual de la bolsa se situó aproximadamente en el 3 %.

La combinación de antioxidantes elegida fue: palmitato de ascorbilo (500 mg/L medio de fritura) y extracto de tocoferoles (250 mg/L medio de fritura), este último, vehiculado en aceite de girasol. Los antioxidantes se añadieron en el filtro de aceite cuando el aceite de la freidora estaba a 120 °C. Esta operación se realizó tan rápidamente como fue posible y duró entre 1 y 2 min. Una vez añadidos los antioxidantes, se subió hasta la temperatura de fritura (170-180 °C en la empresa 1 y 175-180 °C en la empresa 2) y tras iniciarse el proceso de fritura se recogieron muestras tanto del aceite como de producto frito (Figura 32).

Durante la semana del muestreo y la semana anterior se trabajó con el mismo tanque de suministro de aceite. Durante este periodo, en este tanque no se descargó aceite fresco. Con ello se pretendió evitar el efecto que puede tener el lote de origen del aceite sobre los resultados. Además, se respetaron las pautas de adición de ambas empresas. En la empresa 1, la producción semanal se inició con aceite usado procedente de la semana anterior que había sido guardado en el tanque. La acidez de este aceite, una vez en la cuba de fritura, se mantuvo entre 0,20 y 0,25 mediante la adición de aceite fresco, usado o bien sus mezclas. En cambio, en la empresa 2, la producción semanal se inició con aceite fresco y se

fue adicionando aceite fresco y usado, siguiendo la pauta general de adición de 2 horas de aceite fresco y 30 minutos de aceite usado. En este caso, el aceite usado provenía de la semana anterior y se encontraba guardado en un tanque hasta el momento de su adición.

