

UNIVERSIDAD DEL VALLE
DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería

Correlación entre la percepción sensorial y el
análisis químico de la rancidez en un snack

**Trabajo de Graduación presentado por
Marina Esther Orellana Catalán
para optar al grado académico de
Licenciada en Ingeniería en Ciencias de Alimentos**

Guatemala
2015

Correlación entre la percepción sensorial y el análisis químico de la rancidez en un snack

UNIVERSIDAD DEL VALLE
DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería

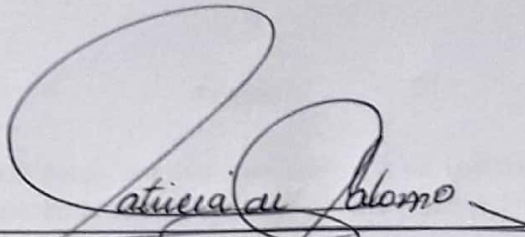
Correlación entre la percepción sensorial y el
análisis químico de la rancidez en un snack

**Trabajo de Graduación presentado por
Marina Esther Orellana Catalán
para optar al grado académico de
Licenciada en Ingeniería en Ciencias de Alimentos**

Guatemala
2015

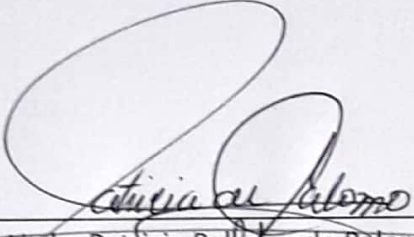
Vo. Bo. :

(f)

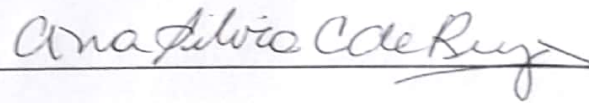

Licda. Patricia Palacios de Palomo
Asesor

Terna Examinadora:

(f)


Licda. Patricia Palacios de Palomo

(f)


Licda. Ana Silvia Colmenares de Ruiz

(f)


Inga. Silvia María De León Serrano

Fecha de aprobación: Guatemala, 19 de enero de 2015 ✓

Prefacio

Agradezco a mis catedráticos por sus enseñanzas, a mi familia y compañeros de trabajo quienes me dieron su colaboración y el apoyo para la elaboración de este trabajo.

Índice

Contenido

Prefacio	XI
Lista de cuadros.....	XV
Lista de figuras	XVII
Resumen.....	XIX
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes y marco teórico.....	3
2.1 Lípidos (grasas y aceites).....	3
2.2 Frituras: Una aplicación de lípidos en alimentos	7
2.3 Deterioro de las grasas.....	9
2.4 Frituras de maíz (tortilla chips)	12
2.5 Deterioro de las grasas y salud	14
2.6 Vida de anaquel	14
2.7 Análisis sensorial y deterioro de las grasas	15
2.8 Humedad y actividad de agua en snacks	16
2.9 Índice de anisidina	18
3. Justificación	23
4. Objetivos	25
4.1 Generales	25
4.2 Específicos	25
5. Variables	27
5.1 Independientes	27
5.2 Dependientes	27
6. Metodología.....	29
6.1 Muestras	29
6.2 Análisis sensorial	29
6.3 Método de extracción de grasa	30
6.4 Determinación del índice de p-anisidina.....	31
6.5 Determinación de actividad de agua	32
7. Resultados.....	33
7.1 Datos	33
7.2 Costo de un panel sensorial	34

8. Discusión	37
9. Conclusiones y recomendaciones.....	45
10. Bibliografía	47
11. Anexos.....	51
Boleta de análisis sensorial	51
Análisis sensorial	52
Análisis de muestras.....	52

Lista de cuadros

	PAGINA
Cuadro No.1 Información de cultivos productores de aceite	4
Cuadro No.2 Uso de aceite a nivel mundial	5
Cuadro No.3 Consumo de aceites	5
Cuadro No.4 Mecanismo de oxidación de lípidos_	11
Cuadro No.5 Efecto de temperatura.....	20
Cuadro No.6 Muestras y condiciones	29
Cuadro No.7 Resultados de humedad	33
Cuadro No.8 Resultados de actividad de agua.....	33
Cuadro No.9 Resultados de índice de p-anisidina.....	33
Cuadro No.10 Resultados sensoriales.....	34
Cuadro No. 11 Velocidad de reacción de índice de p-anisidina	34
Cuadro No. 12 Costo de análisis sensorial	35
Cuadro No. 13 Gastos en lapso de 12 meses	35
Cuadro No.14 Costos de análisis de índice de anisidina	35

Lista de figuras

	PAGINA
Figura No.1 Triglicérido	3
Figura No.2 Ácidos grasos libres aumentan durante la fritura	8
Figura No.3 Reacción de Maillard	9
Figura No.4 Diagrama de una línea de tortilla chip	13
Figura No.5 Isoterma de humedad	17
Figura No.6 Velocidad de degradación y actividad de agua	18
Figura No.7 Reacción de compuestos carboxílicos con p-anisidina	19
Gráfico No.1 Porcentaje de humedad en muestras a 25, 35 y 45°C	39
Gráfico No.2 Porcentaje de actividad de agua en muestras a 25, 35 y 45°C	40
Gráfico No.3 Puntuación sensorial en muestras a 25, 35 y 45°C	41
Gráfico No.4 Índice de anisidina en muestras a 25, 35 y 45°C	42
Gráfico No.5 Correlación de índice de anisidina y sensorial 35 y 45°C	43

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo establecer una relación entre la percepción sensorial de la rancidez y el análisis del índice de anisidina de un snack. Con ello se pretendía que las industrias dedicadas a la elaboración de este tipo de productos, posean además del panel sensorial, otro método de respaldo para la determinación de la vida de anaquel final del producto.

Para lograr el objetivo se obtuvieron muestras de snacks (nacho) en la línea de empaque de una empresa productora de alimentos. Dividiéndolas en tres grupos, cada uno de ellos se colocó en incubadoras a 25 y 35 y 45°C con humedad relativa controlada de alrededor de 30, 30 y 70% en cada una de ellas respectivamente. Los análisis se realizaron durante un periodo de 2 meses con frecuencia de 10 días.

Los análisis consistieron en dos fases, una sensorial y otra analítica, dentro de esta última la determinación del índice de p- anisidina, adicionalmente se determinó humedad y actividad de agua. Para el análisis sensorial se requirió de un panel entrenado conformado por colaboradores de la empresa de snacks, entre ellos auxiliares y supervisores del departamento de aseguramiento de calidad, los cuales conocen e identifican la percepción del sabor rancio. La prueba aplicada fue un test de intensidad, buscando encontrar percepción de deterioro. Simultáneamente en cada análisis se determinó el índice de p-anisidina de la grasa del snack, esta se obtuvo por medio del método de extracción de grasas por soxhlet. (Bente Lise & Rune, 2011)

Se logró determinar que el producto presenta notas rancias a partir de 39 días de almacenamiento a 45°C y luego de 57 días de almacenamiento a 35°C, en cuanto a las muestras almacenadas a 25°C no se reportan notas rancias durante el tiempo de estudio de 61 días de almacenamiento. La correlación del índice de p-anisidina y la percepción sensorial del snack si se basa en los análisis realizados en este estudio puede ser dada por $y=0.2x+7.2$ (Donde y = índice de anisidina, x = Punteo sensorial en una escala de 1 a 5).

Se logró determinar que a mayor temperatura de incubación mayor es la velocidad de reacción en el deterioro de la grasa, por lo tanto se percibe el sabor a rancio en menor tiempo. Además, la correlación entre el índice de p-anisidina y la percepción del sabor a rancio es inversamente proporcional, puede llegar a ser exponencial.

1. Introducción

En los últimos años ha incrementado la popularidad de los snacks, acompañado del crecimiento de la industria de comida rápida, quien recae fuertemente en la fritura por inmersión. (O'Brien R. D., 2009). La fritura implica el contacto del aceite, aire y el alimento a una alta temperatura entre 150 a 190°C. (Choe & Min, 2007). Durante este proceso se llevan a cabo tres tipos de cambio; un cambio físico cuando el agua del alimento es expulsada, y luego sustituida por el aceite de fritura; un cambio químico en la sustancia de fritura debido al efecto de la alta temperatura en el medio de cocción; y un cambio químico en el alimento una vez que se le transfiere a este el aceite de fritura (Bouskou & Elmadfa, 1991).

Dentro del proceso es de vital importancia la extensiva degradación y el proceso químico de transformación que se da cuando los aceites son calentados (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999). Los lípidos en los aceites son susceptibles a auto-oxidación y foto-oxidación. (Bente Lise & Rune, 2011). Esto se ve acelerado debido a las condiciones de almacenamiento de los diferentes productos, expuestos durante su transporte a altas temperaturas, exposición al sol, entre otros factores. La oxidación de los aceites se ve influenciada por muchos factores como lo es la composición de los ácidos grasos, procesamiento del aceite, calentamiento, luz, transición de metales y antioxidantes (Bente Lise & Rune, 2011).

Basado en que los cambios químicos que se llevan a cabo en el aceite de los snacks limita la vida útil del producto, es de vital importancia su análisis y control. ¿Cómo determinar si la grasa presente en un producto está deteriorada? Muchas industrias se apoyan en los métodos de análisis sensorial, datos que deben ser respaldados por un análisis fisicoquímico. El mecanismo de oxidación lipídica se ha presentado por medio de un mecanismo de radicales libres (Romero, Doval, & Sturla, 2004). Por lo que comúnmente se analiza la oxidación que se ha llevado a cabo.

En este estudio se propone el análisis de p-anisidina, ya que la rancidez de los aceites y grasas se debe principalmente a los compuestos carboxílicos volátiles, pero la p-anisidina también reacciona con productos de oxidación aldehídicos y cetónicos no volátiles. A pesar de esta diferencia, correlaciones satisfactorias se ha observado entre el índice de anisidina y el contenido de compuestos volátiles en aceites blanqueados (Kamal-Eldin & Pokorny, 2005).

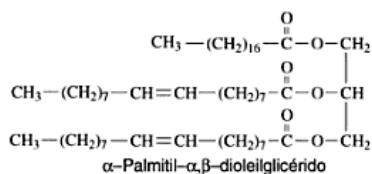
2. Antecedentes y marco teórico

2.1 Lípidos (grasas y aceites).

Los **lípidos** son grupos de compuestos constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno que integran cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas, aunque también contiene fósforo y nitrógeno. Las grasas y los aceites son los principales lípidos que se encuentran en los alimentos, y contribuyen a la textura, y en general, a las propiedades sensoriales y de nutrición; no hay una distinción entre ambos grupos, aun cuando muchos consideran que las grasas son de origen animal y los aceites de origen vegetal (Badui, 2006).

Las grasas y aceites están constituidos casi totalmente por triglicéridos, que son una molécula de glicerina con tres de ácidos grasos. La mayoría de los triglicéridos naturales son mixtos; es decir, 2 o 3 de sus ácidos grasos son diferentes. En la posición β es referente la presencia de ácidos insaturados. (Yúfera, 1995)

Figura No.1 Triglicérido



(Yúfera, 1995)

Se conoce muy bien que los lípidos en los aceites son susceptibles a auto-oxidación y foto-oxidación durante procesamiento y almacenamiento. Esto ha sido reconocido como un problema grave en la industria, ya que lleva a sabores indeseables, descomposición de la calidad nutricional, y la producción de compuestos tóxicos. La oxidación de los aceites se ve influenciada por muchos factores como lo es la composición de los ácidos grasos, procesamiento del aceite, calentamiento, luz, transición de metales y antioxidantes (Bente Lise & Rune, 2011).

- **Fuentes de grasas y lípidos.**

La principal fuente de aceites vegetales son las semillas de plantas anuales, las cuales muchas veces no son cultivadas únicamente como fuente de aceite sino también por su uso como alimentos con alto contenido de proteína. Otra fuente de aceite vegetal es la pulpa de los frutos de los árboles productores de aceite, tales como el olivo, coco y palma. Por último, también se pueden obtener grasa de animales domésticos tales como manteca de cerdo, cebo de vaca y oveja, grasa de leche. (O'Brien R. D., 2009)

Los avances en agricultura ha hecho posible suplir la demanda de aceite generada por el crecimiento de la población mundial a través de fuentes renovables. Los cultivos principalmente usados para la producción aceites vegetales comestibles con su porcentaje de aceite están listados en la Tabla No.1. Nótese en dicha tabla que la Palma no tiene comparación con respecto al resto en cuanto a rendimiento, debido a que se puede obtener aceite tanto de la semilla como del corazón de palma. La mayoría de estos cultivos son anuales, sin embargo la palma es perenne con dos cultivos por año. (O'Brien R. D., 2009)

Cuadro No.1 Información de cultivos productores de aceite			
Cultivo productor	Contenido de aceite, %	Rendimiento, Lbs/Acre	Áreas de producción
Semillas			
Canola	40-45	647-728	Canadá, China, India, Francia, Austria, Reino Unido, Alemania, Polonia, Bélgica, Italia, Luxemburgo, Irlanda, Grecia, Portugal, España, Dinamarca, Checoslovaquia, Estados Unidos.
Maíz	3.1-5.7	215-390	Estados Unidos, México, Canadá, Japón, China, Brasil, Sur África, Argentina, Rusia, CIS, Bélgica, Francia, Italia, Alemania, España, Reino Unido.
Algodón	18-20	185-210	China, Rusia, Estados Unidos, India, Pakistán, CIS, Brasil, Egipto, Turquía, Australia.
Manía	45-50	1384-1538	China, India, Nigeria, Estados Unidos, Senegal, Sur África, Argentina.
Cártamo	30-35	545-635	China, India, Estados Unidos, España, Portugal.
Soya	18-20	456-506	Estados Unidos, Brasil, Argentina, China, India, Paraguay, Bolivia.
Girasol	35-45	419-539	Rusia, Argentina, CIS, Austria, Francia, Italia, Alemania, España, Estados Unidos, Reino Unido.
Fruto y Corazón			
Coco	65-68	350-370	Filipinas, Indonesia, India, México, Sri Lanka, Tailandia, Malasia, Vietnam, Mozambique, Nueva Guinea, Costa Ibor.
Olivo	15-35	90-260	España, Italia, Grecia, Tunicina, Turquía, Morocco, Portugal, Siria, Argelia, Yugoslavia, Chipre, Egipto, Israel, Libia, Jordania, Líbano, Argentina, Chile, México, Perú, Estados Unidos, Australia.
Palma	45-50	3150-3330	Malasia, Indonesia, China, Filipinas, Pakistán, México, Bangladesh, Columbia, Ecuador, Nigeria, Costa Ibor.
Corazón de Palma	44-53	350-370	Malasia, Indonesia, China, Filipinas, Pakistán, México, Bangladés, Columbia, Ecuador, Nigeria, Costa Ibor.

(O'Brien R. D., 2009)

- **Tipos de aceites vegetales y su consumo.**

Clima y disponibilidad ciertamente afectan los hábitos alimenticios, la Tabla No.2 muestra el consumo de aceites tanto en Estados Unidos como a nivel mundial. Nótese de la tabla que el aceite de palma se ha convertido en la mayor fuente de aceite en el mundo, seguido de aceite de soya, canola y girasol (O'Brien R. D., 2009).

Cuadro No.2 Uso de aceite a nivel mundial				
Posición	Consumo		Consumo, %	
	Aceite	Millones, lb	USA	Mundial
1	Palma	72,292	4.7	33.1
2	Soya	69,828	67.8	24.2
3	Canola	34,474	7.2	15.2
4	Girasol	18,678	1.4	8.5
5	Manía	11,088	1.0	5.1
6	Algodón	10,098	3.3	4.3
7	Corazón de Palma	8,316	2.0	3.6
8	Coco	7,260	4.3	2.9
9	Oliva	6,270	1.9	2.7
10	Maíz	2,483	6.4	0.4
	Total	240,787	100	100

(O'Brien R. D., 2009)

El uso de aceite en los Estados Unidos se ha incrementado más de cuatro veces que los niveles de hace 55 años. Este incremento se debe al crecimiento poblacional, consumo personal, desperdicio de alimentos y cambios en los hábitos de preparación de alimentos. Además del crecimiento de la popularidad de los snacks, acompañado del crecimiento de la industria de comida rápida, quien recae fuertemente en la fritura por inmersión. La Tabla 3 muestra este incremento de consumo de aceites. (O'Brien R. D., 2009)

Cuadro No.3 Consumo de aceites							
Tipo de grasa	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2005
Vegetal	24.0	26.7	39.0	44.7	52.5	63.0	75.2
animal	21.9	18.5	14.1	12.3	8.5	10.2	10.4
Total	45.9	45.3	53.1	57.0	61.0	73.2	85.6

(O'Brien R. D., 2009)

2.1.1 Aceite de soya. Este aceite se obtiene de las semillas de la soya. Este pasó de ser un aceite no importante a ser el más importante en Estados Unidos luego de la Segunda Guerra Mundial. Representa el 65% del aceite vegetal usando en este país y un 55% del usado a nivel mundial. Su uso se basa en la manufactura de manteca vegetal para repostería y fritura, mantecas vegetales líquidas, margarina y aceites para ensalada y cocina (Lawson, 1995).

En el estudio de Tyagi y Vasishtha se menciona que es considerado superior a otros aceites vegetales y grasas hidrogenadas desde un punto de vista nutricional debido a su alto contenido de PUFA (polyunsaturated fatty acids), ácidos grasos polinsaturados, pero es inferior en su estabilidad térmica a altas temperaturas (Tyagi & Vasishtha, 1996)

2.1.2 Aceite de palma. Este aceite es de los más importantes a nivel mundial y su uso ha crecido a un ritmo muy rápido en los últimos años. El aceite de palma es un extracto semisólido de la pulpa del fruto. El fruto crece en los arbustos, con un peso del arbusto de alrededor de 40lbs. Con buenas técnicas de cultivo los árboles de palma proveen más aceite por acre que cualquier otra planta de aceite, una planta típica provee de 1 a 1.5 toneladas/acre, comparado con el de soya que provee 300lb/acre. Además las plantas tienen una vida productiva de 30 a 40 años (Lawson, 1995).

Hubo discusiones sobre los límites de importación de este aceite, sin embargo se cree que el pánico fue en vano. Una de las razones se basaba en el consumo de aceite en Europa, India, Japón y otros países orientales, aumentado significativamente por un ritmo rápido de importación del aceite de palma de Malasia. La segunda razón era el hecho que el contenido de grasa saturada del aceite de palma es cercano a un 50% de ácidos grasos saturados. Actualmente su uso se centra en manteca y margarina. Su uso es importante en la cocción de alimentos en Europa y el Oriente (Lawson, 1995).

2.1.3 Aceite de girasol. La planta de girasol se cultiva para la producción de aceite en grandes cantidades en la antigua Unión Soviética, Argentina y Hungría. En años recientes, el cultivo de girasol en los Estados Unidos ha aumentado levemente. Es un cultivo relativamente fácil de crecer, pero el aceite resultante tiene propiedades diferentes dependiendo de las condiciones climáticas. El aceite que más gusta para el uso en ensaladas es el cultivado en clima frío de Dakota y Minnesota (Lawson, 1995).

La popularidad del cultivo de aceite de girasol se basa en (Lawson, 1995):

- Tiene buena estabilidad de sabor sin necesidad de hidrogenación. Esto se debe a la cantidad de ácido linoleico (55 – 60%) y una cantidad de ácido oleico de 30%.
- Posee un alto porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados, incluyendo 55-60% de poliinsaturados como el linoleico y un 30% monoinsaturados como el ácido oleico. Esto ha implicado en la percepción de que por no llevar hidrogenación es un aceite más “natural”.

2.1.4 Aceite de coco. El aceite de coco es obtenido de la copra, que es la carne de coco seca. Esta grasa es sólida a temperatura ambiente y se vuelve líquida sobre 78°F (25.6°C). Se caracteriza por su alto contenido de ácido laurico (cadena de ácidos grasos saturados de 12 carbonos) y otros ácidos grasos de cadena corta. Este aceite tiene una característica importante, tiene un punto de fusión de 76-78°F (24.4-25.6°C), debido a su alto contenido de ácidos grasos de bajo peso molecular con largos de cadena similares (Lawson, 1995).

El aceite de coco es resistente a cambios oxidativos bajo condiciones normales de almacenamiento, haciéndolo un buen producto para galletas, rellenos de galletas, confitería y fritura de nueces. En fritura se debe de cuidar el mezclarlo con otros aceites ya que por su bajo peso molecular tiende a generar problemas de espuma. La mezcla de aceites de distintos pesos moleculares aumenta aún más la probabilidad de crear espumas. Esto último es similar a lo que ocurre en la excesiva polimerización de grasas en fritura (Lawson, 1995).

2.1.4 Aceite de canola. Canola es un aceite extraído de una variedad nueva de colza. La semilla de corza crece mejor en un clima frío que en un ambiente cálido, por lo que no tuvo mucho auge en los Estados Unidos, sin embargo por esto fue más importante en países como Canadá, Rusia y Finlandia. Otro factor limitante de esta semilla fue inicialmente que tenía alto contenido de ácido erúico, de 22 a 45%. Algunos estudios demostraron que cantidades grandes alimentadas en animales, causaron cambios adversos en el tejido del corazón. Botánicos canadienses desarrollaron una planta sin ácido erúico, dando como resultado el aceite de canola. Luego estudios en Estados Unidos desarrollaron una variedad que se podía cultivar en clima cálido (Lawson, 1995).

Las empresas de alimentos en los Estados Unidos han encontrados que los consumidores están dispuestos a pagar un mayor precio por el aceite de canola, por lo tanto está esforzándose por expandir el mercado de este aceite. La clave de la aceptación del aceite de canola se debe a su bajo contenido de ácidos grasos saturados (cerca del 6%). Debido a temas de salud, es posible que el aceite de canola se vuelva el segundo aceite vegetal más importante del siglo 21 (Lawson, 1995).

2.2 Frituras: Una aplicación de lípidos en alimentos:

2.2.1 Fritura. Freír los alimentos en grasas es un método de cocción de los más antiguas y populares. En 2005 se estimó el valor del mercado de fritura por inmersión en \$83,000 millones en Estados Unidos, esto es por lo menos el doble del valor mundial. (Choe & Min, 2007)

Los alimentos que son freídos por inmersión tienen un sabor, color y textura crujiente deseable que hacen este tipo de productos populares a los consumidores. Este tipo de fritura implica el contacto del aceite, el aire y el alimento a una alta temperatura entre 150 a 190°C. (Choe & Min, 2007)

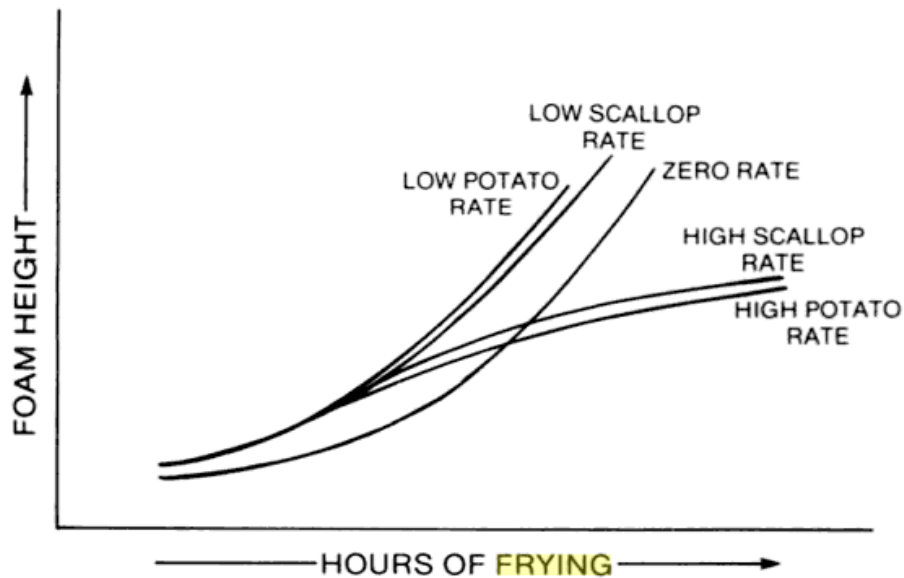
Existen tres tipos de cambio que ocurren cuando se da el proceso de fritura por inmersión: un cambio físico cuando el agua del alimento es expulsada, y luego sustituida por el aceite de fritura; un cambio químico en la sustancia de fritura debido al efecto de la alta temperatura en el medio de cocción; y un cambio químico en el alimento una vez que se le transfiere a este el aceite de fritura (Bouskou & Elmadfa, 1991)

El resultado es un alimento con distinta estructura y con un área externa que es generalmente uniforme de color dorado, resultado de una reacción que ocurre cuando las azúcares y proteínas en el alimento reaccionan en presencia del calor, una reacción no enzimática (Reacción de Maillard). Resultados de la tecnología de fritura han demostrado que la mayoría de los principio de fritura aplican de igual forma para todos los tipos de grasas de fritura comercial. Sin embargo, cada tipo de proceso de fritura tiene requerimientos distintivos que no comparten todos (O'Brien R. D., 2009)

Para la fritura de snacks es comúnmente usada la oleína de palma la cual tiene un punto de fusión de 15°C, este es uno de los seis triacilglicéridos aislados de la palma. La palma en su mayoría posee un ácido graso saturado, palmítico (52%); y una proporción menor de dos insaturados, el oleico (18%) y linoleico (12%) (Badui, 2006).

La cantidad de alimento de fritura y la humedad del mismo, afecta de forma significativa en la producción de ácidos grasos libres. Para mostrar esto se puede observar la Figura No. 2, donde se muestra la fritura de papas y vieirias. El calentamiento del aceite por sí solo no produce una alta cantidad de ácidos grasos libre. La fritura de papas y vieiras (alimentos con alta humedad) a un ritmo “bajo” produce más ácidos grasos libres en comparación con cero frituras. La fritura de estos mismos a un ritmo “alto” produce significativamente más ácidos grasos libres. La cantidad de ácidos grasos libres formado es directamente proporcional a la cantidad de vapor liberado por los alimentos en el aceite (Lawson, 1995)

Figura No. 2 Ácidos grasos libres aumentan durante la fritura



(Lawson, 1995)

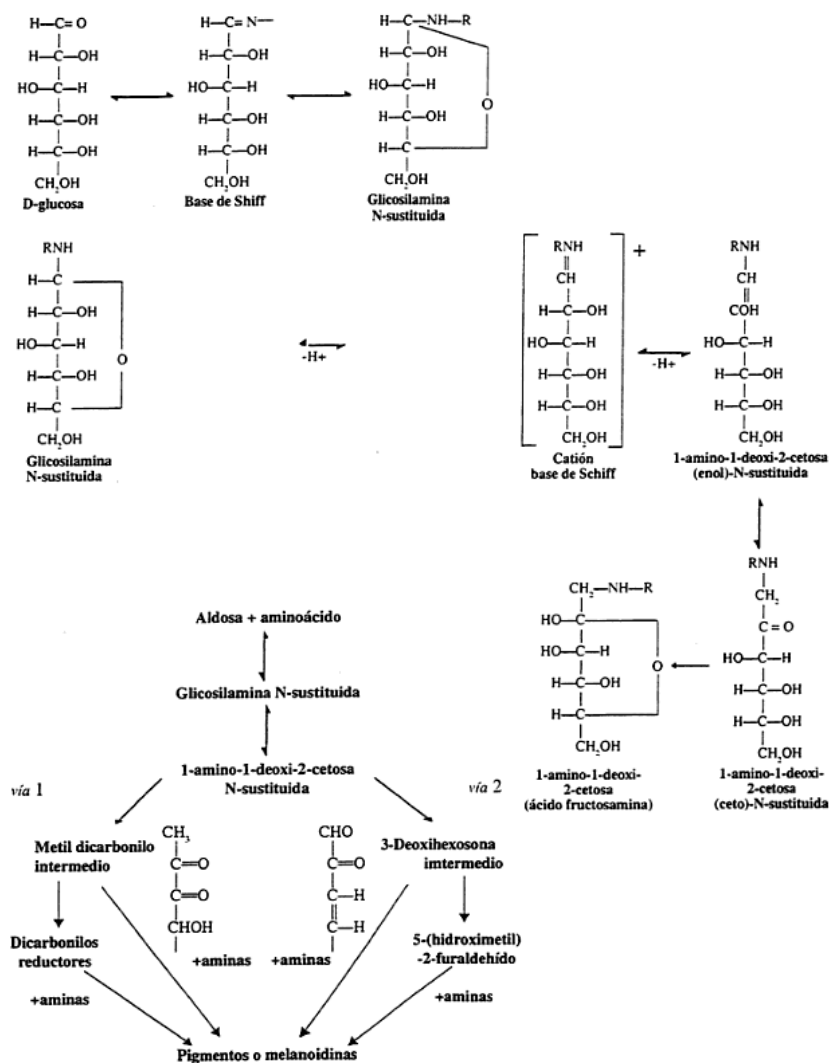
2.2.2 Pardeamiento no enzimático

Reacción de Maillard

Esta reacción se puede llevar a cabo tanto durante el calentamiento del alimento o durante un proceso de almacenamiento prolongado. Puede afectar el valor nutricional debido a la pérdida de disponibilidad de algunos aminoácidos debido a la reacción. La reacción implica la condensación entre grupos amino de los aminoácidos y los carbonilo de los azúcares reductores, la reacción se puede observar en la Figura No.3. El producto inicial de la condensación (base de Schiff) forma un compuesto cíclico, una glucosamina N-sustituida; luego se lleva a cabo el arreglo de Amadori, por último, se forman los pigmentos melanoideos que generan el color oscuro. Durante el proceso hay producción de CO₂, producto de la degradación de Stecker (Barreiro & Sandoval, 2006).

La reacción de Maillard se ve afectada por los factores: Temperatura, aumenta la tasa de reacción; pH, ocurre en medio ácido o alcalino, favorecida por el alcalino, en reacciones buffer tiende a incrementar la tasa de reacción; Actividad de agua, favorecida por actividades entre 0.6 y 0.7; Azúcares, los azúcares reductores son esenciales, ya que ellos proveen los grupos carbonilo, los azúcares no reductores participan en la reacción a no ser que sean descompuestos en sus monosacáridos reductores correspondientes (Barreiro & Sandoval, 2006).

Figura No.3 Reacción de Maillard



(Barreiro & Sandoval, 2006)

2.3 Deterioro de las grasas

Los aceites de fritura, pasan por una extensiva degradación y un proceso químico de transformación cuando son calentados, como un resultado de la interacción entre el aceite y el alimento. Estas reacciones forman productos de degradación en los aceite. Estos son compuestos

volátiles, que por naturaleza, son parcialmente eliminados durante la fritura, y su importancia está relacionada con las características organolépticas del aceite y del producto frito (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999)

Los aceites de fritura tienen una vida de fritura limitada, si el aceite es usado más allá de sus límites, el sabor del alimento frito se puede ver afectado. Es imperativo que los operadores conozcan de la sustentabilidad oxidativa de los aceite y cómo esta afecta la eficiencia del mismo. (Hack, Bordi, & Hessert, 2009)

Las velocidades de reacción se estudian por medio de la cinética, la cual se ve afectada tanto por temperaturas, velocidad de calentamiento, humedad, pH, presión y reactantes. Este mecanismo de oxidación lipídica se ha presentado por medio de un mecanismo de radicales libres (Romero, Doval, & Sturla, 2004).

Lo anterior es explicado por el modelo de Van't Hoff, donde explica la influencia de la temperatura sobre la cinética de las reacciones. De donde surge la ley del Q10, que indica que por cada 10°C de incremento de la temperatura la velocidad de la reacción se duplica (Koolman & Röhm, 2004).

2.3.1 Oxidación. La oxidación es la reacción que normalmente se lleva a cabo durante el periodo de almacenamiento. El oxígeno del reacciona con el aceite de la superficie. La oxidación produce hidroperóxidos (sin sabores), que pueden someterse a tres tipos de degradación: (1) fisión, que produce alcoholes, aldehídos, ácidos e hidrocarburos; (2) deshidratación, que produce Cetonas; y (3) Formación de radicales libres, estos producen monómeros oxidados, dímeros y polímeros oxidativos, trímeros, epóxidos, alcoholes, hidrocarburos, dímeros no polares y polímeros (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999)

Con la inclusión de oxígeno por efecto de la aireación se forman hidroperóxidos muy reactivos que provocan la síntesis de aldehídos, cetonas, ácidos, etcétera con olores característicos de rancidez. Además el aceite, al ser un disolvente no polar, extrae los pigmentos y las vitaminas liposolubles y los vuelve más sensibles al calor y al oxígeno. (Badui, 2006). La oxidación ocurre cuando el oxígeno es combinado con ácidos grasos insaturados en los aceite, causando un mal sabor y oscurecimiento en el alimento. (Erickson, 2007)

La reacción de oxidación de las grasas se lleva a cabo mediante la propagación de radicales libres, se considera que procede en tres etapas (Cuadro 2.1): iniciación, propagación y terminación. Inicia con un ácido graso insaturado (RH), formando hidroperóxidos. Estos son muy reactivos, producen nuevos radicales que alimentan la reacción con otras moléculas, se polimerizan e incrementan la viscosidad, se oxidan, sintetizan epóxidos, su ruptura genera aldehídos, cetonas, ácidos y otros compuestos de bajo peso molecular que confieren olores. (Allen A. , 2010)

CUADRO No.4 Mecanismo de oxidación de lípidos				
Iniciación	RH	→	R• + H•	Radical Libre
Propagación	R• + O ₂	→	ROO•	Radical hidroperóxido
	ROO• + RH	→	R• + ROOH	Hidroperóxido
Terminación	R• + R•	→	RR	Compuestos muy estables
	R• + ROO•	→	ROOR	
	ROO• + ROO•	→	ROOR + O ₂	
	RO• + R•	→	ROR	
	2RO• + 2ROO•	→	2ROOR + O ₂	

*OH: radical hidroxilo; R: radical alquilo; ROOH: hidroperóxido; RO: radical alcoxilo; ROO: radical hidroperóxido.(Badui, 2006)

La autooxidación de las grasas se puede distinguir entre la que ocurre con las altamente insaturadas en las que va acompañada de polimerización y la que ocurre con otras menos insaturadas en las que conduce al enranciamiento, que es frecuentemente de grandes prejuicios en grasas y aceites comestibles. El segundo tipo de oxidación mencionado conduce al enranciamiento y otras clases de maleamientos en el olor y sabor de las grasas debido a los compuestos de bajo peso molecular que se generan. (Bailey, 1961)

2.3.2 Polimerización. Las alteraciones por temperatura dan como resultados la formación de monómeros, dímeros y polímeros cíclicos por medio de polimerización. Isomerización puede hacer el aceite más inestable y sensible a oxidación. Otro efecto de la polimerización es el espesamiento del aceite cuando es calentado. Además, resulta en la formación de un residuo café resinoso (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

Los productos de extrema importancia en los sabores de los aceites de fritura son los compuestos volátiles, sin embargo, los contenidos de estos compuestos en el aceite de fritura son dados en concentraciones de partes por millón. La mayoría de los productos de descomposición en aceites de fritura son compuestos polares no volátiles, dímeros y polímeros de triglicéridos. La cantidad de compuestos cíclicos es relativamente pequeña comparada con los compuestos polares no volátiles, dímeros y polímeros. La relación de estos últimos mencionados depende del tipo de aceite utilizado (Choe & Min, 2007).

Los polímeros formados en la fritura por inmersión son ricos en oxígeno (Choe & Min, 2007). Yoon et al reportaron que compuestos oxidados aceleran la oxidación de las grasas (Yoon, Jung, & Min, 1988).

2.3.3 Hidrólisis. La hidrólisis es la reacción que ocurre mayormente durante la fritura por inmersión, debido a la temperatura. El vapor reacciona con los triglicéridos para formar ácidos grasos libres (FFA), monoglicéridos, diglicéridos y glicerol (glicerina). La cantidad de FFA presente y sus productos formados producen un aroma indeseable. Eventualmente, causan que el aceite y el alimento frito desarrolle aromas indeseables (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

Este proceso es acelerado cuando los aceites alcanzan altas temperaturas, las cuales son requeridas para llevar a cabo el proceso de fritura. Dándose hidrólisis, que es la ruptura de las grasas debido al calentamiento y la adición de humedad de los alimentos al aceite que es generada por la evaporación de agua favorece el hidrólisis de los triacilglicéridos y la liberación de

ácidos grasos, de mono y diacilglicéridos y de glicerina, causando sabores desagradables y aumento de la absorción de grasa por los alimentos. (O'Brien, 2004)

Por lo tanto, se produce pirolisis que es la formación de compuestos de bajo peso molecular, dado al extensivo rompimiento de estructuras químicas del aceite (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

2.3.4 Lipólisis. La Lipólisis es una reacción catalizada por lipasas y, en ciertas condiciones, por las altas temperaturas en presencia de agua (en el freído), en la que se hidroliza el enlace éster de los triacilglicéridos y de los fosfolípidos, y se liberan ácidos grasos. Los ácidos grasos liberados son solubles en grasas, y los de menor peso molecular lo son en agua. El umbral de detección olfativa se reduce con el tamaño de la cadena; el butírico se percibe en concentraciones de 0.00006%, mientras que el caproico, caprílico, cáprico y láurico en 0.00025%, 0.035%, 0.020% y 0.07%, respectivamente. A diferencia de otras reacciones enzimáticas esta se efectúa a baja actividad de agua, esto se debe a que los triacilglicéridos líquidos tienen una gran movilidad y favorecen su contacto con la lipasa (Badui, 2006).

2.4 Frituras de maíz (tortilla chips)

Las principales materias primas para la elaboración de snacks salados son principalmente las papas o también los granos frescos o deshidratados (maíz, arroz, trigo, etc.), y nueces. Sin menospreciar la importancia que tiene la materia prima en la calidad del producto final, por mucho lo que más afecta la vida de anaquel del producto es el aceite usado, tanto en fritura como cuando es medio para sazonar. Los snacks son productos que son consumidos principalmente por placer, debido a su textura única y la incontable cantidad de sabores (Man & Jones, 2000).

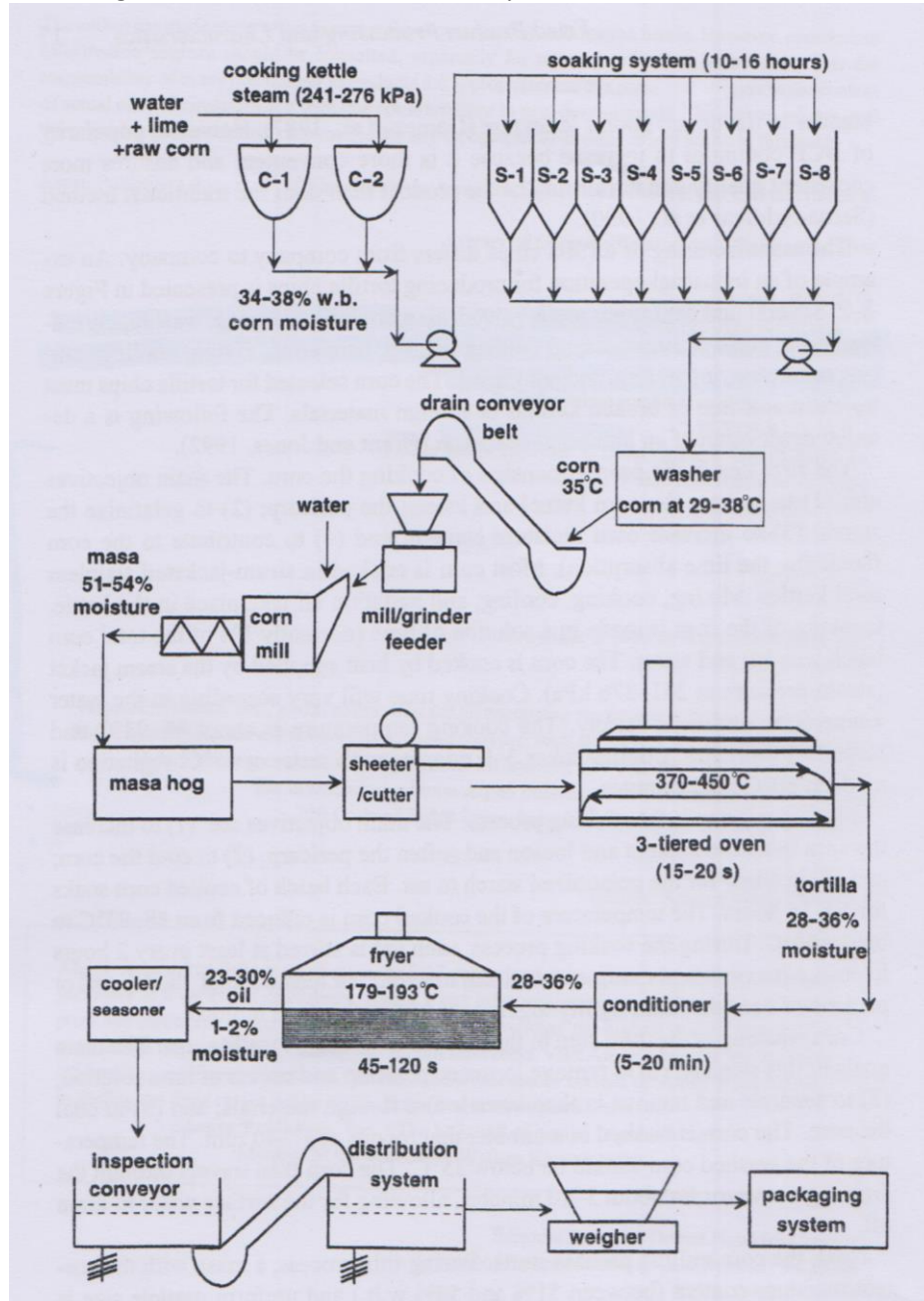
Los productos fritos hechos a base de maíz, se elaboran a partir de una mezcla de maíz cocinada alcalinamente. Y los que son denominados tortilla chips o nachos, son horneados previos a fritura. El contenido de grasa en estos productos varía en rangos de 23 a 30%. El proceso inicia con maíz que pasa por un proceso de nixtamalización, para convertirse en masa. Este proceso implica hervido, enfriamiento, y la alcalinización del maíz en una solución (CaO, óxido de calcio). Este proceso causa hidratación y ablandamiento del endosperma y germen, la gelatinización parcial del almidón, desarrollo de sabor y desintegración del pericarpio (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

La masa con bajo contenido de humedad produce chips con bajo contenido de grasa. Dentro de las operaciones unitarias involucradas en el proceso están: cocción del maíz, remojo, lavado, molido, preparación de la masa, laminado, cortado, horneado, enfriado, fritura, enfriado, adición de sal o sabores, inspección y empaque, esto se ejemplifica de mejor manera en la Figura No.4. El producto en la fase final tiene una humedad de 1-2%, las durezas aumentan en un 40% respecto al snack crudo. El contenido de aceite luego de la fritura aumenta a 23-30% (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

En un estudio realizado por Almeida-Dominguez *et al.* donde se evaluó un snack hecho a base de maíz, se determinó que el mecanismo de deterioro durante el almacenamiento era regido por la oxidación de lípidos. Así mismo durante el almacenamiento el producto tuvo absorción de humedad, pero esto no afectó significativamente en la aceptación sensorial. Las características

sensoriales críticas que marcaron el final de la vida de anaquel del producto fueron la presencia de sabores indeseables, detectando la pérdida de sabor y olor característico, y el desarrollo de rancidez (Almeida-Dominguez, Higuera-Ciapara, Goycoolea, & Valencia, 1992).

Figura No.4 Diagrama de una línea de tortilla chip



(Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999)

2.5 Deterioro de las grasas y la salud

Una preocupación que surge en la fritura por inmersión es el efecto toxicológico y mutagénico que los aceites calentados pueden tener en los consumidores. (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

La fritura por inmersión realza las propiedades sensoriales de los alimentos, sin embargo, el uso repetitivo del aceite de fritura produce constituyentes indeseables que puede llegar a causar daños en la salud. Durante el proceso de fritura por inmersión, las grasas y aceites son usados repetidamente a altas temperaturas en la presencia de oxígeno atmosférico y reciben un alto abuso térmico y oxidativo. El calentamiento en presencia de aire causa una conversión parcial del aceite en a compuestos volátiles, derivados oxidativos no volátiles, y dímeros, polímeros o sustancias cíclicas. Hay evidencia de que aceites altamente oxidados y calentados pueden tener propiedades cancerígenas debido a sustancias potencialmente tóxicas (Tyagi & Vasishtha, 1996).

El oxígeno del aire y los ácidos grasos insaturados en el aceite, iniciados por radicales libres, inician reacciones en cadena, e hidroperóxidos acumulados en los aceites. Según el estudio de Billek los triglicéridos monohidroperóxidos son altamente tóxicos luego de la aplicación programada en animales de prueba (Billek, 2000).

Según un estudio de Billek, donde se calentaron grasas en equipos de fritura por inmersión bajo las condiciones de buenas prácticas comerciales y se alimentaron a animales. Se determinó que estas grasas no mostraron un efecto detrimental aun en grandes cantidades a largo plazo. Sin embargo se observó en los estudios de alimentación: retardo en el crecimiento, aumento en el tamaño del hígado y riñón, y desordenes del sistema enzimático pero solo a los que fueron alimentados en altas dosis (Billek, 2000).

Aún sin la influencia del oxígeno los ácidos grasos insaturados se polimerizan a temperaturas de fritura. Los nuevos enlaces son formados entre las moléculas llevando a dimericos, trimericos y más altos polímeros de triglicéridos. Los ácidos grasos intactos de las nuevas moléculas son metabolizados perfectamente, solamente los polímeros altos llevan a cabo ruptura enzimática. Los que quedan son eliminados por la orina por medio de un mecanismo de desintoxicación (Billek, 2000).

Ninguno de estos estudios comprueba que la grasa de fritura por si solo produce cáncer, sin embargo, en 1930 Watson y Mellanby mostraron que la incidencia de tumores de piel inducidos por carbón de alquitrán en ratones aumentó de 34% a 57% cuando 12.5 a 25% de mantequilla era agregada a la dieta base, la cual contenía normalmente 3%. Bauman et al. encontraron que una dieta con alto contenido de grasas aumenta la producción de rayos ultravioleta inducidos por la radiación o los tumores de piel inducidos químicamente en ratones (Akoh & Min, 1998).

2.6 Vida de anaquel

La vida de anaquel está definida como el periodo de tiempo de almacenamiento de un producto bajo determinadas condiciones luego de su producción y empaque, por el cual este producto permanecerá seguro y de acuerdo a su uso. El producto debe de mantener sus características deseables tanto sensoriales como químicas, físicas, funcionales, microbiológicas, además deben de acoplarse a cualquier declaración de información nutricional cuando es almacenado de acuerdo a las condiciones recomendadas (Man D. , 2002).

La calidad de los alimentos se ve comprometida en términos de aceptación por el consumidor durante el almacenamiento. Los mecanismos de cambios deteriorativos pueden ser contrarrestados por el empaque sin embargo están influenciada por otros factores (Booth, 2011).

En general los factores que afectan la vida de anaquel de los chips son varios, dentro de estos cabe mencionar los intrínsecos del producto: materia prima, formulación y composición, aditivos, actividad de agua, pH y acidez, disponibilidad de oxígeno y potencial redox; por otro lado, los factores extrínsecos cubren: proceso, higiene, material y sistema de empaque, almacenamiento, distribución y presentación en tiendas. A pesar de que todos estos factores afectan la vida de anaquel de forma independiente, hay algunos que tiene una mayor influencia y requieren mayor atención (Man & Jones, 2000).

Teniendo establecido los caminos por el cual el producto sufre un deterioro. La tarea principal de un estudio de vida de anaquel es encontrar el punto exacto de deterioro, bajo determinadas condiciones, es el punto en el tiempo en el cual el producto ya sea que se vuelva no seguro o inaceptable respecto a un estándar. El periodo de tiempo entre la manufactura o procesamiento a este punto crítico es el tiempo máximo de la vida de anaquel (Man D. , 2002).

Determinación de vida de anaquel acelerada (DVAA) tiene como objetivo disminuir el tiempo en el que se estima la vida de anaquel la cual puede llevar un tiempo muy largo que es irreal. Esto es más crítico cuando la vida de un producto puede ser muy larga y el estudio pasa de meses a años. El efecto del aumento de temperatura en muchas reacciones químicas, al igual que los cambios químicos adversos durante el almacenamiento es bien conocido. Comúnmente la forma de determinación de vida de anaquel acelerada se basa en el almacenamiento del alimento a temperaturas elevadas, la vida de anaquel a temperaturas normales se calcula extrapolando los datos obtenidos (Man D. , 2002).

2.6.1 Ecuación de Arrhenius. La velocidad de las reacciones químicas aumenta, muchas veces bruscamente, con el aumento de temperatura. La relación entre la razón de la constante k y la temperatura fue inicialmente propuesta por Svante Arrhenius en 1889:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

La constante A es llamada el factor de frecuencia, o factor pre exponencial; E_a es la energía de activación; R es la constante universal de los gases ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en kelvin. Si se convierte la relación a algoritmo se obtiene lo siguiente:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Por lo tanto, una gráfica de $\ln k$ versus el recíproco de la temperatura absoluta debe de presentar una línea recta que tenga por pendiente la energía de activación dividido dentro de la constante de gases, este grafico es llamado la ecuación de Arrhenius. Estudiando una reacción donde se mide k a dos o tres distintas temperaturas, se puede entonces extrapolar con una línea recta a menores temperaturas y predecir la velocidad de reacción a esta temperatura (Man D. , 2002).

Es el estudio de la vida de anaquel, otro parámetro usado frecuentemente es el llamado Q_{10} , quien es usado para describir la relación entre la temperatura y la velocidad de reacción. Este valor es dado por el aumento de la velocidad de reacción por el aumento de 10°C (Man D. , 2002).

2.7 Análisis sensorial y el deterioro de las grasas.

El análisis sensorial, se ha llevado a cabo desde que el ser humano ha evaluado la calidad o el deterioro de los alimentos, comida y todos lo que se puede usar o consumir. El grado de evaluación ha llegado a un nivel profesional debido al crecimiento de las industrias de bebidas, alimentos y cosméticos a principios de los 90s. Una literatura desarrolló el término “evaluación organoléptica” para denotar una medida objetiva de los atributos sensoriales. En la actualidad el análisis sensorial se ha formalizado estructurado y tiene una metodología codificada (Meilgaard, Carr, & Ci, 2006).

La primera señal de deterioro del aceite es la formación de sabores y aromas. La mayor parte de los productos de descomposición son bajos en peso molecular y son eliminados por el vapor conforme se van formando. Estos se pueden oler en el ambiente o saborearse en las primeras piezas de producto frito, pero eventualmente pueden ser más pronunciados (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

2.7.1 Prueba de punteo de intensidad. La prueba de punteo de intensidad (Scoring test for intensity) requiere que los panelistas punteen las muestras, en una línea de escalas, ya sea una escala numérica o una línea que represente una escala de menos a más intensidad para un determinado atributo, para la intensidad percibida de una característica sensorial. La prueba de punteo mide la cantidad de diferencia entre muestras, y permite ordenar muestras por aumento o decremento en la intensidad de una de las características sensoriales como lo son el aroma, color, sabor o textura. (Watts & Ylimaki, 1988).

En un estudio publicado por la revista grasa y aceites (Aguilar y Alfaro, 2006) se buscó explorar la sensibilidad del método sensorial 2-AFC en la detección de la rancidez en los aceites. Tal método puede ser utilizado como una herramienta de control de calidad cuando el atributo rancio era el principal contribuyente al mal sabor. Debido a que el estudio era una comparación entre los aceites comerciales en el mercado, en lugar de un estudio de almacenamiento, cualquier diferencia en la rancidez se espera que sea pequeña. Además, buscaban examinar cualquier relación entre los parámetros de calidad normalmente que se mide por la industria (ácidos grasos libres (AGL), índice de peróxidos (PV), valor de anisidina (AV), dienos conjugados (CD), de color y estabilidad oxidativa) y los juicios sensoriales de la rancidez (Aguilar y Alfaro, 2006). Como conclusión de este estudio se obtuvo que el método 2-AFC fue sensible a las diferencias en la rancidez. Además, el método indicado correlaciones entre las mediciones sensoriales de rancidez y mediciones instrumentales (Aguilar y Alfaro, 2006).

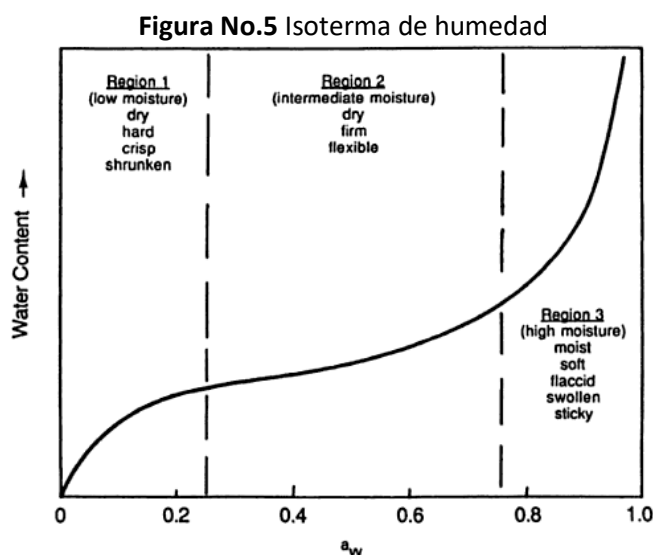
En un estudio Se hará uso de la prueba 2AFC, ya que es una de las pruebas de diferencia más potentes y sensibles. Los resultados de la prueba se pueden describir el grado de rancidez utilizando diversas medidas numéricas. Tal vez el índice más útil, es el comúnmente utilizado en psicología experimental, denominada el índice “d”. Este índice es una medida de la diferencia percibida entre dos aceites expresados en unidades de desviación estándar de la variabilidad percibida de un solo aceite. Es esencialmente una relación señal-ruido (Aguilar y Alfaro, 2006).

2.8 Humedad y actividad de agua en snacks

El principal componente de alimentos y materiales biológicos es el agua, por lo tanto, juega un papel dominante en la determinación de su forma, estructura y propiedades químicas y físicas. Además, es el componente que rige principalmente la transferencia de masa, las reacciones químicas, y la actividad microbiológica. Las operaciones unitarias en el procesamiento de alimentos tienen usualmente como objetivo, ya sea la eliminación de agua para estabilizar la materia. El principal método para medir la inmovilización del agua es la actividad de agua y su relación con el contenido de humedad (Rockland & Beuchat, 1987).

La actividad de agua mide al agua disponible, la actividad de agua está relacionada con la humedad relativa del espacio fisicoquímico que rodea al alimento. Esta humedad hace referencia al vapor de agua contenido en un volumen específico de aire, comparado con la cantidad máxima de vapor de agua alcanzado por la humedad relativa de equilibrio del alimento. Por lo anterior, la *actividad de agua* está dada por el cociente de la presión parcial de vapor de agua contenida en el alimento y la presión parcial de vapor del agua pura a una temperatura determinada (Gutiérrez, 2000).

Rockland listo características de alimentos en función de su localización en isotermas de absorción de la humedad. Esta lista se dividía en tres (Figura No.5): isoterma uno (bajo contenido de humedad) – seco, duro, crísp, encogido; isoterma dos (contenido de humedad intermedio) – seco, firme, flexible; e isoterma tres (alto contenido de humedad) – húmedo, suave, flácido, hinchado, pegajoso (Rockland & Beuchat, 1987).

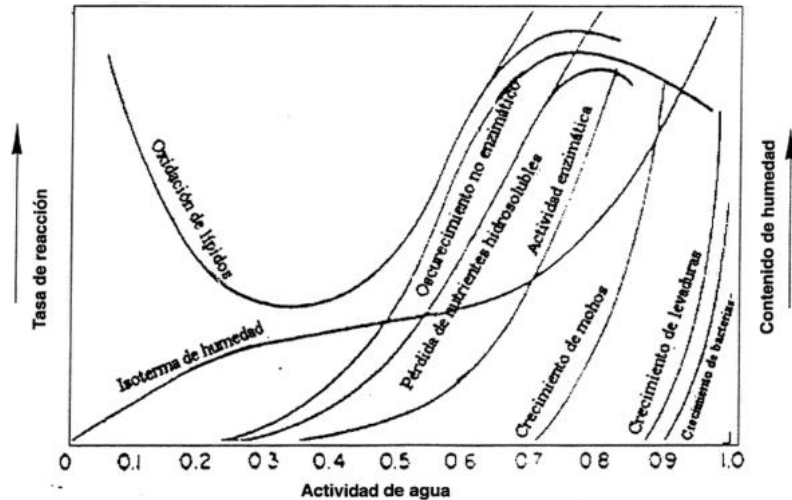


(Rockland & Beuchat, 1987)

Booth *et. al.* menciona también que la absorción de humedad en galletas no solo es el resultado en el rechazo por sus defectos en textura sino también en el resultado de la actividad microbiana. Muchos microorganismos no pueden crecer si la actividad de agua es menor a determinados niveles (Figura No.6). Bacterias no puede generalmente propagarse a actividades de agua menores a 0.95; las levaduras requieren valores <0.85 , y los mohos <0.70 . Entre menor es la actividad de

agua menor es la probabilidad de que la actividad microbiana limite la vida de anaquel del producto (Booth, 2011).

Figura No.6 Velocidad de degradación y actividad de agua



(Barreiro & sandoval, 2006)

El crunch, la textura deseable en los alimentos denominados snacks secos, es sensible a la absorción de humedad. Según un estudio realizado por Katz *et al.* la intensidad del crunch y sobre todo la textura sensorial de un snack se encontró que varían en función de la actividad de agua. Conforme aumenta la actividad de agua, el producto se vuelve inaceptable, desde el punto de vista sensorial. Esto generalmente se percibe en el rango de actividad de agua entre 0.35-0.5 (Katz & Labuza, 1981).

Los análisis en el estudio de Katz *et al.* fueron el trabajo, la fuerza máxima y la cohesividad, e indica que pueden ser usados como indicadores de textura en palomitas de maíz siempre y cuando la actividad de agua este debajo del valor de actividad de agua crítica (Katz & Labuza, 1981).

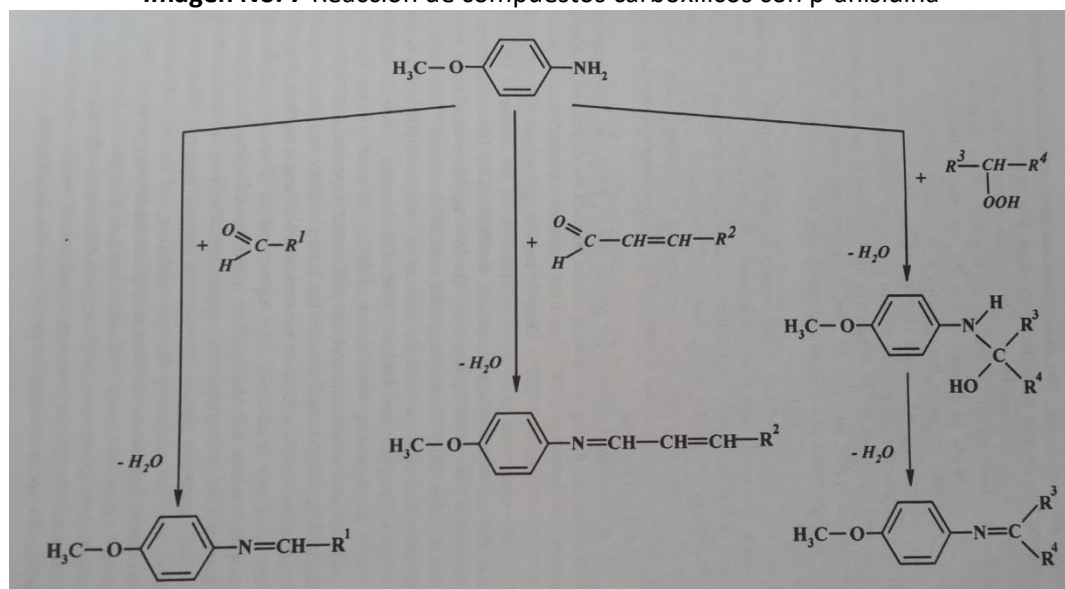
2.9 Índice de Anisidina

Los peróxidos en un aceite en proceso de oxidación, como ya se mencionó, son intermediarios transitorios, que se descomponen en varios compuestos carbonilos entre otros. Esta descomposición aumenta mientras aumenta la temperatura. Es muy probable que estos productos de la descomposición de peróxidos catalicen otras oxidaciones o se descompongan o reaccionen para producir nuevos compuestos volátiles con sabores no deseables (Allen & Hamilton, 1994).

La rancidez de los aceites y grasas se debe principalmente a los compuestos carboxílicos volátiles, pero la p-anisidina también reacciona con productos de oxidación aldehídicos y cetónicos

no volátiles (Figura No. 7). A pesar de esta diferencia, correlaciones satisfactorias se ha observado entre el índice de anisidina y el contenido de compuestos volátiles en aceites blanqueados (Kamal-Eldin & Pokorny, 2005).

Imagen No. 7 Reacción de compuestos carboxílicos con p-anisidina



(Kamal-Eldin & Pokorny, 2005)

Se propuso un método en 1957, de valoración cualitativa de aldehídos de grasas en reacciones con acetato de bencina, por su propiedad cancerígena, fue sustituido por p-anisidina, por lo tanto se llamó al método el índice de p-anisidina. El índice de anisidina está definido como 100 veces la absorbancia de la solución resultante de la reacción entre 1g de grasa o aceite en 100ml de una mezcla del solvente y p-anisidina, medido a 350nm en una celda de 10-mm bajo las condiciones del análisis (Allen & Hamilton, 1994).

El procedimiento del índice de para anisidina fue desarrollado para que se llevara a cabo la reacción de α y β -aldehídos con el reactivo p-anisidina. Cuando el reactivo se coloca en la solución de ácido acético, la base de Schiff resultante crea una coloración amarillenta medible con absorbancia a 350nm. La absorbancia molar aumenta en los aldehídos que contienen dobles enlaces conjugados con el enlace carbonilo doble, por lo tanto el índice de p-anisidina es principalmente una medición de 2-alkenales (Warner, Akivah, & Eskin, 1995).

El análisis determina el nivel de aldehídos, principalmente 2-alkenales, presentes en el aceite. Mientras la absorbancia máxima cambia hacia una longitud de onda con aumento de saturación, y mientras la intensidad del color es mayor con 2:4-dienales que con 2-enaes, la absorción máxima varía de aceite a aceite, y por lo tanto la intensidad de la absorción de los complejos (Allen & Hamilton, 1994).

En un estudio que buscaba la implementación de mejoras en la vida útil de harina de maíz seca comercial mediante la reducción de oxidación de lípidos, se determinaron varias características dentro de las cuales estaba el índice del p-anisidina, en un producto fresco se registraron datos de 10.7 ± 0.72 (Márquez-Castillo & Vidal-Quintanar, 2011)

Según un estudio realizado en ensilado de pescado elaborado a partir de espadines frescos, que fue almacenados a distintas temperaturas y almacenados en presencia y ausencia de antioxidante. Se registró que el producto que no contenía antioxidante, desarrollo rápidamente hidroperóxidos y productos secundarios que fueron medidos con el índice de anisidina. El valor de peróxido más alto (190 mequiv/kg) en el ensilado de pescado almacenado a 10°C, mientras que el valor de anisidina mas alto (86.9) en el almacenado a 20°C. (Jackson, Kerr, & Cowey, 1984)

El índice de p-anisidina es un parámetro adecuado para evaluar la historia de un aceite y prever su comportamiento futuro. Cuanto mayor sea el índice de p-anisidina menor el periodo de tiempo en el que esencialmente no hay oxidación. Cuanto mayor sea el índice de p-anisidina más rápidamente comenzará la autooxidación y se enranciará el material graso. (Grompone, 1991)

En un estudio de cacahuates, los indicadores químicos de la oxidación de lípidos aumentaron durante el tiempo de almacenamiento en todas las muestras de cacahuates revestidos. Una tendencia similar se observó en un trabajo anterior que estudió fritas saladas. Se midió el índice de peróxidos y el índice de p-anisidina y se observaron diferencias significativas entre las muestras tomadas en diferentes periodos de almacenamiento (R.H., V., & N.R., 2012).

Por lo tanto como método químico para cuantificar la rancidez se usara el índice de p-anisidina. El valor de p-anisidina está dado por la fórmula: $AV = 25x(1.2As-Ab)x(m^{-1})$, donde "As" es la absorbancia de la solución de grasa después de la reacción con el reactivo de p-anisidina, "Ab" es la absorbancia de la solución de grasa y "m" es la masa del aceite del snack en gramos (R.H., V., & N.R., 2012).

En este estudio se analizó el deterioro del aceite de soja a 60°C (Cuadro 2.2). En el cual se encontró una relación significativa entre el índice de anisidina y la percepción sensorial del aceite de soja (Warner, Akivah, & Eskin, 1995).

Cuadro No.5 Efecto de temperatura				
Condiciones de evaluación	Puntaje de sabor	Índice de peróxidos	Índice de anisidina	Índice de oxidación
Control	6.9	0.1	2.0	2.2
2 días, 60°C	6.2	0.5	2.6	3.6
4 días, 60°C	5.5	0.6	2.2	3.4
6 días, 60°C	5.3	2.2	2.2	6.6
8 días, 60°C	5.7	5.5	2.9	13.9
10 días, 60°C	3.4	5.9	3.4	15.2

Los valores de anisidina en aceite de soja con buena estabilidad deben de estar alrededor de un valor de 2. El índice de anisidina representa la presencia de productos de las oxidaciones secundaria como lo son los aldehídos. Han sido reportado que en aceites ricos en grasa

polinsaturadas, como el aceite de soya, pueden existir valores de anisidina de 1 a 10. (López-Aguilar, Valerio-Alfaro, Monroy-Rivera, Medina-Juárez, & Angulo., 2006).

Según Henning *et. al.* el uso del índice de anisidina para la medición del grado de oxidación y la eficiencia del proceso de refinación del aceite, es el único parámetro que muestra de forma significativa la diferencia entre muestras. (Henning, 1976)

3. Justificación

Este estudio surgió debido a que existen empresas tanto en Guatemala como en otros países que se dedican a la producción de snacks, las cuales los comercializan tanto a nivel local como en el extranjero. Por otro lado, este tipo de análisis puede ser usado tanto en producto terminado como en la materia prima, el aceite.

Como se mencionó en el marco teórico, el uso de aceite en los Estados Unidos se ha incrementado más de cuatro veces que los niveles de hace 55 años, justificado en su mayoría por el crecimiento poblacional, consumo personal, desperdicio de alimentos y cambios en los hábitos de preparación de alimentos. Además del crecimiento de la popularidad de los snacks, acompañado del crecimiento de la industria de comida rápida, quien recae fuertemente en la fritura por inmersión. El consumo anual de aceite a nivel mundial es de 240,787 millones de libras en total (O'Brien R. D., 2009).

En un artículo de Industria Alimentaria citan un informe que presentó *Business Insights*, en el cual declaran que el mercado de las golosinas y snacks seguirá creciendo a nivel mundial, aumentando su valor de \$161 billones en 2010 para llegar a \$181 billones en 2014.

Las ventas totales de snacks cerraron en marzo del 2014 con una venta de \$374 anuales, con un aumento del 2% anual, según Nielsen. La mayor parte de las ventas a nivel mundial se da en Europa con \$167 billones y Norte América con \$124 billones, en Europa no hubo aumento de consumo y Norte América hubo un aumento de 2%. En cuanto a las ventas anuales en Asia-Pacífico con \$46 billones, América Latina con \$30 billones y África con \$7 billones son significativamente menores sin embargo tiene un aumento respecto al año anterior de 4, 9 y 5% (Nielsen, 2014)

Debido a la globalización, los productores buscan en sus productos una vida de anaquel larga. Para garantizar esto las empresas monitorean sus productos durante la vida de anaquel, analizando los parámetros críticos en los mismos. El parámetro crítico en snacks es la rancidez de las grasas. La cual usualmente se monitorea a través de un panel sensorial y análisis químicos de las grasas contenidas en los mismos, así como la cuantificación de la humedad y la actividad de agua.

Por las dificultades en la evaluación sensorial, siempre es tentador sustituir al panel sensorial con medidas instrumentales. En consecuencia, estudios han comparado las medidas instrumentales y sensoriales de aceites y otros productos hechos a base de aceite o con un alto contenido de estos. Aparentemente, el atributo más común del mal sabor es la rancidez, lo que sugiere que una prueba específica para rancidez sería apropiada (Aguilar y Alfaro, 2006).

Durante el estudio se buscó la relación entre la prueba sensorial y la del índice de p-anisidina ya que esta última, implicaría menos tiempo y coste y puede tomarse como un respaldo. Los ensayos sensoriales de diferencia, tales como la prueba 2-Alternativa de elección forzosa (2-AFC), o también llamado prueba de comparación pareada, se pueden utilizar para controlar la rancidez, sin necesidad de personal altamente formado. Parra la prueba 2-AFC, los panelistas sólo necesitan saber cómo reconocer el aceite rancio. Esto es normalmente bien conocido por los trabajadores de control de calidad de las fábricas de aceite (Aguilar y Alfaro, 2006).

La rancidez oxidativa es sin duda la principal causa del deterioro de aceites y grasas y define la vida de anaquel de este tipo de productos. Por lo tanto, la estabilidad (resistencia a la oxidación) viene a ser uno de los factores que más preocupan a los productores, así como también es uno de los principales criterios de calidad en aceites y grasas. (Arellano, 1998)

Las características de calidad de aceites y grasas o de los alimentos que los contienen, siempre están relacionados con el fenómeno de la rancidez, que es sin duda alguna el tipo de deterioro más común e importante en estos productos. La rancidez es definida como «Alteración de los aceites y grasas organolépticamente detectable», que entre otras consecuencias, ocasiona la aparición de olores y sabores indeseables, deprecia el producto y disminuye su valor nutricional (Arellano, 1998). Lo que puede implicar una evaluación sensorial, que además pueda ser respaldada por medidas instrumentales, buscando por lo ya mencionado una prueba para cuantificar la rancidez.

4. Objetivos

4.1 Generales

Determinar una correlación entre la percepción sensorial y el análisis químico de la rancidez en un snack

4.2 Específicos

- Evaluar la vida de anaquel de un snack
- Evaluar atributos fisicoquímicos y sensoriales de un snack que fue sometido a fritura por inmersión.

5. Variables

5.1 Independientes

- Aceite de fritura usando (oleína de palma)
- Antioxidantes presentes en el aceite
- Temperaturas de incubadoras

5.2 Dependientes

- Vida de anaquel

6. Metodología

6.1 Muestras

Se tomaron muestras en la línea de empaque de una planta de producción de snacks. Estas se colocaron en incubadoras a 25, 35 y 45°C, durante un periodo de almacenamiento de 2 meses, fueron analizadas con una frecuencia de aproximadamente 10 días. Se realizaron 6 análisis en triplicado por cada temperatura (25, 35 y 45°C). Esta información se resume a continuación (Cuadro 5.1).

Cuadro No.6 Muestras y condiciones			
Condición	1	2	3
Temperatura [°C]	25	35	45
Almacenamiento [Meses]	2	2	2
Análisis [Cantidad]	6	6	6
Frecuencia [días]	10 ± 2	10 ± 2	10 ± 2

Durante este periodo de tiempo se midió el índice de anisidina simultáneamente a análisis sensorial con un panel entrenado, además de determinación de humedad y actividad de agua.

6.2 Análisis sensorial

El análisis sensorial se llevó a cabo con ocho panelistas entrenados. Cuando se refiere a un panelista entrenado implica que este fue sometido a distintas pruebas con frecuencia anual, que consisten en el reconocimiento de aromas y sabores característicos y no característicos del snack evaluado, el sabor de la oleína de palma, sabor a rancio, ahumado, entre otros. Además, tres veces al año son sometidos a pruebas de identificación de sabores básicos, además del ordenamiento de soluciones de sabores por intensidad (salado, dulce, amargo, picante, ácido y umami). Por otro lado, se llevan a cabo pruebas triangulares de sabor por lo menos tres veces por semana.

La prueba aplicada durante este estudio fue la prueba de punteo de intensidad. Este tipo de prueba es usada para establecer el sentido o la magnitud de las diferencias, cuando se quiere comparar un atributo sensorial de una muestra, respecto a una de referencia. Las instrucciones se presentan en forma de pregunta, de la siguiente forma: ¿Cuál de las dos muestras es más/menos de determinado atributo? *Ejemplo: ¿Qué tan igual es el sabor de la muestra 454 respecto a la de referencia?*

Se entregó al panelista una muestra de referencia y cuatro muestras codificadas con un código de tres dígitos aleatorios (se utiliza la tabla de números aleatorios para seleccionar los códigos de tres dígitos para las muestras), de las cuatro muestras dos son iguales a la referencia y las otras dos son las muestras que se quieren evaluar (esto último no se le indica al panelista).

En la boleta de evaluación (ver boleta en anexos 11.1), se presenta una línea para cada muestra, donde el panelista debe marcar su percepción del sabor, empezando desde el lado izquierdo como poca similitud hasta mucha similitud del lado derecho. Al momento de analizar los resultados, esta línea, haciendo uso de una regla, se dividió en cinco partes iguales, creando una escala de uno a cinco, siendo uno diferente a la referencia y cinco igual a la referencia.

6.3 Método de extracción de grasa

Se llevó a cabo según el método oficial de análisis de extracción de grasas por soxhlet, el cual se detalla a continuación (Analysis, Official Methods of, 2006).

6.3.1 Reactivos

- Silicón, parafina líquida o aceite mineral.
- Solvente para la extracción de la grasa (Bencina)

6.3.2 Preparación de muestra

- Utilizar guantes para evitar transmitir grasa de las manos a las muestras
- Colocar el vidrio de reloj y una toallita de papel en la balanza. Tarar
- Pesar 5 g de muestra deshidratada, anotar como M.
- Envolver la muestra a fin de hacer una envoltura tipo “dulce”
- Tomar una segunda toallita y envolver de la misma forma.

6.3.3 Procedimiento

- Abrir el agua fría para que fluya los condensadores.
- Colocar la muestra dentro del dedal y colocarlos dentro de los portadedales, ajustar. Colocar el pedestal dentro del equipo.
- Utilizando pinzas, pesar cada uno de los vasos a utilizar y anotar como W_1 .
* Los vasos que se utilizaran para recepción de la extracción deben estar previamente limpios y secados en el horno a 100°C por lo menos 1 hora. Posteriormente dejar en la desecadora para atemperar por lo menos 1 hora antes de ser utilizados.
- Agregar a cada vaso 25 o 50 mL de solvente. Con pinzas, colocar los vasos en la plancha de calentamiento y colocar los empaques en la boca de los mismos
- Bajar la plancha de los condensadores. Mover los botones a la posición de calentamiento donde los dedos quedaran sumergidos en el solvente
- Abrir las válvulas de los condensadores.
- Calentar durante 120 min.
- Transcurrido este tiempo colocar los botones a la posición de lavado (rising).
- Después del lavado, cerrar las válvulas del condensador
- Cuando casi todo el solvente este recolectado en el condensador, presione el botón de aire de la unidad de servicio y abrir la válvula de evaporación en la unidad de extracción durante 4 min aproximadamente hasta que las trazas de solvente se colecten en el condensador
- Cerrar la llave de evaporación y colocar en apagado el botón de aire. Levante la unidad de extracción y suelte los vasos de aluminio. Retire los vasos
- Transportas los vasos utilizando pinzas hacia el horno a 100 °C por 90 min.
- Al cabo de este tiempo colocarlos 1 hora en la desecadora hasta atemperar.
- Pesar los vasos y anotar como W_2 .

6.3.4 Cálculos

$$\text{Grasa (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{M} * 100$$

6.4 Determinación del índice de p-anisidina

Se llevó a cabo según la metodología indicada en el método de determinación del índice de p-anisidina descrito por IUPAC, la cual se detalla a continuación (IUPAC, 1987).

6.4.1 Reactivos

- Celite
- Hexano grado reactivo o ciclopentano
- Solución de p-Anisidina en ácido acético glacial:
 - 0.25g de cristales de p-Anisidina color crema y 100ml de ácido acético glacial grado reactivo.
 - Almacenar en frasco ámbar. Agregar nitrógeno cada vez que se cierre el tapón.
 - Si los cristales de p-Anisidina no son color crema (helado de vainilla) ver anexo 7.2 para la purificación de los mismos.

6.4.2 Preparación de muestra

- Tomar muestra de aproximadamente 20 gramos. Hacer un doble filtro de papel con embudo colocar celite y filtrar muestra de aceite. Obtener al menos 5 gramos cristalinos.
- Pesar exactamente 2.5gramos de aceite en una pipeta volumétrica de 25ml, disuelva y diluya ese aceite hasta llegar a la marca de 25ml de la pipeta con hexano grado reactivo (o ciclopentano).
- Agregue a un tubo redondo de 1cm hasta un 80% su capacidad la solución de muestra en hexano (o ciclopentano).
- Tener listo y caliente el espectrofotómetro calibrado a una longitud de emisión de onda de 350nm.
*Para calibrar: Agregar a un tubo redondo de 1cm una muestra del mismo hexano (o ciclopentano) puro para calibrar a 0 absorbancia un blanco.

6.4.3 Procedimiento

- Determinar la absorbancia A_b introduciendo el tubo con solución aceite- hexano y esperando 10 segundos a que el aparato de la lectura. Anotar valor como A_b .
- Tener listos dos tubos limpios y secos. Al primer tubo agregar con una pipeta de volumétrica 5ml de solución aceite-hexano. Al segundo tubo se le agregan 5ml de hexano puro.
- Agregar a cada tubo con pipeta volumétrica 1ml de solución de p-Anisidina. Agitar con vigor por 20 segundos (Sin perder muestra ni permitir que le entre aire al tubo).
- Dejar reaccionar por 10 minutos.
- Después de exactamente 10minutos de haber agregado la solución de p-Anisidina, insertar tubo con la solución aceite hexano-p-Anisidina y medir absorbancia, anotar este valor como A_s .
- Usar como blanco el segundo tubo de solución hexano-p-Anisidina

6.4.4 Cálculos

$$V.A. = \frac{25 * (1.2As - Ab)}{M}$$

*donde M es el peso de la muestra en gramos

6.4.5 Purificación de p-anisidina

- Disolver 4.0g de cristales de p-anisidina en 100ml de agua desmineralizada a 75°C.
- Añadir 0.2g de sulfito de sodio y 2.0g de carbón activado agitando durante 5 minutos.
- Filtrar por doble papel filtro, recoger la solución en un Erlenmeyer.
- Repetir paso anterior.
- Enfriar solución a aproximadamente 0°C durante un mínimo de 4 horas (o de la noche a la mañana).
- Filtrar cristales de p-Anisidina formados. Lavando con unos 10-15ml de agua desmineralizada a 2°C.
- Cristales lavados se dejan en el filtro. Enrollándolo para que no tenga contacto con la luz y se secan en una campana desecadora con silica gel durante 2 días. Ya secos se remueven con espátula (sin que les dé directamente la luz).
- Se guardan los cristales en una botella de vidrio oscuro con tapón esmerilado y con atmosfera de nitrógeno. Se cubre la botella con papel aluminio y se guarda dentro de la refrigeradora rotulado.
- Con purificación exitosa los cristales pueden durar hasta un año almacenados, para ser usados con ácido acético glacial para las pruebas de Anisidina.

6.5 Determinación de actividad de agua

Se hizo uso del equipo de laboratorio. A continuación, se describe su forma de uso y fundamento en cuanto a funcionamiento.

6.5.1 Preparación de muestra y metodología

- Tomar la muestra y triturarla.
- Colocarla en la copa para muestras, nunca llenar más de la mitad de la misma.
- Colocar la muestra dentro del equipo, cerrar con la palanca (se inicia la lectura automáticamente).

6.5.2 Fundamento del equipo. Este equipo se basa en el uso de un sensor que determina el punto de rocío en un ambiente cerrado. Al colocar la muestra en la cámara se crea una mini atmosfera, el espejo del equipo detecta la condensación en el aire. Durante el almacenamiento de la muestra se logra el equilibrio entre la misma y el medio dentro de la cámara, en este punto se determina que la humedad relativa de esta mini atmosfera es la actividad de agua de la muestra. Por lo anterior las lecturas del equipo deben de realizarse en un ambiente controlado.

7. Resultados

7.1 Datos

Luego del respectivo almacenamiento de las muestras se determinaron los siguientes datos.

Dentro de los análisis de monitoreo de las muestras se evaluaron tanto valores de actividad de agua como de humedad de las muestras.

CUADRO No.7 Resultados de humedad						
Días	25° C		35° C		45° C	
	x	Σ	X	σ	x	σ
12	0.74	0.03	0.74	0.03	0.76	0.04
19	0.76	0.02	0.86	0.02	0.69	0.03
26	1.12	0.06	1.31	0.01	1.42	0.03
39	1.13	0.01	1.10	0.11	1.12	0.03
53	1.29	0.02	1.35	0.02	1.01	0.09
61	1.32	0.03	1.46	0.06	1.10	0.05

CUADRO No.8 Resultados de Actividad de Agua						
Días	25° C		35° C		45° C	
	x	Σ	x	σ	x	σ
12	0.0736	0.0009	0.0863	0.0013	0.0809	0.0007
19	0.0681	0.0024	0.1259	0.0019	0.0954	0.0014
26	0.0936	0.0012	0.2193	0.0011	0.1170	0.0015
39	0.1219	0.0016	0.2752	0.0011	0.1445	0.0015
53	0.1499	0.0017	0.3205	0.0008	0.1268	0.0025
61	0.1524	0.0039	0.3403	0.0007	0.1405	0.0018

Simultáneo a lo anterior se determinó el índice de p-anisidina de cada muestra y su respectivo análisis sensorial con el grupo de panelistas, los resultados se describen a continuación.

CUADRO No.9 Resultados índice p-anisidina						
Días	25° C		35° C		45° C	
	x	Σ	X	σ	x	σ
12	9	0.6	10	1.5	10	1.0
19	10	1.0	12	0.6	11	0.0
26	11	0.6	15	1.5	15	1.5
39	10	1.7	15	0.6	19	0.6
53	11	1.0	18	0.6	20	1.2
61	12	0.6	20	0.6	19	0.6

CUADRO No.10 Resultados sensorial						
Días	25° C		35° C		45° C	
	x	Σ	X	σ	x	σ
12	5	0.0	5	0.0	5	0.0
19	5	0.0	5	0.1	5	0.1
26	5	0.0	5	0.1	4	0.1
39	5	0.1	5	0.1	3	0.1
53	5	0.3	4	0.1	3	0.1
61	5	0.1	3	0.1	3	0.1

Con los datos anteriores se llevó a cabo un análisis de vida de anaquel por medio de la ecuación de Arrhenius que está dada por:

$$\ln k = \ln k_{ref} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Para determinar los valores de la constante k, se graficaron los datos del Cuadro No.7, resultados de humedad. Los datos mostraron una correlación lineal para las cuales la cinética de orden 0 era apropiada. De la ecuación, la pendiente representa la constante k, dada en el Cuadro No.11 en la columna que está encabezada con esta variable. Así mismo se calculó $1/T^{\circ}K-1/300^{\circ}K$.

CUADRO 11 Velocidad de reacción de índice de p-anisidina			
Temperatura (°C)	K (p-anisidina/días)	$1/T^{\circ}K-1/300^{\circ}K$	ln (k)
25	0.9036	2E-05	-0.1014
35	0.1383	-9E-05	-1.9783
45	0.0675	-2E-04	-2.6956

Seguido de lo anterior se graficó $\ln(k)$ versus $1/T^{\circ}K-1/300^{\circ}K$ con el fin de calcular la velocidad de reacción. Del grafico se obtiene la ecuación con un R^2 de 0.95.

$$y = 12,347x - 0.551$$

De la ecuación anterior se sabe que la pendiente es igual a $-E_a/R$ por lo tanto se logra calcular la energía de activación para la reacción, $E_a = -6235\text{cal/mol}$.

7.2 Costo de un panel sensorial

Con el fin de comparar el análisis sensorial y el análisis químico del índice de p-anisidina se calcularon los costos de ambos análisis.

Se plantean los costos de del panel en el Cuadro No.11, asumiendo que el sueldo de los panelistas es el mínimo, es decir Q8.50 la hora (Social, 30 diciembre 2011). Además, se asume que el técnico que los entrena y les aplica las pruebas tiene un sueldo de Q3,500 mensual.

CUADRO No.12 Costos de análisis sensorial

Descripción	Dato
Sueldo mínimo (hora)	Q8.50 /h
Panelistas	10
Entrenamiento (horas)	40 h
Tiempo de análisis (hora)	0.5 h
Sueldo de técnico sensorial	Q 3500.00 mensual

Si el entrenamiento se lleva a cabo en dos meses se obtiene lo siguiente:

$$\text{Costo de entrenamiento} = (Q8.50/h * 10 * 40h) = Q3,400.00$$

Mientras que el costo por realización de un análisis es de:

$$\text{Costo por análisis} = (Q8.50/h * 10 * 0.5h) = Q42.50$$

Se pueden realizar hasta 25 análisis al mes una vez el panel este entrenado, y el panel se debe de entrenar cada 12 meses por lo tanto en la Tabla 6.2 se muestran los gastos en un lapso de 12 meses.

CUADRO No. 13 Gastos en lapso de 12 meses

Entrenamiento	Q3,400
Sueldo Técnico Sensorial	Q49,000
Costo de los Análisis*	Q10, 625
Total	Q63, 025

*Se asume un máximo de 25 análisis mensuales

Con los datos anteriores, se obtiene que al año se realizaran 250 análisis anuales, cada uno con un costo de Q210 aproximadamente

Costos de análisis índice de p-anisidina

Por otro lado, en el Cuadro 6.3 se muestran los costos del análisis del índice de anisidina.

CUADRO No.14 Costos de Análisis Índice de Anisidina

Descripción	Cantidad	Costo	Cantidad de análisis
Espectrofotómetro	1	Q32,702.08	-
Reactivo p-anisidina	2000ml	Q481.60	400
Celite	250g	Q268.00	50
Hexano	3000ml	Q250.00	100
Ácido Acético glacial	200ml	Q200.00	400
Técnico Analista (anual)	1	Q49,000.00	1200
Mantenimiento Anual	4	Q3,200	1200

*Reactivos cotizados en Merck, S.A.

La inversión es de Q 32,702.08 por el espectrofotómetro.

Los gastos por análisis son de Q53.06 por análisis.

8. Discusión

El trabajo buscaba que las industrias dedicadas a la elaboración snack, posean además del panel sensorial, otro método de respaldo para la determinación de la vida de anaquel final del producto. Debido a que el objetivo del trabajo consistía en establecer una relación entre la percepción sensorial de la rancidez y el análisis químico de un snack, se llevaron a cabo conforme se fueron analizando todas las muestras; el análisis sensorial por medio de la prueba de intensidad, la determinación del índice de p-anisidina y el monitoreo del deterioro con el cambio de humedad y actividad de agua.

El análisis de las muestras se llevó durante un periodo de 61 días con una frecuencia de aproximadamente 10 días. La frecuencia del análisis de las muestras y el tiempo de análisis fueron definidos por la vida de anaquel del producto. El dato de vida de anaquel fue previamente establecido por el productor del mismo, basándose en estudios de vida de anaquel, valores de actividad de agua y evaluación por parte de un panel sensorial entrenado. Los análisis se realizaron en un lote del producto cada mes, durante dos años.

El snack analizado consistía en un producto frito hecho a base de maíz amarillo en grano cocinado alcalinamente. *Estos productos son horneados previo a la fritura, para luego ser fritos, varían en rangos de 23 a 30% de porcentaje de grasa (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).* Para el análisis de la grasa, se extrajo del snack por medio de la extracción de grasa por el método de soxhlet. Luego de la extracción de grasa de cada muestra de snack, se calculó el porcentaje de grasa de cada muestra, el cual fue de 21% con una desviación estándar de 0.7% en promedio. Esto nos indica que el porcentaje de grasa de las muestras no tuvo mayor variación, reduciendo así el margen de error por cantidad de grasa disponible en la muestra, tomando en cuenta que las reacciones de oxidación se dan entre el oxígeno y la grasa disponible en la superficie del snack.

Por la naturaleza del producto los factores críticos de deterioro consisten en cambios de color; textura, como la pérdida de crunch por la ganancia de humedad; y sabor, la presencia de “off-flavors” o sabores no deseables como el sabor a rancio o el determinado por el panel “sabor a guardado”, este último considerado no crítico. Lo cual debía ser determinado durante el análisis sensorial. Este consistía en la comparación de una de las muestras almacenada en las condiciones previamente mencionadas de 25, 35 o 45°C versus una muestra de referencia.

Todas las muestras analizadas incluida la muestra de referencia fueron tomadas en línea durante una misma corrida de producción, esto con el fin de que las variaciones en el proceso, materias primas y otras condiciones del mismo no afectaran en la percepción de diferencias de las muestras, como lo pueden ser el temperatura de aceite, tiempo de uso del mismo, procedencia del maíz, lote de los insumos, temperatura ambiente o humedad relativa al momento de producción.

Condiciones como la humedad inicial de la materia prima del producto es importante ya que, *la humedad afecta en forma significativa en la producción de ácidos grasos libres durante la fritura (Lawson, 1995)* como se muestra en la Figura No.2, teniendo así una mayor deterioro o un deterioro en un periodo de tiempo menor. Por lo que al tomar las muestras en una misma corrida se asegura que la cantidad de snacks en fritura era el mismo por lo tanto el vapor producido, y los ácidos grasos libres presentes en la misma proporción. Las muestras por lo anterior mencionado fueron tomados al inicio de la corrida una vez las condiciones estaban ajustadas.

Además durante el proceso de fritura se lleva a cabo un pardeamiento no enzimático, la reacción de Maillard. *La reacción de Maillard se ve afectada por factores como temperatura, pH, actividad de agua, azúcares reductores* (Barreiro & Sandoval, 2006). Factores que pueden llegar a variar por las materias primas o procesos afectando así en el producto terminado, llegando a presentar variaciones leves, pero probablemente perceptibles al momento de realizar una comparación de un lote a otro.

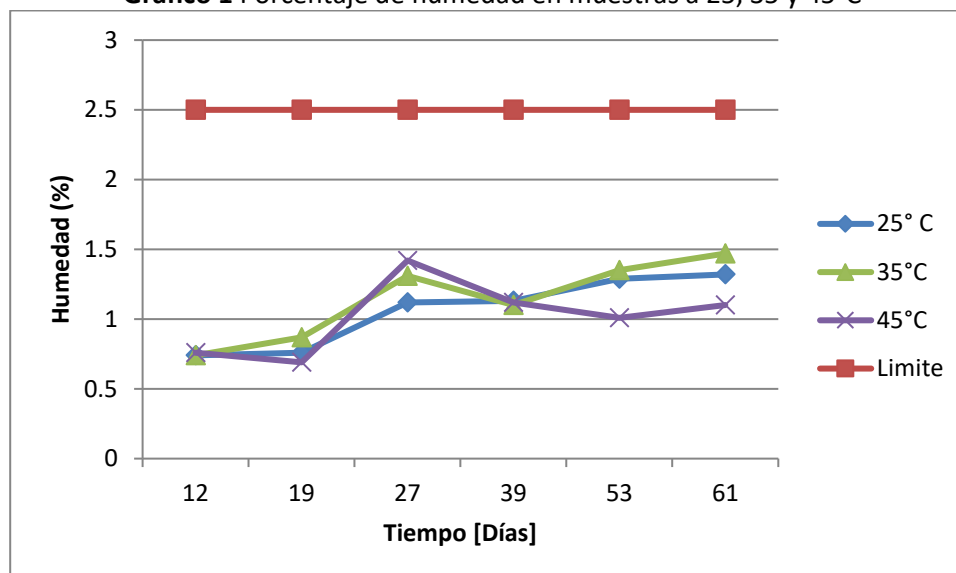
En cuanto a las muestras de referencia usadas durante el estudio, fueron tomadas simultáneamente a la muestra analizada con la salvedad de que estas muestras fueron almacenadas dentro de otra bolsa de polietileno de alta densidad, con el fin de minimizar la transferencia de oxígeno y agua hacia las mismas, además a una temperatura de aproximadamente 19°C y fuera del alcance de la luz. Se tomaron todas estas medidas con la finalidad de retardar el deterioro de las mismas.

Para monitorear que los cambios de textura durante el almacenamiento de las muestras, además del análisis sensorial, se llevaron a cabo análisis de humedad para cada muestra analizada. El monitoreo de la humedad era fundamental ya que si hay cambios en la textura del producto y el panelista los percibe, percibirá así diferencia entre la muestra analizada y la de referencia; dejando de lado la percepción de sabores no deseados.

Se tomó como crítico el valor de humedad de 2.5%, ya que dentro de la producción por control de calidad se rechaza todo aquel producto que contenga un porcentaje de humedad mayor a este valor. Este criterio de control de calidad surgió de un estudio que tuvo como periodo de duración 3 años durante el cual se almacenaron muestras en incubadoras a 25 y 35°C, las muestras fueron evaluadas durante su vida de anaquel con una periodicidad de 1 mes, durante un lapso de 4 meses. Durante este periodo se analizaron 5 parámetros sensoriales (apariciencia, color, textura, aroma y sabor) esto en una escala de 1 a 5, donde 5 se considera excelente, disminuyendo la ponderación hasta 1 donde el producto es inaceptable. Por otro lado se cuantifico el porcentaje de humedad en la muestra en cada análisis haciendo uso de una balanza de humedad. Haciendo durante este estudio una correlación que dio como resultado el valor de 2.5% de humedad como valor crítico o inaceptable y el valor de 3.5 como crítico para el análisis sensorial de una muestra por los panelistas entrenados.

Basándose en lo anterior se definió que si durante el estudio alguna de las muestras llegara a sobrepasar el valor de 2.5% de humedad, el análisis para la muestra en cuestión se daría por terminado, ya que la textura de la misma estaría haciendo evidente al panelista la diferencia entre la muestra y la referencia, diferencia que estaría definida por deterioro de textura por la humedad del snack y no necesariamente en cambios por oxidación de grasa, es decir en el sabor de mismo, alterando así los resultados del estudio que están correlacionando un análisis químico que mide el deterioro de las grasas presentes en el producto.

Gráfico 1 Porcentaje de humedad en muestras a 25, 35 y 45°C

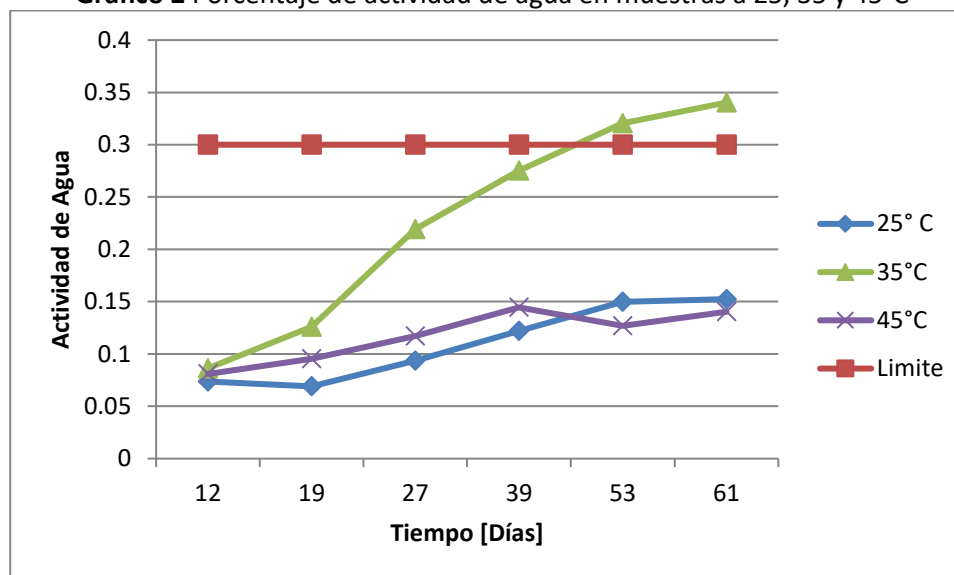


Con los resultados de humedad, los cuales se presentan en el Gráfico 1, se puede determinar que los cambios en textura durante el análisis no fueron significativos para la definición del punto final de vida útil del snack ya que ninguna de las muestras analizadas sobrepasó el valor crítico de 2.5%. Variando los valores de las muestras analizadas desde 0.7 hasta 1.5% como máximo. Esto indica que la percepción de los panelistas para definir la diferencia entre las muestras no se vio afectada por la textura de las mismas.

Durante el estudio se monitoreó también la actividad de agua, otro aspecto importante ya que este factor define la textura de los alimentos en este caso del snack en cuestión. Los valores de actividad de agua obtenidos de las muestras oscilaron entre 0.068 y 0.340 (ver Gráfico No.2) valores que según la isoterma de Rockland (ver Figura No.5) coinciden en cuanto a condiciones de textura; secos, duros y firmes, estando en la región 1 (baja humedad) y en la parte baja de la región 2 (intermedia humedad).

Como ya se mencionó dentro de los valores de actividad de agua que se obtuvieron el valor más alto fue de 0.3403 para un snack donde ya se percibía el sabor a rancio. Según Katz et al. *la intensidad del crunch y la textura de un snack varía en función de la actividad de agua. A mayor actividad de agua el producto se vuelve inaceptable, percibiéndose en un rango de 0.35 a 0.50* (Katz & Labuza, 1981), lo que coincide con lo ya mencionado de la isoterma de Rockland, lo que reafirma que las muestras evaluadas se evaluaron mantuvieron un crunch aceptable.

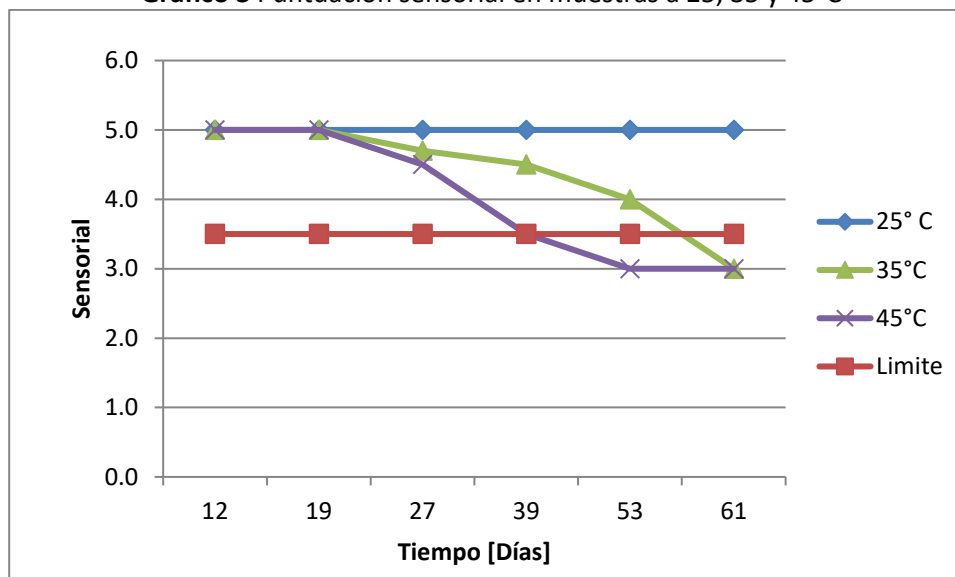
En cuanto a los cambios que pudieran ocurrir por pardeamiento no enzimático se monitorearon visualmente con el análisis sensorial, también respaldado por los análisis de actividad de agua. El valor más alto fue de 0.3403, y según el gráfico de las isotermas que grafica la velocidad de degradación relativa versus la actividad de agua (ver Figura No.6), los alimentos con valores de actividad de agua menores a 0.3, solo se pueden ver afectados por oxidación de lípidos, ya que no hay suficiente agua disponible para que se lleven a cabo otras reacciones, enzimáticas o el crecimiento de hongos, levaduras o bacterias.

Gráfico 2 Porcentaje de actividad de agua en muestras a 25, 35 y 45°C

Por lo anterior y por los resultados del análisis sensorial se determinó que lo crítico en las muestras analizadas fueron las reacciones de oxidación que se pudieron haber dado durante el almacenamiento. Reacciones entre el oxígeno del ambiente con la grasa en la superficie del snack. Se esperaba que entre mayor fuera la temperatura de la incubadora, el deterioro se percibiera en menor tiempo, esto basándose en la ley del Q10, *que indica que por cada 10°C de incremento en la temperatura la velocidad de la reacción se duplica* (Koolman & Röhm, 2004). Se esperaba que el deterioro se manifestara como sabores extraños, por ejemplo sabor rancio, debido a las reacciones de oxidación.

Como resultado del análisis sensorial del producto, se reportaron notas rancias a partir de 39 días de almacenamiento de 45°C y luego de 57 días de almacenamiento a 35°C, en cuanto a las muestras almacenadas a 25°C no se reportan notas rancias durante el tiempo de estudio de 61 días de almacenamiento (Ver Gráfico No.3). La presencia de sabor rancio nos indica que el mecanismo de oxidación ya se llevó a cabo. Cabe mencionar que durante los primeros dos análisis no se percibieron cambios en las muestras, hasta el tercer análisis se percibieron cambios en sabor, algunos panelistas reportaron “sabor a guardado”, sabor que se cree que proviene del almacenamiento de las muestras en un ambiente cerrado con determinada humedad. Sin embargo no se reporta como crítico por deterioro ya que es difícilmente perceptible aun por los panelistas entrenados.

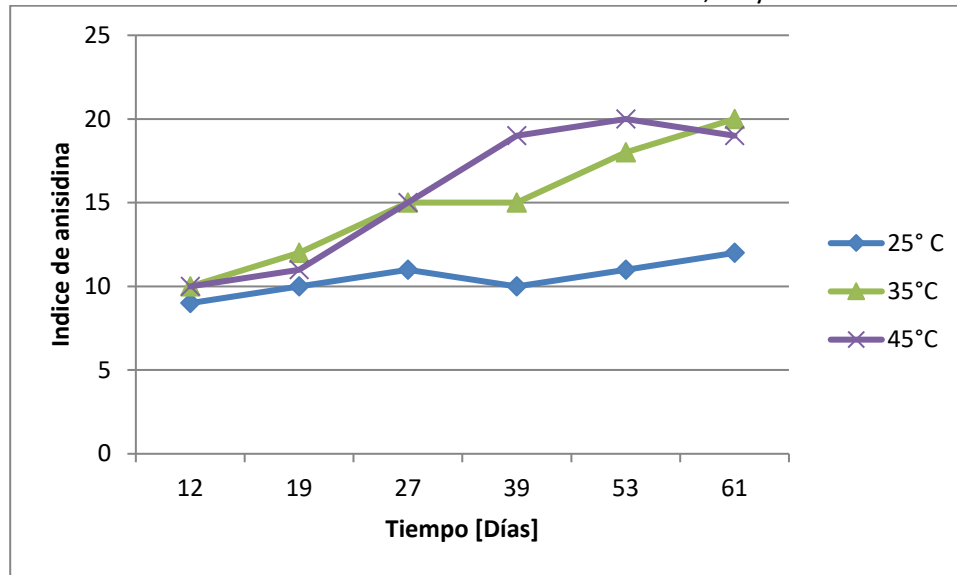
Otro aspecto importante del análisis sensorial es que no se reporta para ninguna de las muestras a las tres diferentes temperaturas, diferencia significativa de textura o color respecto a la referencia. Estos resultados sensoriales están respaldados por los datos de humedad y actividad de agua reportados, lo cual coincide con los fundamentos teóricos, como ya fue mencionado anteriormente. Dejando fuera del estudio estos factores como críticos durante este periodo de almacenamiento, ya que no afectan significativamente en la percepción sensorial.

Gráfico 3 Puntuación sensorial en muestras a 25, 35 y 45°C

Durante el entrenamiento del panel sensorial se llevaron a cabo pruebas donde se trabajó con la escala ponderada de 1 a 5 puntos, donde se reporta el 5 como excelente, disminuyendo la ponderación hasta 1 que se refiere a un producto inaceptable sensorialmente. Por lo tanto durante el estudio se replicó esto, para las pruebas descriptivas, con el fin de no tener confusiones en los resultados. Se realizó de la misma forma el análisis de los resultados, la línea de la boleta (ver anexo 1) se dividió en cinco partes iguales al momento de analizar los resultados y se cuantifico así la respuesta.

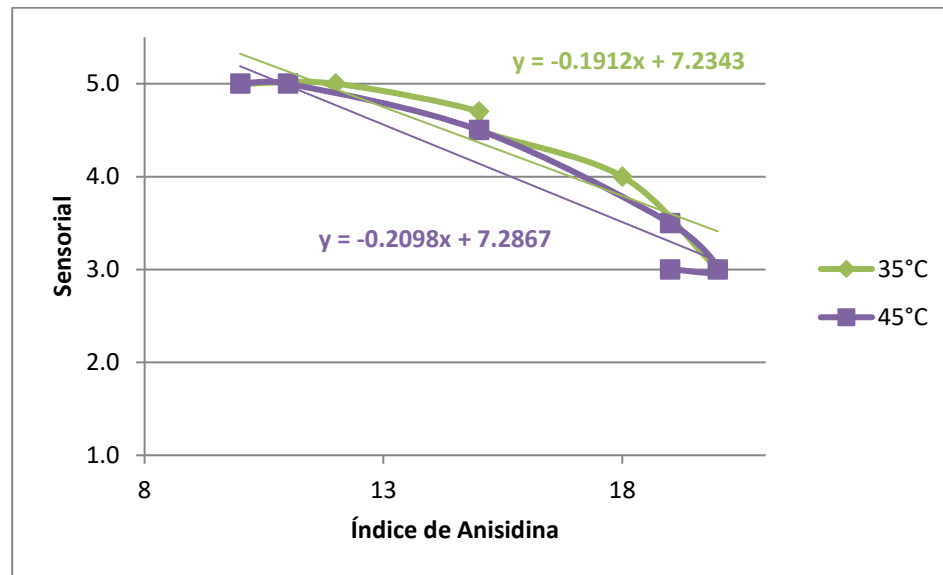
En el análisis de las muestras los índices de anisidina obtenidos variaron con valores desde 9 hasta 20 en general para las todas las muestras analizadas (Ver Gráfico No.4). En este estudio no se tenía predeterminado un valor crítico o un máximo para los índices de anisidina debido a que los estudios encontrados que se han llevado a cabo con el índice de p-anisidina se basan en grasas o aceites como materia prima. Sin embargo en el estudio la grasa analizada fue extraída del snack, el cual además de haber pasado por un proceso de fritura que se lleva a cabo a 190°C aproximadamente, se obtuvo del snack por medio del método de extracción de grasa de soxhlet el cual usa como fundamento el cambio de fases de un solvente lo cual también implica un proceso temperatura, a la cual fue expuesta la grasa y puedo haber contribuido o acelerado el deterioro de la misma.

Como se menciona anteriormente, dentro de un estudio realizado en aceite de soya, se cuantificó el índice de p-anisidina en el mismo y se determinó que un aceite de buena calidad debe de tener un índice alrededor de 2. *Ha sido reportado que en aceites ricos en grasa polinsaturadas, como el aceite de soya, pueden existir valores de anisidina de 1 a 10.* (López-Aguilar, Valerio-Alfaro, Monroy-Rivera, Medina-Juárez, & Angulo., 2006). Es importante tomar en cuenta que estos datos se han obtenido de análisis realizados en aceites que no ha sido procesado o expuestos a altas temperaturas, la grasa analizada durante este estudio correspondía a la extraída de un snack frito.

Gráfico 4 Índice de anisidina en muestras a 25, 35 y 45°C

Se observa que durante el transcurso del análisis, el índice de anisidina vario con valores desde alrededor de 10 hasta 19. Estos últimos valores coinciden con los valores del análisis sensorial en los que los panelistas reportaron la percepción del sabor rancio.

Se elaboró un gráfico donde se colocaron los resultados del análisis sensorial en el eje y, y el índice de anisidina en el eje x, Al correlacionar el índice de anisidina y el análisis sensorial se observó una tendencia casi lineal (ver Gráfico 5). Las ecuaciones que presentaron las rectas tuvieron un valor de R de 0.93 y 0.85 para 45 y 35°C respectivamente. Al evaluar las ecuaciones dadas se obtiene que las pendientes de ambas rectas es de -0.2 aproximadamente, esto nos indica una tendencia inversamente proporcional, es decir que mientras la puntuación del análisis sensorial va disminuyendo el índice de p-anisada aumenta y viceversa.

Gráfico 5 Correlación de índice de anisidina y sensorial 35 y 45°C

Basándonos en las ecuaciones de las rectas y en el comportamiento observado durante el análisis de muestras se puede concluir la ecuación que se muestra a continuación, la cual correlaciona el índice de p-anisidina y la percepción sensorial del snack.

$$y = -0.2x + 7.2 \text{ [Ecuación 7.2]}$$

Donde:

y = índice de anisidina

x = Punteo sensorial (escala de 1 a 5)

9. Conclusiones y recomendaciones

- La correlación entre el índice de p-anisidina y la percepción del sabor a rancio es una correlación inversa que puede llegar a ser exponencial.
- Se observó un incremento en los valores del índice de p-anisidina a medida que aumenta el tiempo almacenamiento.
- Se cuantifico un aumento tanto en la humedad como en la actividad de agua, sin embargo, esto no afecto significativamente en la percepción sensorial.
- Se recomienda, con base al estudio realizado usar paralelamente el análisis fisicoquímico y el sensorial, ya que este último apesar de ser cualitativo aporta gran valor si se tiene un panel entrenado.

10. Bibliografía

- Akoh, C. C., & Min, D. B. (1998). *Food Lipids*. New York: Marcel Dekker, INC.
- Allen, A. (2010). *Lipid oxidation in food*. Michigan: American Chemical Society.
- Allen, J., & Hamilton, R. (1994). *Rancidity in Food* (Tercera ed.). Nebraska: Springer.
- Almeida-Dominguez, N., Higuera-Ciapara, F., Goycoolea, F., & Valencia, M. (1992). Package, Temperature and TBHQ Effects on Oxidative Deterioration of Corn-based Snacks. *Journal of Food Science* , 112-117.
- Analysis, Official Methods of. (2006). *Crude Fat in Feeds, Cereal Grains, and Forages* (Dieciocho ed.).
- Arellano, D. B. (1998). Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. *Grasa y Aceites* , 9.
- Badui, S. (2006). *Química de los Alimentos* (Cuarta ed.). México: Person Education.
- Bailey, A. E. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Reverte.
- Barreiro, J. A., & Sandoval, A. J. (2006). *Operaciones de conservación de alimentos por bajas temperaturas*. Venezuela: Equinoccio.
- Bente Lise, H., & Rune, B. (2011). Determination of lipid oxidation products in vegetable oils and marine omega-3 supplements. *COACTION* , 1-12.
- Billek, G. (2000). Health aspects of thermoxidized oils and fats. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* , 587-593.
- Booth, G. R. (2011). *Snack Food*. Springer Science & Business Media.
- Bouskou, D., & Elmadfa, I. (1991). *Frying of food: Oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants, biologically active compounds and high temperatures*. Lancaster, PA: Technomic Publishing.
- Choe, E., & Min, D. (2007). Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science* , R77-R83.
- Erickson, M. (2007). *Deep frying: Deep frying chemistry, nutrition, and practical application*. (2da edición ed.). Chempagne, IL.: AOCS.
- Grompone, M. A. (1991). El índice de anisidina como medida del deterioro latente de un material graso. *Revistas A&G* , 8-13.

Gutiérrez, J. B. (2000). *Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos*. Madrid, España: Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos.

Hack, D. M., Bordi, P. L., & Hessert, W. (2009). *Nutrition, sensory evaluation, and performance analysis of hydrogenated frying oils*. Pennsylvania: International Journal of Food Sciences and Nutrition.

Henning, G. (1976). *Objective Methods for Food Evaluation*. Washington, DC.: National Academy of Sciences.

Jackson, A., Kerr, A., & Cowey, C. (1984). Fish silage as a dietary ingredient for salmon. *Aquaculture* , 211-220.

Kamal-Eldin, A., & Pokorny, J. (2005). *Analysis of Lipid Oxidation*. Champaign, Illinois: AOCS Press.

Katz, E. E., & Labuza, T. P. (1981). Effect of Water Activity on the Sensory Crispness and Mechanical Deformation of Snacks Products. *Journal of Food Science* , 403-409.

Koolman, J., & Röhm, K.-H. (2004). *Bioquímica*. Ed. Médica Panamericana.

Lawson, H. W. (1995). *Food Oils and Fats: Technology, Utilization and Nutrition*. New York: Chapman & Hall.

López-Aguilar, J. R., Valerio-Alfaro, G., Monroy-Rivera, J., Medina-Juárez, L., & Angulo, M. O. (2006). Evaluation of a simple and sensitive sensory method for measuring rancidity in soybean oil. *Grasas y Aceites* , 57 (2), 149-154.

Man, C., & Jones, A. A. (2000). *Shelf Life Evaluation of Foods*. Springer Science & Business Media.

Márquez-Castillo, A., & Vidal-Quintanar, R. (2011). Improvements in the Shelf Life of Commercial Corn Dry Masa Flour (CMF) by Reducing Lipid Oxidation Off-flavors. *Journal of Food Science* , C236-C241.

Meilgaard, M. C., Carr, T. B., & Ci, G. V. (2006). *Sensory Evaluation Techniques*. CRC Press.

Moreira, R., Castell-Perez, E., & Barrufet, M. (1999). *Deep-Fat Frying, Fundamentals and Applications*. Unated States of America: Denis Hawkins Coursey.


O'Brien. (2004). *Fats and oils: Formulating and processing for applications*. (Segunda ed.). Boca Raton, FL: CRC.

O'Brien, R. D. (2009). *Fats and Oils, formulating and Processing for Applications*. U.S.A.: CRC PRESS Taylor and Francis Group.

- Octavio, V., & Dany, P. (2009). Determinación de la Rancidez en Carne. *Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia* , 60-70.
- R.H., O., V., N., & N.R., G. (2012). Sensory and chemical stability in coated peanuts with the addition of essential oils and synthetic antioxidants. *Grasas y Aceites* , 63 (1), 5-13.
- Rockland, L. B., & Beuchat, L. R. (1987). *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Dallas, Texas: CRC Press.
- Romero, A. M., Doval, M. M., & Sturla, M. (2004). Estimación de los parámetros cinéticos para la oxidación lipídica con brotes de soja. *Facultad de Agroindustrias- UNNE.* , E-076.
- Social, M. d. (30 diciembre 2011). Salario Mínimo 2012, Acuerdo Gubernativo 520-2011. *Organismo Ejecutivo* .
- Tyagi, V., & Vasishtha, A. (1996). Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying. *JAOCS* , 499-506.
- Warner, K., Akivah, N., & Eskin, M. (1995). *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods*. Estados Unidos: The American Oil Chemists Society.
- Watts, B. M., & Ylimaki, G. L. (1988). *Basic Sensory Methods for Food Evaluation*. USA: The International Development Research Center.
- Yoon, S., Jung, M., & Min, D. (1988). *Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil*. *J Am Oil Chem Soc.*
- Yúfera, E. P. (1995). *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Reverte.

11. Anexos

11. 1 Boleta de análisis sensorial

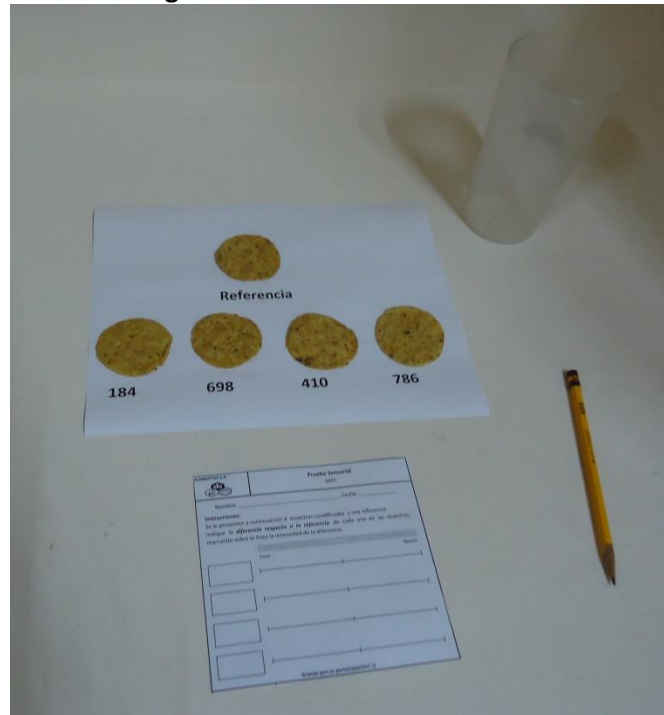
ALIMENTOS S.A. 	Prueba Sensorial	
Nombre: _____ Fecha: _____		
Instrucciones: Se le presenta a continuación 4 muestras codificadas y una referencia. Indique la diferencia respecto a la referencia de cada una de las muestras, marcando sobre la línea la intensidad de la diferencia.		
<div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 50px; margin-bottom: 10px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 50px; margin-bottom: 10px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 50px; margin-bottom: 10px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 50px;"></div>	<div style="background-color: #cccccc; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Diferencia</div> <p>Mucho Poco</p> <div style="margin-bottom: 10px;"><div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; left: 0;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; right: 0;"></div></div> <div style="margin-bottom: 10px;"><div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; left: 0;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; right: 0;"></div></div> <div style="margin-bottom: 10px;"><div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; left: 0;"></div><div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; right: 0;"></div></div> <div style="border-top: 1px solid black; width: 100%;"></div> <div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; left: 0;"></div> <div style="border-top: 1px solid black; width: 10%; position: absolute; right: 0;"></div>	
	¡Muchas gracias por participar!	

11.2 Análisis sensorial

Fotografía 1 Cabina de evaluación



Fotografía 2 Presentación de Muestras



Fotografía 3 Panelistas

11.3 Análisis de muestras

Fotografía 4 Análisis de muestras**Fotografía 5** Equipo de extracción de grasa