

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL

ESTUDIO DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS DE IMAGEN DE PATRONES LÁSER COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE ACEITES VEGETALES

TRABAJO FIN DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

AUTORA: RAQUEL LOZOYA PLANTÀ

TUTOR: RAÚL GRAU MELÓ

DIRECTOR EXPERIMENTAL: SAMUEL VERDÚ AMAT

CURSO ACADÉMICO: 2019-2020

VALÈNCIA, julio 2020

ESTUDIO DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS DE IMAGEN DE PATRONES LÁSER COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE ACEITES VEGETALES

RESUMEN

Las características en cuanto a composición de los diferentes aceites vegetales comestibles son distintas, así como la evolución de su estabilidad ante tratamientos térmicos. La caracterización de estas características puede hacerse usando diversas técnicas y en el presente trabajo se ha evaluado la capacidad de la técnica de imagen basada en el reconocimiento de patrones de dispersión láser para la caracterización en continuo del proceso de descongelación del aceite. Esta técnica, barata y de fácil aplicación, se basa en hacer incidir la luz coherente de un láser sobre la muestra, de forma que esta interacciona con la matriz del alimento, generando patrones de dispersión de luz que se analizarán posteriormente mediante el uso de descriptores y variables obtenidas de los píxeles que componen las imágenes tomadas en continuo.

Para ello se utilizaron tres aceites distintos: aceite de oliva, aceite de oliva virgen extra y aceite de girasol. Los tres fueron, a su vez, analizados después de haber estado sometidos a 3 condiciones diferentes: sin tratamiento térmico, a 80°C durante 15 horas y a 80°C durante 66 horas. Tras el tratamiento térmico, las muestras se llevaron a congelar a -40°C y una vez alcanzada esta temperatura se fueron analizando durante su fusión con el equipo de análisis de imagen de patrones láser. Finalmente, las imágenes fueron transformadas en datos mediante un software desarrollado por el grupo de trabajo y a través del análisis multivariante. Además, la temperatura de las muestras fue monitorizada en continuo a la vez que eran evaluadas mediante el equipo de imagen, a fin de poder finalmente caracterizar y correlacionar ambas informaciones.

Los resultados que se han obtenido han mostrado como la técnica es capaz de discriminar entre distintos tipos de aceite y su estabilidad térmica según su proceso de descongelación, basando su caracterización en la capacidad del equipo de evaluar la fusión de las grasas.

PALABRAS CLAVE: análisis de imagen, difracción laser, aceite, descongelación

Autora: Lozoya Plantà, Raquel

Tutor: Grau Meló, Raúl

Director experimental: Verdú Amat, Samuel

València, julio de 2020.

ESTUDI DE LA TÈCNICA D'ANÀLISI D'IMATGE DE PATRONS LÀSER COM A EINA PER AVALUAR L'ESTABILITAT TÈRMICA D'OLIS VEGETALS

RESUM

Les característiques en quant a composició dels diferents olis vegetals comestibles són distintes, així com l'evolució de la seua estabilitat davant de tractaments tèrmics. La caracterització d'estes característiques pot fer-se usant diverses tècniques i en el present treball s'ha avaluat la capacitat de la tècnica d'imatge basada en el reconeixement de patrons de dispersió làser per a la caracterització en continu del procés de descongelació de l'oli. Esta tècnica, barata i de fàcil aplicació, es basa a fer incidir la llum coherent d'un làser sobre la mostra, de manera que esta interacciona amb la matriu de l'aliment, generant patrons de dispersió de llum que s'analitzaran posteriorment per mitjà de l'ús de descriptors i variables obtingudes dels píxels que componen les imatges preses en continu.

Per a això es van utilitzar tres olis distintes: oli d'oliva, oli d'oliva verge extra i oli de girasol. Els tres van ser, al seu torn, analitzats després d'haver estat sotmesos a 3 condicions diferents: sense tractament tèrmic, a 80°C durant 15 hores i a 80°C durant 66 hores. Després del tractament tèrmic, les mostres es van portar a congelar a -40°C i una vegada aconseguida esta temperatura se van anar analitzant amb l'equip d'anàlisi d'imatge de patrons làser. Finalment, les imatges van ser transformades en dades per mitjà d'un programari desenrotllat pel grup de treball i a través de l'anàlisi multivariant. A més, la temperatura de les mostres va ser monitoritzada en continu al mateix temps que eren avaluades per mitjà de l'equip d'imatge, a fi de poder finalment caracteritzar i correlacionar ambdós informacions.

Els resultats que s'han obtingut han mostrat com la tècnica és capaç de discriminar entre distintes tipus d'oli i la seua estabilitat tèrmica segons el seu procés de descongelació, basant la seua caracterització en la capacitat de l'equip d'avaluar la fusió dels greixos.

PARAULES CLAU: anàlisi d'imatge, difracció làser, oli, descongelació

Autora: Lozoya Plantà, Raquel

Tutor: Grau Meló, Raúl

Director experimental: Verdú Amat, Samuel

València, juliol de 2020.

LASER BACKSCATTERING IMAGING TECHNIQUE AS A TOOL TO EVALUATE THE THERMAL STABILITY OF VEGETABLE OILS

ABSTRACT

Characteristics in terms of composition of the different edible vegetable oils are different, as well as the evolution of their stability after being heat treated. The characterization of these characteristics can be done using various techniques and in the present work, the ability of the imaging technique based on the recognition of laser dispersion patterns for the continuous characterization of the oil defrosting process has been evaluated. This technique, cheap and easy to apply, is based on involving the coherent light of a laser on the sample, so that this interacts with the matrix of the food, generating patterns of light that will be analyzed later by using descriptors and variables obtained from the pixels forming all images taken continuously.

Three different oils were used for this purpose: olive oil, extra virgin olive oil and sunflower oil. All three were, in turn, analyzed after having been subjected to 3 different conditions: without heat treatment, at 80°C for 15 hours and at 80°C for 66 hours. After heat treatment, the samples were brought to freeze at -40°C and once this temperature was reached, they were analyzed with the laser pattern imaging equipment. Finally, the images were transformed into data using a software developed by the working group and through multivariate analysis. In addition, the temperature of the samples was continuously monitored while being evaluated by the imaging equipment to finally characterize and correlate both information.

Results obtained have shown how the technique is able to discriminate between different types of oil and its thermal stability according to its melting process, basing its characterization on the ability of the equipment to evaluate the fusion of fats.

KEYWORDS: image analysis, laser diffraction, oil, thawing

Author: Lozoya Plantà, Raquel

Academic tutor: Grau Meló, Raúl

Experimental director: Verdú Amat, Samuel

València, July, 2020.

Índice de Contenidos

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	3
3.1 MATERIA PRIMA.....	3
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	4
3.3 ANÁLISIS DE TEMPERATURA	4
3.4 ANÁLISIS DE IMAGEN	5
3.4.1 DISPOSITIVO DE CAPTURA DE IMAGEN.....	5
3.4.2 PROCESADO DE DATOS	5
3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA INFORMACIÓN	7
4. RESULTADOS	7
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEITES SIN TRATAMIENTO TÉRMICO	7
4.2 EVALUACIÓN DE LA TERMOESTABILIDAD POR CALOR	13
4.2.1. ACEITE DE OLIVA.....	13
4.2.2. ACEITE DE OLIVA VIRGEN EXTRA (EVOO)	16
4.2.3. ACEITE DE GIRASOL	20
5. CONCLUSIONES.....	23
6. BIBLIOGRAFÍA	23

Índice de Tablas

Tabla 1.	Cantidad de los distintos ácidos grasos por cada 100 gramos de muestra.	2
Tabla 2.	Composición de los aceites.	4

Índice de Figuras

Figura 1.	A: Esquema del dispositivo de registro de temperatura (A.1) y de captura de imagen (A.2). B: Patrón creado por el láser al atravesar la muestra.	5
Figura 2.	A: Patrón de luz láser captado en el modelo de color RGB a lo largo del tiempo de la experiencia. B: Patrón de luz láser convertido a escala de grises (8 bits, 255 valores de gris) (B.1) con esquema de las áreas de píxeles fijadas (B.2). C: Secuencia patrón y gráfica de tonos promedio ejemplo de la sección transversal del área A2 (64-72).	6
Figura 3.	A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0,04 y 0,04. B: Valores de los loadings para la PC1 para el análisis de PCA,	8

	representando los más influyentes en color rojo para las siete áreas seleccionadas.	
Figura 4.	Evolución de la media de tono de gris para cada variable de cada aceite a lo largo del proceso de descongelación (A) y evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación para cada área (A1 (80-72), A2 (72-64), A3 (64-56), A4 (56-48), A5 (48-40), A6 (40-32) y A7 (32-24)).	9
Figura 5.	Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.	11
Figura 6.	Representación de los picos de cambio de tendencia más influyentes para el Aceite de Oliva Virgen Extra (A), Aceite de Oliva (B) y Aceite de Girasol (C).	12
Figura 7.	A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de oliva. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0,04 y 0,04. A1, A2, A3, A4, A5, A6 Y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.	14
Figura 8.	Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de oliva. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.	16
Figura 9.	A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de oliva virgen extra. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0.04 y 0.04. A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.	18
Figura 10.	Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de oliva extra virgen. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.	19
Figura 11.	A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de girasol. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0.04 y 0.04. A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.	21
Figura 12.	Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de girasol. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.	22

Figura 13. Diferencias de los valores de la PC1 de los aceites tratados con los no 23
tratados.

1. INTRODUCCIÓN

Según el Codex Alimentarius (CXS 210-1999) los aceites vegetales comestibles son productos alimenticios constituidos principalmente por glicéridos de ácidos grasos obtenidos únicamente de fuentes vegetales. Podrán contener pequeñas cantidades de otros lípidos, tales como fosfátidos, de constituyentes insaponificables y de ácidos grasos libres naturalmente presentes en la grasa o el aceite.

En España los aceites vegetales comestibles están divididos, por legislación (BOE, 308/1983), en dos grandes grupos: aceites de oliva y orujo de aceituna y aceites de semillas oleaginosas. Esta regulación estatal, complementada con la internacional recogida en el Codex Alimentarius (CXS 33-1981), clasifica los aceites de oliva (aceite procedente únicamente de los frutos del olivo «*Olea europea L.*», con exclusión de los aceites obtenidos por disolventes o por procedimientos de reestirificación, y de toda mezcla con aceites de otra naturaleza) según procedimiento de obtención y acidez en cinco categorías: aceite de oliva virgen extra, aceite de oliva virgen, aceite de oliva virgen corriente, aceite de oliva refinado y aceite de oliva.

Los aceites de oliva vírgenes son aquellos obtenidos del fruto del olivo únicamente mediante procedimientos mecánicos u otros medios físicos en condiciones, particularmente térmicas, que no produzcan alteración del aceite y que no hayan tenido más tratamiento que el lavado, la decantación, la centrifugación y el filtrado. La diferente clasificación entre ellos radica en su acidez (expresada en gramos de ácido oleico por 100 gramos). Para el aceite de oliva virgen extra este no puede ser superior a 0,8 gramos por 100 gramos, para el de oliva virgen mayor de 2,0 gramos por 100 gramos y para el de oliva virgen corriente, este debe de ser inferior a 3,3 gramos por 100 gramos.

El aceite de oliva refinado es aquel obtenido de aceites de oliva vírgenes mediante técnicas de refinado que no provocan alteración en la estructura glicéridica inicial y cuya acidez no debe ser mayor de 0,3 gramos por 100 gramos.

El aceite de oliva es el constituido por la mezcla de aceite de oliva refinado y aceites de oliva vírgenes aptos para el consumo humano y con una acidez inferior a 1 gramos por 100 gramos.

Los aceites de semillas oleaginosas son los obtenidos de las semillas oleaginosas expresamente autorizadas y sometidas a refinación completa previa su utilización como aceites para consumo humano (BOE, 308/1983). Las semillas oleaginosas autorizadas son las de girasol, algodón, maíz, cacahuete, colza, cártamo y uva.

Los triglicéridos son los compuestos mayoritarios en los aceites vegetales pudiendo llegar a representar entre el 96 y el 99% de su composición total. Los glicéridos están compuestos por la combinación de ácidos grasos (AG) y glicerina (propanotriol). La composición en ácidos grasos es la principal razón de distinción entre unos aceites y otros. De acuerdo con la información proporcionada por la Base de Datos Española de Composición de Alimentos (BEDCA), se muestra en la Tabla 1 una comparativa, por 100 g de porción comestible, de los ácidos grasos (AG) del aceite de oliva virgen extra, aceite de oliva y aceite de girasol.

Tabla 1. Cantidad de los distintos ácidos grasos por cada 100 gramos de muestra.

	Aceite de oliva virgen extra	Aceite de oliva	Aceite de girasol
AG monoinsaturados totales (g)	78,2	71	25,38
AG poliinsaturados totales (g)	7,5	11,93	63,5
AG saturados totales (g)	14,21	17,06	10,62
AG 14:0 (mirístico) (g)	0,01	0,01	0,09
AG 16:0 (palmítico) (g)	10,4	14	6,34
AG 18:0 (esteárico) (g)	2,2	2,75	3,31
AG 18:1 n-9 cis (oleico) (g)	78,2	69,16	24,06
AG 18:2 (g)	6,8	11,28	57,53
AG 18:3 (g)	0,7	0,69	1,6
AG 20:5 (eicosapentaenoico) (g)	0	0	0,04

La composición en ácidos grasos de cada aceite es importante ya que al constituir prácticamente la totalidad del producto están directamente relacionados con sus características. Una de estas características es el perfil térmico ya que se relaciona con muchas propiedades físicas y químicas de los aceites y grasas.

Las grasas y aceites no tienen un punto de fusión específico debido a la gran variedad de triglicéridos que los constituyen y es por esto que se establecen los denominados perfiles de fusión (Md. Ali y Dimick, 1994). Generalmente los aceites con un alto grado de saturación (Índice de yodo (IV) < 65) muestran unos perfiles de fusión y cristalización en regiones de temperaturas mayores que los aceites con altos grados de insaturación (IV > 65) (Tan y Che Man, 2000). Diferentes estudios realizados para EVOO muestran como su rango de fusión se extiende desde -20 a 11°C (Calligaris et al., 2006; Chiavaro et al., 2008; Barba et al., 2013). Para los aceites de oliva y girasol, aceites más poliinsaturados, los principales cambios en la fusión se dan con anterioridad. En el de girasol se dan entre los -25 y -15°C y en los de oliva puro entre -6 y -4°C (Jafari et al., 2009, Tan y Che Man, 2002).

La principal técnica empleada en los últimos años para ello es la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB o DSC, según sus siglas en inglés). Dentro de las aplicaciones que se le ha dado a la CDB en materia de aceites y grasas se puede destacar su utilización para la caracterización de los perfiles térmicos de diferentes aceites de semillas (Tan y Che Man, 2002; Tan y Che Man, 2000; Nassu y Goç Alves, 1999), el estudio de la cinética de oxidación y medida de la estabilidad oxidativa de diversas grasas (Tan et al., 2002; Rudnik et al., 2001; Adhvaryu et al., 2000; Simon et al., 2000), el estudio de adulteraciones (Marikkar et al., 2002) y la determinación de componentes polares en aceites sometidos a altas temperaturas (Tan y Che Man, 1999). Otra técnica empleada, aunque menos extendida que la CBD, es el análisis termogravimétrico (TGA, según sus siglas en inglés) el cual ha sido utilizado para evaluar la calidad, el comportamiento

térmico y la estabilidad de los aceites y grasas (Gouveia de Souza et al., 2004; Santos et al. 2001, 2002; Sathivel et al. 2003).

A parte de estas técnicas de análisis, en la actualidad se están desarrollando otras, las cuales pueden trabajar en línea generando gran cantidad de información y, todo ello, de forma no destructiva. Entre estas técnicas encontramos la basada en la retrodispersión de luz. Esta, más conocida como “Light Backscatter” se basa en hacer incidir la luz coherente de un láser sobre la muestra, de forma que este láser interactúa con la matriz del alimento, generando patrones de luz que se analizarán posteriormente mediante el uso de descriptores y variables obtenidas de estos patrones y de los píxeles que componen las imágenes. En este proceso, la luz transmitida puede ofrecer información sobre la estructura y morfología del producto junto con los fotones retrodispersos que han interactuado con los componentes internos (Verdú et al., 2019). Esta tecnología se ha aplicado a multitud de campos variados como es la odontología, para la detección de caries (Darling et al., 2006), la astrofísica, para la determinación de pequeñas partículas procedentes de rocas espaciales (Maconi et al., 2018) o la medicina, para la determinación del volumen y de la concentración de hemoglobina (Tycko et al., 1985). Últimamente se ha estado aplicando en el campo de la alimentación tanto para la evaluación estática de alimentos como es la determinación del contenido en sólidos solubles y firmeza en manzanas (Qing et al., 2008), detección precoz de la descomposición de cítricos (Lorente et al., 2013), evaluación de la frescura en carne de cerdo (Li et al., 2016), caracterización de galletas con fibra (Verdú et al., 2019a) o detección de daños por frío en plátanos (Hashim *et al.*, 2013), como en continuo como es la caracterización de la etapa de cuajado del yogurt (Verdú et al., 2019b).

Por tanto, si las características de los aceites de origen vegetal, como es su proceso de congelación-descongelación, vienen marcadas por su composición en ácidos grasos y estos pueden alterarse al aplicarles un tratamiento térmico por calor, la caracterización de este proceso de congelación-descongelación nos podría dar información acerca del tipo de ácidos grasos presentes en los aceites e incluso la estabilidad de estos a un tratamiento térmico por calor.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio es valorar, a partir de la evaluación del proceso de descongelación de aceites de origen vegetal, la capacidad de la técnica de imagen basada en el reconocimiento de patrones de dispersión láser para la caracterización de estos, así como de su termoestabilidad.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIA PRIMA

Se utilizaron 3 tipos de aceite distintos adquiridos en un supermercado local: Aceite de Oliva Virgen Extra ‘Hacendado’ (EVOO), Aceite de Oliva ‘Hacendado’ (O) y Aceite Refinado de Girasol ‘Hacendado’ (G). En la tabla 2 se muestra la composición de estos facilitada por la empresa distribuidora.

Tabla 2. Composición de los aceites.

	Grasas totales (g/100 mL)	Grasas saturadas (g/100 mL)	Grasas monoinsaturadas (g/100 mL)	Grasas poliinsaturadas (g/100 mL)
Aceite de Oliva Virgen Extra (EVOO)	91	13	72	6
Aceite de Oliva (O)	91,4	12,8	70,4	8,2
Aceite Refinado de Girasol (G)	92	9,9	28	54

En los tres casos el contenido de hidratos de carbono, proteínas y sal es de 0 g/100 mL de aceite.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento fue común para todos los aceites, los tres patrones (EVOO, O y G) y los mismos tratados térmicamente a 80°C durante 15 y 66 horas.

En primer lugar, se puso la muestra en 4 placas Petri de 90 mm de diámetro y 16 mm de altura, previamente preparadas con termopares para poder conectarse, en el momento del análisis, al dispositivo de medida de temperatura. Cada una de estas placas se llenó con aceite hasta una altura de 12 mm. Las 4 placas se llevaron a congelar a -40°C y una vez habían alcanzado esta temperatura (como mínimo 2 días en congelación y no más de una semana) se sacaban una a una para su análisis (registro de temperatura e imagen, los cuales se realizaban al unísono).

Para el tratamiento térmico de los aceites, 200 mL se vertieron en un matraz Erlenmeyer el cual se depositó en una estufa de laboratorio a 80°C durante 15 y 66 horas. Transcurrido el tiempo, y una vez atemperadas, las muestras fueron procesadas como anteriormente se ha comentado.

3.3 ANÁLISIS DE TEMPERATURA

La temperatura se monitorizó en continuo mediante la unidad de adquisición de datos 34970A de Agilent Technologies, basada en termopares conectados a un sistema de colección de datos que permite la transferencia de estos a un ordenador con un navegador web estándar. El termopar permite obtener la temperatura de forma proporcional a la tensión que se produce cuando la unión de los dos metales que lo forman se calienta o enfría. El termopar utilizado fue un termopar tipo J el cual se situó en el centro de la placa a una distancia equidistante entre la superficie del aceite y el fondo de la placa (Figura 1A.1).

3.4 ANÁLISIS DE IMAGEN

3.4.1 DISPOSITIVO DE CAPTURA DE IMAGEN

Se dispuso de una cámara que impedía el paso de luz exterior, en la que se instaló una webcam (Logitech C922 Pro Stream Webcam), un láser rojo que emitía luz coherente a 650nm con una potencia de 50 mW y un soporte metálico sobre el que se colocaban las placas Petri que se usaron como recipiente transparente para la muestra. La ventaja de la luz coherente es que esta es constante tanto en longitud de onda, como en dirección y fase, aspectos que facilitan la monitorización.

La disposición de los elementos en el interior de la cámara opaca consistía en situar el láser en la parte inferior, coincidiendo con la muestra y la cámara en la misma vertical, de forma que la luz atravesaba la parte central de la muestra, estudiándose el fenómeno de transmisión. La distancia de la cámara respecto al láser fue de 24 cm y la muestra se encontraba a 9 cm del mismo (Figura 1A.2). Esta distancia fue escogida con el objetivo de obtener la máxima información posible. Estas disposiciones fueron similares a las descritas por Verdú et. al., (2019ab). Durante el tiempo de descongelación del aceite, la webcam capturó en continuo imágenes RGB de los patrones de luz generados por el láser (Figura 1B) al atravesar la muestra.

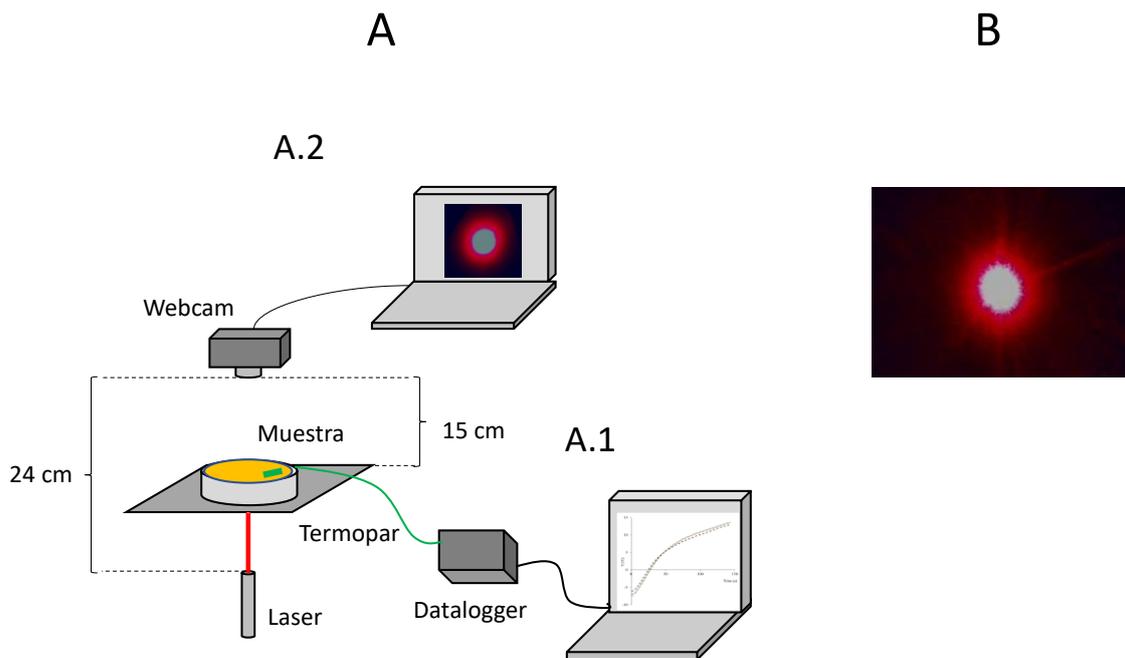


Figura 1. A: Esquema del dispositivo de registro de temperatura (A.1) y de captura de imagen (A.2). B: Patrón creado por el láser al atravesar la muestra.

3.4.2 PROCESADO DE DATOS

Tras la captura, recogida y agrupación de imágenes se realizó el análisis de patrones de dispersión láser característicos.

Para llevar a cabo este procesado se utilizó un software desarrollado por el grupo de trabajo (Verdú et. al., 2019) y se obtuvieron los descriptores que caracterizan las imágenes siguiendo el siguiente esquema:

1. Creación de una secuencia con las imágenes tomadas cada 2 segundos (GIF).
2. Selección de la zona de interés y recorte de la misma (Figura 2A). Como se aprecia al inicio de la figura, se forma un patrón de difracción típico, en el cual se genera un pico de intensidad en el centro, conocido comúnmente como el disco Airy, con anillos concéntricos cuyo tamaño aumenta después de que su intensidad disminuya.
3. Conversión a escala de grises: Con la finalidad de reducir el volumen de información de las imágenes estas se convierten de RGB a escala de grises (8 bits, 255 valores de gris, donde 0 es negro y 255 blanco) (Figura 2B.1).
4. Fragmentación: A partir de la zona de interés, se divide el radio en 9 secciones cuadrangulares de 6 píxeles de ancho por 8 de alto, tal y como se muestra en la figura 2B.2, y se obtiene el promedio de tono de gris en cada área (Figura 2C) obteniendo como resultado final 9 secuencias de tonos de gris promedio a lo largo del estudio de una muestra. De estas 9 secuencias después del procesamiento de los datos solo se utilizaron 7 dado que las dos situadas entre los píxeles 24 y 8 no aportaron nada de información. Así finalmente se utilizaron las áreas comprendidas entre los píxeles: A1 = 80-72, A2 = 72-64, A3 = 64-56, A4 = 56-48, A5 = 48-40, A6 = 40-32, A7 = 32-24.

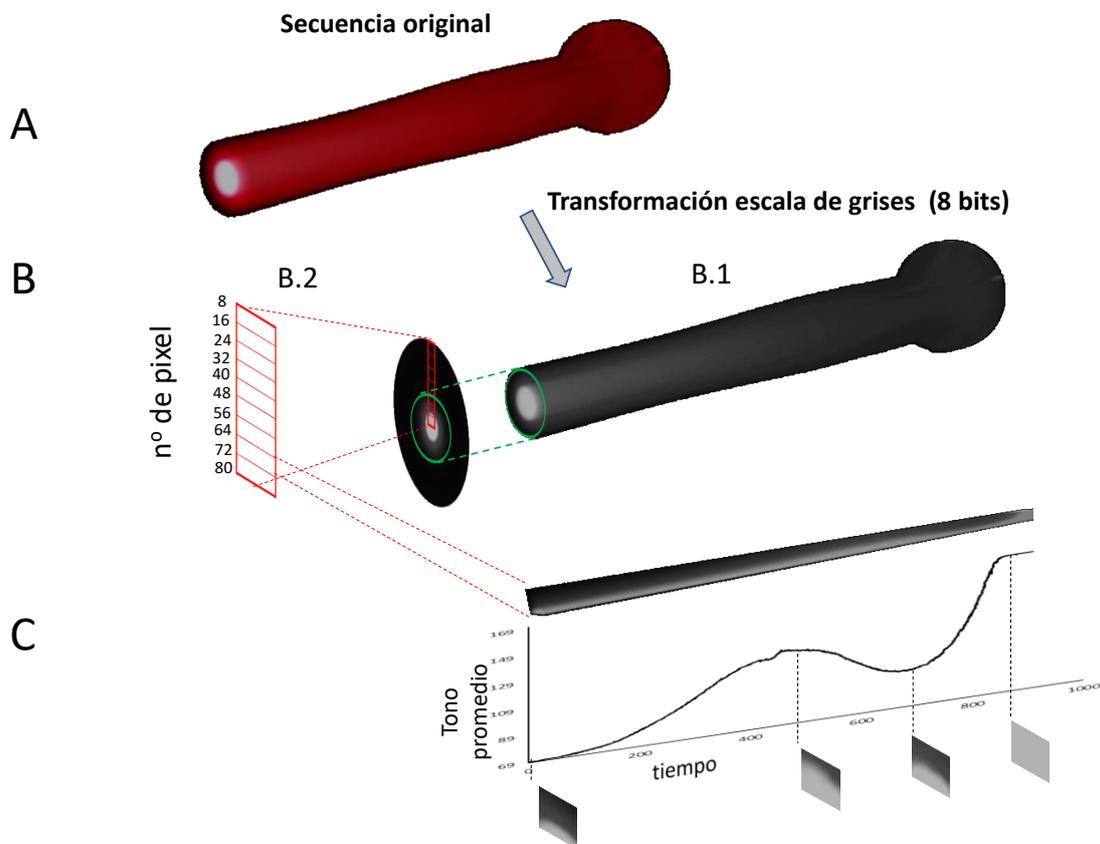


Figura 2. A: Patrón de luz láser captado en el modelo de color RGB a lo largo del tiempo de la experiencia. B: Patrón de luz láser convertido a escala de grises (8 bits, 255 valores de gris) (B.1) con esquema de las áreas de píxeles fijadas (B.2). C: Secuencia patrón y gráfica de tonos promedio ejemplo de la sección transversal del área A2 (64-72).

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA INFORMACIÓN

Con la finalidad de secuenciar los datos de la evolución de la temperatura con los de imagen, estos fueron aunados mediante un software informático creado específicamente para correlacionar los datos procedentes de ambos análisis. Este consistía en promediar, para cada área de píxeles, el tono de gris del número de imágenes tomadas cada medio grado. Es decir que se obtuvo un valor promedio de tono de gris para cada zona en estudio y cada medio grado de variación.

Para el estudio de los datos de imagen se utilizó el Análisis multifactorial de Componentes Principales (PCA). Este método se utilizó con el objetivo de describir y reducir la dimensionalidad de un gran conjunto de variables cuantitativas a un pequeño número de nuevas variables, llamadas componentes principales (PC), que son el resultado de combinaciones lineales de las variables originales. Para realizar este estudio se usó la herramienta PLS Toolbox 6.3 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, Washington, USA), una extensión en el ambiente computacional R2012a (The Mathworks, Natick, Massachusetts, USA).

Finalmente, los valores de PC obtenidos a través del PCA fueron analizados mediante un análisis de la varianza ANOVA con el fin de evaluar las diferencias entre las medias obtenidas. Para ello se utilizó el software Statgraphics XVII versión 17.2.04. y se consideró un valor de $p < 0,05$ estadísticamente significativo para los análisis.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEITES SIN TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez realizados los estudios y procesados los datos, con el fin de evaluar si el equipo es capaz de discriminar entre los tres tipos de aceite, se hizo un Análisis de Componentes Principales (PCA) para recombinar todas las variables de cada uno de ellos en Componentes Principales (PC) con el objetivo de obtener la máxima varianza. El resultado del análisis mostró como la PC1 explicó el 55,11% de la varianza total generando una agrupación espontánea de las muestras de forma que cuando estas fueron etiquetadas en función del tipo de aceite al que pertenecían, quedaron discriminadas estadísticamente (Figura 3A, símbolos rellenos). En el cálculo matemático realizado para obtener esta PC1, no todas las variables o loadings presentaron el mismo peso (Figura 3B). Los loadings nos explican cuánto influye cada variable en el modelo. Cuanto más cerca de 0 se encuentra el valor de una variable, menos influencia tiene sobre el resultado final del modelo PCA generado. Así, y con el fin de mejorar el análisis de PCA, se volvió a realizar el estudio, pero esta vez solo con las variables más influyentes, aquellas situadas por debajo o encima de los valores $-0,04$ y $0,04$ respectivamente (variables en rojo en la Figura 3B).

En la Figura 3A se observa cómo, si bien el nuevo análisis de PCA mejoró la varianza total de la PC1 del 55,11% al 71,03%, la discriminación entre los aceites se mantuvo igual. El incremento en la varianza eliminó “ruido” pero tal y como observamos, este no estaba influyendo sobre la resultante final de la PC1 realizada con todos los loadings. Así los aceites quedaron discriminados estadísticamente de forma que el aceite que presentó un menor valor de PC1 fue el EVOO, seguido del O y finalmente el G. Este resultado parece lógico teniendo en

cuenta el origen de los aceites, y como se ha mostrado en la tabla 2, la concentración en ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados.

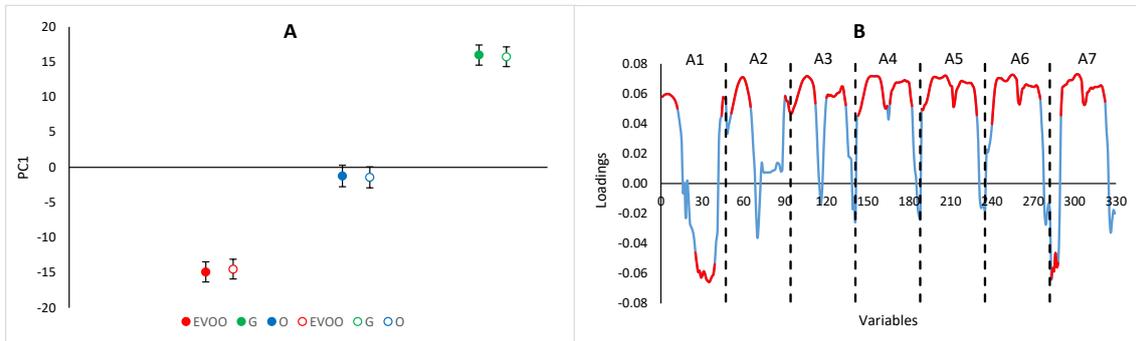


Figura 3. A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0,04 y 0,04. B: Valores de los loadings para la PC1 para el análisis de PCA, representando los más influyentes en color rojo para las siete áreas seleccionadas.

Mediante la observación de los loadings (Figura 3B) es posible evaluar cuáles fueron las áreas de píxeles que en mayor medida describieron la diferencia entre los aceites, si bien con la finalidad de profundizar y analizar bien estos momentos se procedió al estudio total de la evolución del tono de píxeles en cada área durante el proceso de fusión de los aceites. La Figura 4A muestra la evolución de la media de estos para todas las áreas, los cuales representan las variables utilizadas para el estudio de PCA (47 variables por cada área de píxeles). Así, y con la finalidad de que se puedan observar mejor, en las figuras 4A1 a 4A7 se muestran las mismas individualmente para los tres aceites.

Si bien observando la Figura 3B se aprecia como los loadings de las dos primeras áreas, y en menor medida la tercera, no tuvieron tanta influencia en el modelo PCA desarrollado como lo tuvieron las últimas cuatro, en las cuales, prácticamente todas las variables fueron influyentes (mayor proporción de línea roja), las figuras 4A1 a 4A7 lo muestran de una forma más visual.

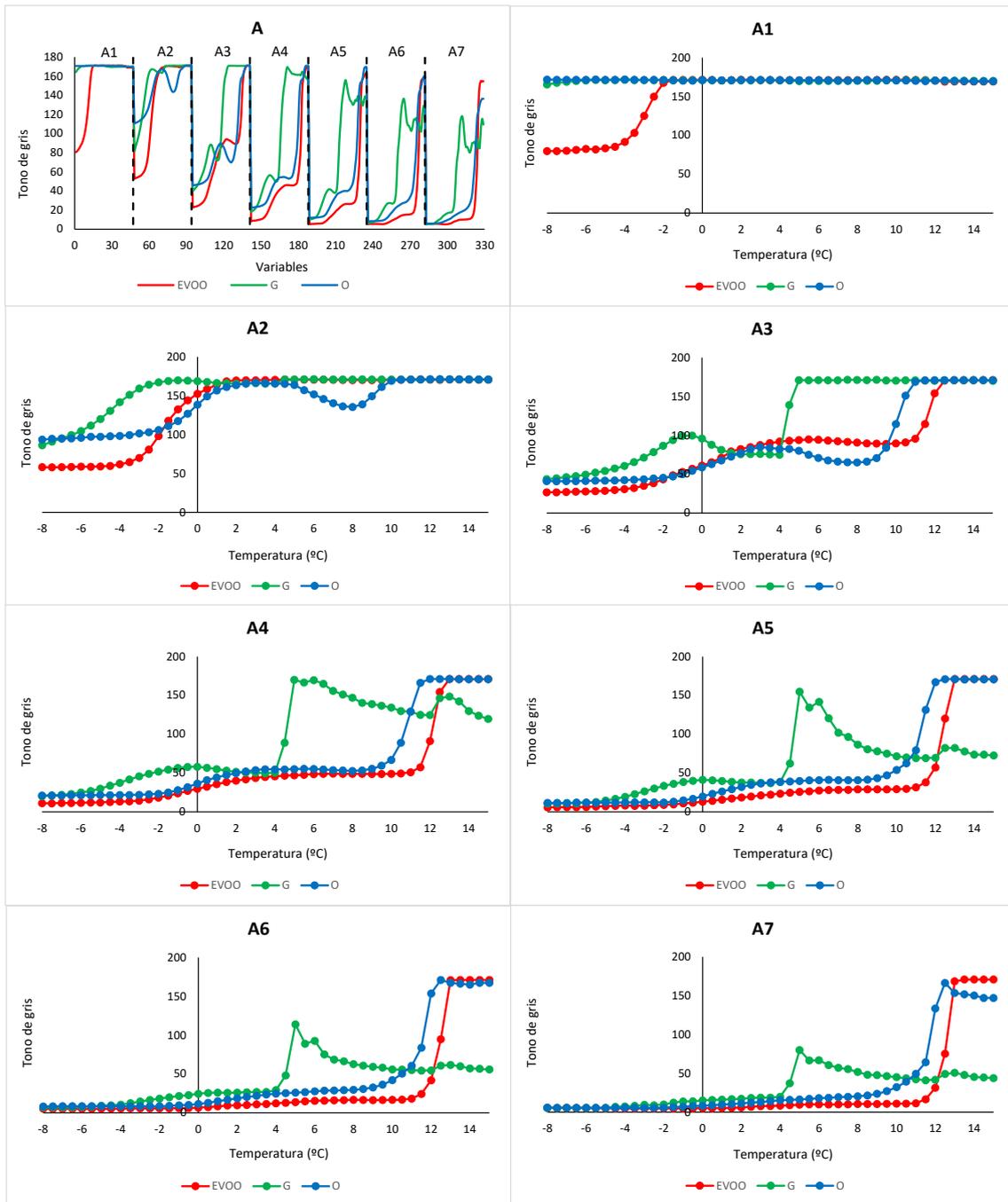


Figura 4. Evolución de la media de tono de gris para cada variable de cada aceite a lo largo del proceso de descongelación (A) y evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación para cada área (A1 (80-72), A2 (72-64), A3 (64-56), A4 (56-48), A5 (48-40), A6 (40-32) y A7 (32-24)).

El estudio de la primera área (Figura 4A1) mostró como durante los primeros estadios del proceso de fusión (hasta -2°C) el aceite EVOO presentó una evolución totalmente diferente a los O y G, los cuales se comportaron de forma similar. Esta área es la situada más centralmente en el patrón laser descrito y por tanto con mayor saturación de luz, es decir, con mayor paso de luz a través de la muestra. Así, el resultado de esta área estaría mostrando que el aceite EVOO sería más opaco al paso de luz (hasta los -2°C) que los O y G, lo que se podría interpretar como que su fusión parcial sería menor. Este resultado estaría en coherencia con el observado por otros autores (Jafari et al., 2009) que describen como en los aceites más poliinsaturados, como

el de girasol, los principales cambios en la fusión se dan entre los -25 y -15°C y en los de oliva puro entre los -6 y -4°C.

La segunda y tercera área (Figuras 4A2 y 4A3, respectivamente) muestran alguna diferencia entre los tres aceites en ciertos intervalos de temperatura, pero por lo general quedan disminuidas hasta ser poco determinantes en ciertos momentos, especialmente entre el EVOO y O ya que en el de girasol sí se puede apreciar un primer aumento más brusco, y anterior, de los tonos de gris con respecto a los otros dos aceites. A partir de la cuarta (Figura 4A4), y hasta la última (Figura 4A7), se observa como la tendencia es similar en los cuatro gráficos. El EVOO y O evolucionan de la misma manera paralelamente, siendo el tono de gris del O ligeramente superior para todas las temperaturas (mayor paso de luz y por tanto más fluido), si bien la mayor diferencia entre ambos se dio hacia las máximas temperaturas en las que el O incrementó más pronto hasta alcanzar los máximos valores de tonos que el EVOO. Así el O empezó a los 9°C y terminó a 12°C, a diferencia del EVOO que comenzó a 11°C y terminó a 13°C. Este último tramo nos podría estar expresando el fin del proceso total de fusión de los aceites. Autores han reportado valores finales de fusión de EVOO de 10,7 a 15°C (Barba et al., 2013; Bayés-García et al., 2017).

El aceite de girasol, para estas áreas, evolucionó significativamente diferente a los otros dos experimentando un incremento súbito de 4 a 5°C, seguido de un descenso paulatino y estable con el aumento de la temperatura. Este incremento final estaría ligado a su temperatura final de fusión la cual se da a 7,58°C según Marina et al., 2009.

Con el fin de profundizar en la información se calculó el diferencial del tono con respecto a la temperatura. Con este cálculo se pretendió evaluar a qué temperaturas se están produciendo los cambios de tendencia importantes para cada área (Figura 5).

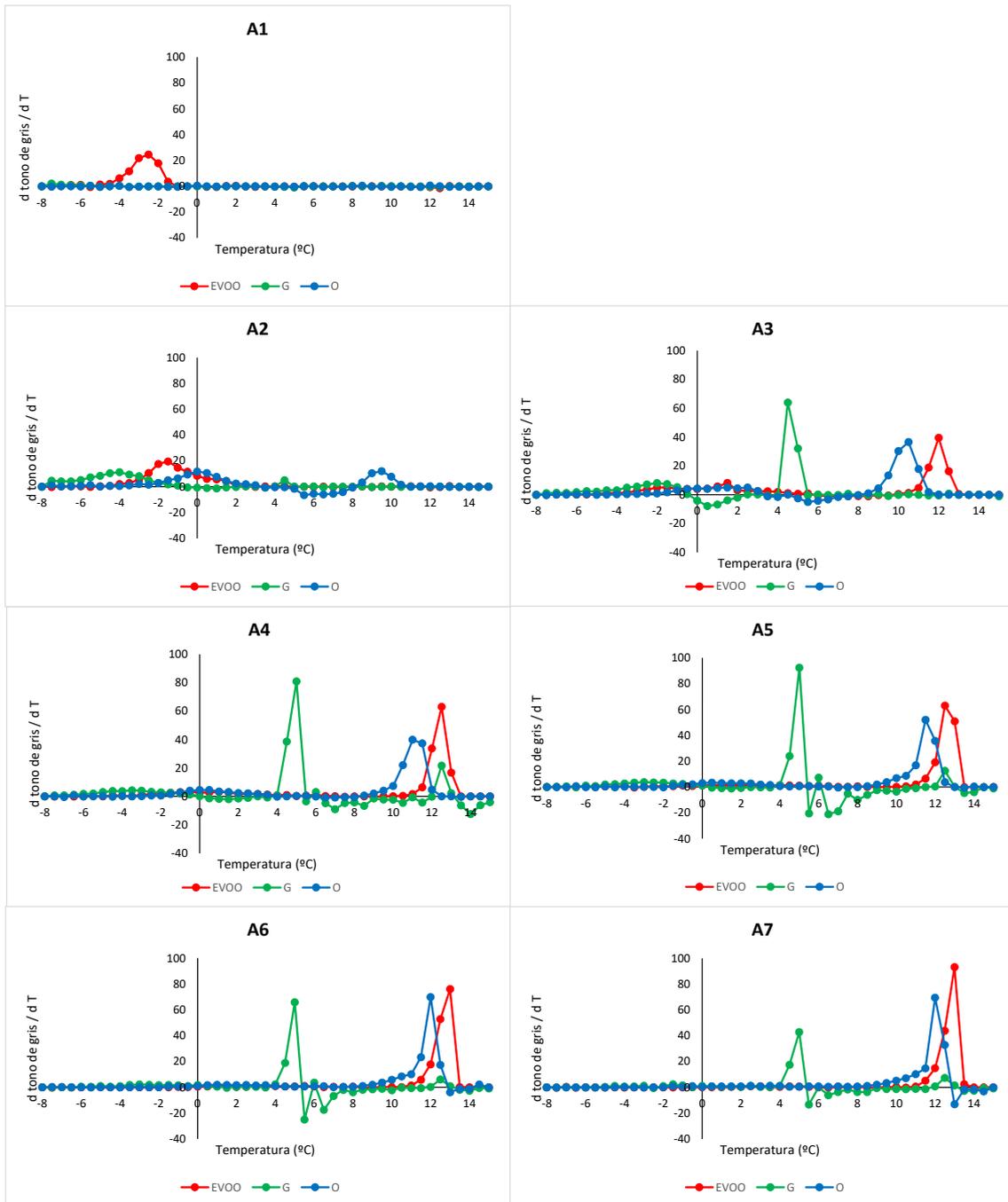


Figura 5. Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.

Como se aprecia en la Figura 5, las diferentes áreas del patrón laser proporcionaron diferentes picos. Esta es una de las ventajas del análisis de las áreas que conforman el patrón láser, pues el conjunto de ellas nos da una huella, en este caso con el tiempo, de cómo evoluciona la muestra analizada. En la primera (Figura 5A1) se observa cómo se recoge información de un ligero cambio en el EVOO a $-2,5^{\circ}\text{C}$. En el área comprendida entre los píxeles 72 y 64 (Figura 5A2) se aprecia como el cambio que ha captado para el EVOO se produce a $-1,5^{\circ}\text{C}$ y observamos también ligeros cambios en el de oliva a 0 y $9,5^{\circ}\text{C}$, y en el de girasol a -4°C . A partir

de la tercera observamos una semejanza entre todas ellas ya que recogen cambios a temperaturas similares para cada aceite. Con el fin de comparar y apreciar mejor a qué temperaturas se estaban produciendo las variaciones más determinantes y qué áreas captaban cada una de ellas, aunamos los picos en una misma gráfica, para cada uno de los aceites (Figura 6).

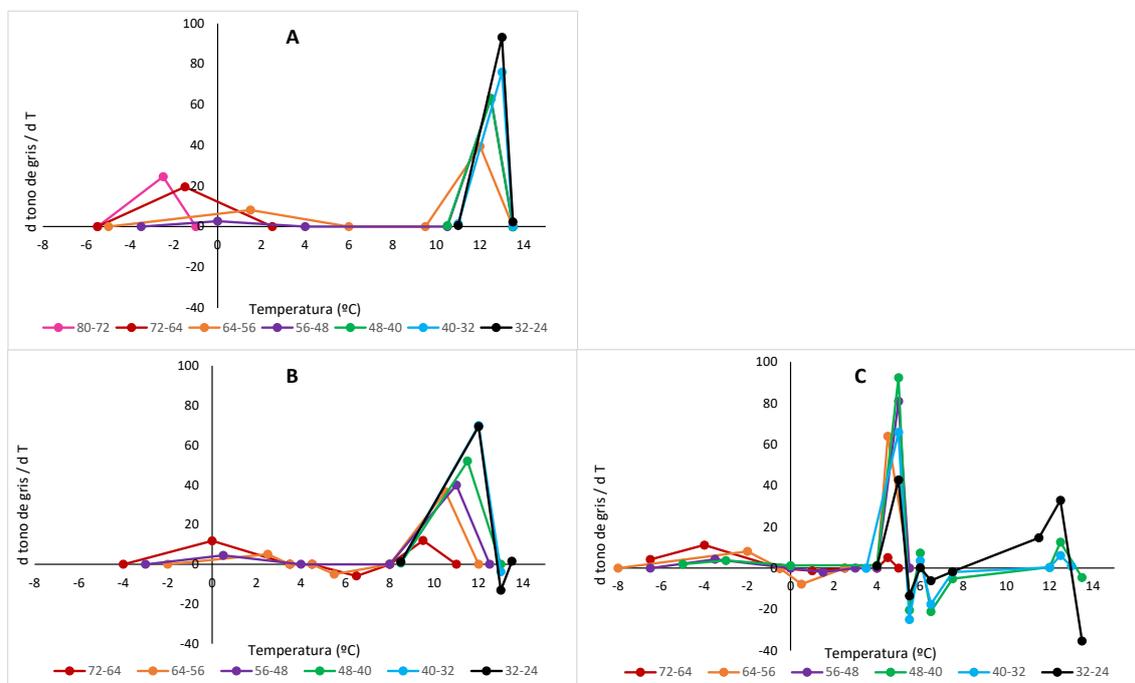


Figura 6. Representación de los picos de cambio de tendencia más influyentes para el Aceite de Oliva Virgen Extra (A), Aceite de Oliva (B) y Aceite de Girasol (C).

Para el EVOO (Figura 6A) se observa como los primeros cambios quedaron recogidos por las áreas más cercanas al centro de la imagen (80-72, 72-64, 64-56 y 56-48), generándose picos a -2,5, -1,5, 0 y 1,5°C. En cambio, las áreas más periféricas (48-40, 40-32 y 32-24) los presentaron entre los 12 y 13°C.

En el caso del aceite de oliva (Figura 6B), los primeros picos aparecieron entorno a los 0°C, mientras que los últimos en el intervalo comprendido entre los 9,5 y los 12°C. Para el aceite de girasol (Figura 6C), todas las áreas presentaron picos a temperaturas inferiores a las observadas para los de oliva. Así, los primeros picos aparecieron entre -4 y -2°C y los últimos a 5°C.

Estos picos observados podrían estar mostrando fusiones parciales de los ácidos grasos que forman los aceites, como se han descrito mediante otras técnicas (Barba et al., 2013; Bayés-García et al., 2017). En base a esto, el aceite de girasol sería el primero en llegar a su fusión total (5°C), seguido por el de oliva (12°C) y finalmente el de oliva extra virgen (13°C). Según estudios realizados por Chiavaro et al., 2009 mediante la técnica DSC, el aceite de girasol presenta picos de fusión de sus ácidos grasos entre los -16 y los 0,5°C, mientras que el extra virgen de los -26,7 a los 11,9°C. En este sentido Calligaris et al., 2006 define que los picos que se observan en los termogramas de DSC entre los -18 a 0°C serían atribuibles a cambios fundamentalmente de ácidos grasos insaturados mientras que los observados entre los 0 y 10°C se atribuirían a los

saturados. Este resultado estaría en concordancia con los valores de la composición en ácidos grasos de los aceites utilizados (Tabla 2).

4.2 EVALUACIÓN DE LA TERMOESTABILIDAD POR CALOR

Una vez evaluada la capacidad del equipo para discriminar entre los tres tipos de aceite se procedió a valorar su capacidad de caracterizar la estabilidad térmica por calor de los distintos aceites. Para ello los datos de cada aceite con su tratamiento térmico fueron procesados y evaluados del mismo modo anterior.

4.2.1. ACEITE DE OLIVA

El estudio de los datos de imagen del aceite de oliva control y tratado a 80°C durante 15 y 66 horas a través del análisis de PCA mostró como la PC1 explicó el 49,21% de la varianza, la cual aumentó hasta el 72,77% cuando se utilizaron solo los datos de las variables cuyos loadings fueron superiores o inferiores a 0,04 y -0,04 respectivamente. Al igual que ocurrió en el estudio de los patrones, la mejora de la PC1 no introdujo una mejora en la discriminación. Así, si observamos la Figura 7A, en la que se muestran los valores de PC1 para los dos PC1, el tratamiento térmico por calor generó cambios en los patrones de descongelado de los aceites O, siendo estadísticamente diferentes para los tres tratamientos térmicos, es decir, el tratamiento térmico por calor generó cambios en el aceite susceptibles de ser detectados por la técnica.

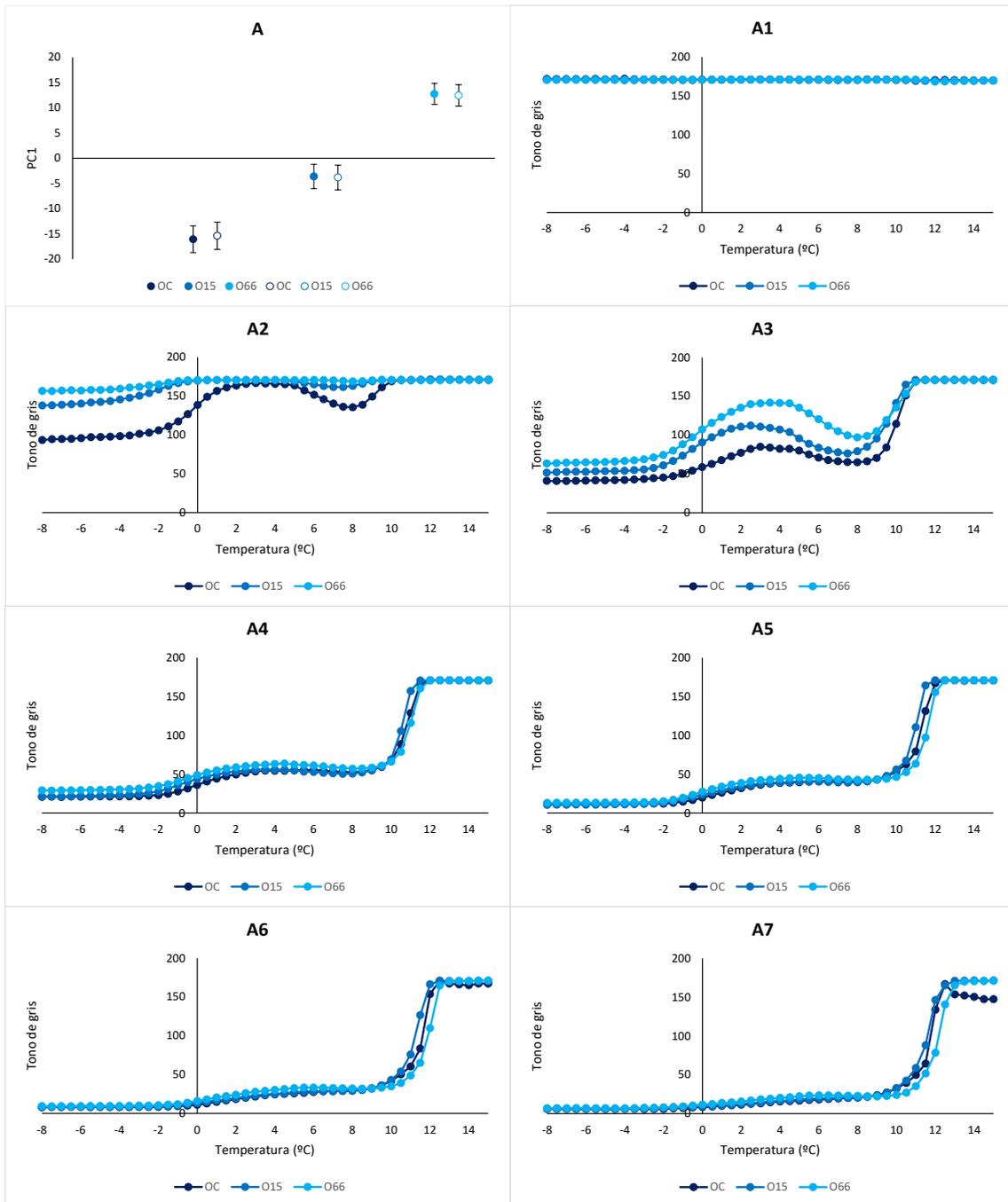


Figura 7. A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de oliva. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0,04 y 0,04. A1, A2, A3, A4, A5, A6 Y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.

Observando la evolución de los tonos de gris para cada una de las áreas (Figura 7A1 a 7A7) se vio como las áreas comprendidas entre 72-64 y 64-56 (Figuras 7A2 y 7A3, respectivamente) fueron las más influyentes. Para ambas áreas se aprecia como el aceite sin tratamiento presentó tonos más oscuros que los tratados, los cuales incrementaron el tono con el incremento de la intensidad del tratamiento térmico. En la figura 7A2 se observa como la muestra no sometida a tratamiento térmico (OC) presentó valores inferiores hasta los 2°C y

posteriormente una caída del tono entorno a los 8°C. Para el área A3 (Figura 7A3) se observó una similitud en la evolución de las tres curvas en cuanto a temperaturas a las que se producen los cambios pero, como se aprecia, el tono fue, hasta los 9°C, mayor según aumenta el tratamiento térmico al que se ha sido sometido la muestra.

La presencia de tonos más claros para las muestras tratadas podría estar mostrando una fusión más rápida de los aceites tratados lo cual estaría de acuerdo con lo observado por otros autores (Chiavaro et al., 2009b).

Con la finalidad de observar a qué temperaturas se dieron los cambios, y si estos son diferentes en función del tratamiento térmico, se calculó el diferencial del tono de gris en función de la variación de temperatura. En la Figura 8 se muestra este en relación a la temperatura a la que se dio. Como se aprecia, el área A2 mostró un comportamiento diferente para el aceite sin tratamiento térmico con respecto a los dos con tratamiento. Así se vieron picos entorno a los 0, 6 y 9°C. Para el resto de áreas, los picos se dieron a las mismas temperaturas (de 10 a 12°C) independientemente del tratamiento térmico.

Así pues, la diferencia general entre los aceites radicaría en el tono captado al inicio de la captura de imágenes durante el descongelado. En base a estos, el aceite de oliva no tratado térmicamente es más opaco que el tratado 15 horas y este, a su vez, más que el de 66 horas.

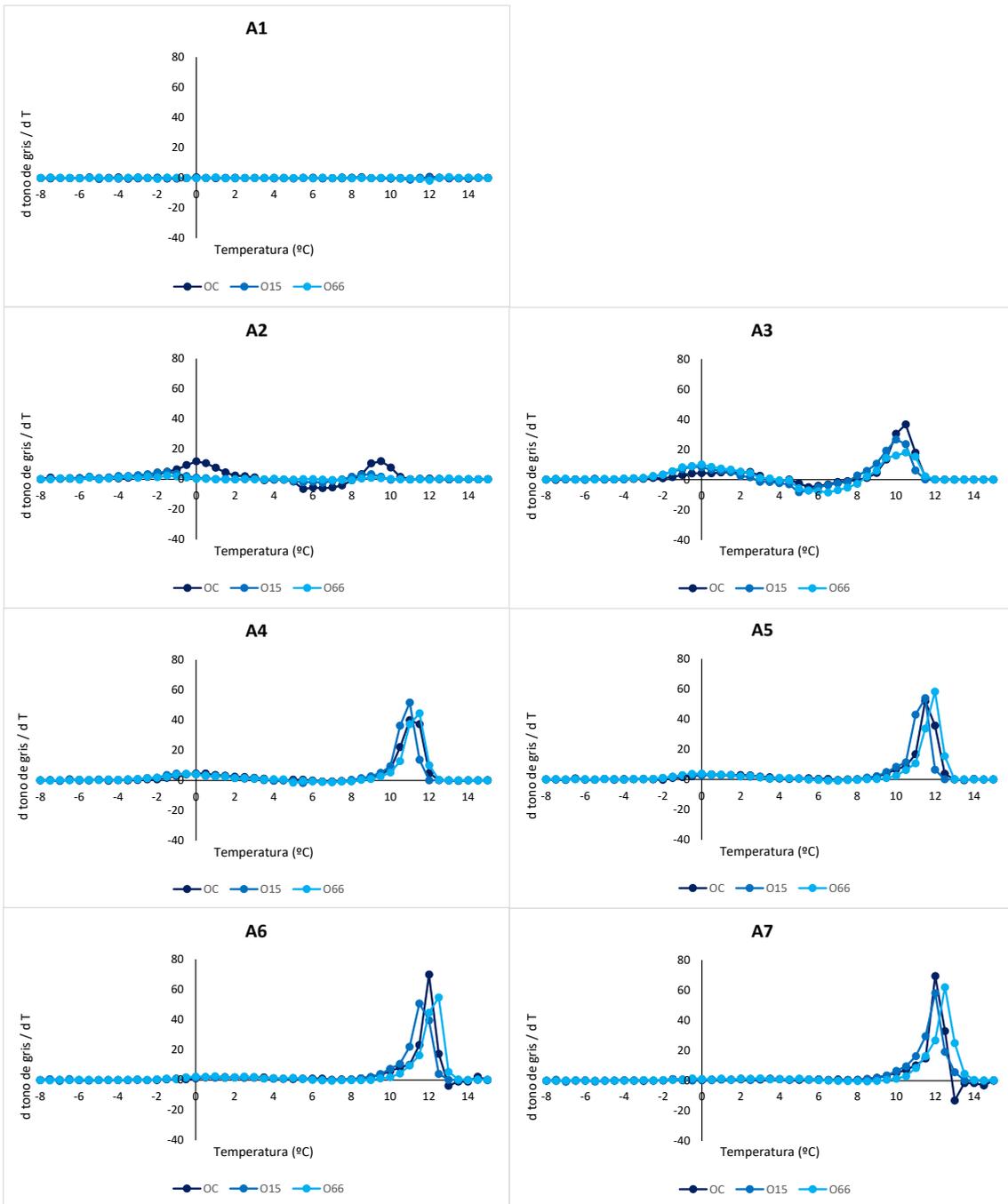


Figura 8. Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de oliva. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.

4.2.2. ACEITE DE OLIVA VIRGEN EXTRA (EVOO)

En el caso del aceite de oliva virgen extra (EVOO), al hacer el PCA se obtuvo que la PC1 explicó el 48,10% de la varianza. Con los loadings comprendidos entre -0,04 y 0,04 eliminados, la PC1 mejoró hasta suponer un 61,55% de la varianza, pero al igual que ocurrió con el aceite de oliva, estos no estaban teniendo especial influencia sobre el resultado final de la PC1 tal y como podemos apreciar en la Figura 9A. Como se aprecia, a diferencia de lo que ocurre para el aceite de oliva, el aceite de oliva virgen extra no tratado (EVOOC) fue levemente diferente a los

sometidos a 15 y 66 horas de tratamiento térmico a 80°C (EVOO15 y EVOO66, respectivamente), pero no fue alterado de forma totalmente discriminativa de ahí que la discriminación solo se dio entre el no tratado y el tratado durante 66 horas. Esto podría estar mostrando que el aceite EVOO es más termorresistente que el O.

Observando la evolución de los tonos para cada una de las áreas en estudio (Figura 9), se vio como para las dos primeras (Figuras 9A1 y 9A2) las diferencias entre los acetites se dieron en el primer tramo de descongelación (hasta -1°C), siendo el aceite no tratado el que presentó valores más bajos de tono, al igual que lo observado por el aceite O (Figura 7A3), y por tanto sería el más sólido. Para el resto de áreas, las diferencias se dieron a temperaturas finales (entre los 11 y 14°C). En estos, los aceites tratados térmicamente por calor llegaron a su máximo tono a los 11°C, mientras que el EVOO no tratado lo hizo a los 14°C. Además, en el caso de las últimas tres áreas el tono máximo de saturación al que llegaron las muestras sin tratamiento térmico fue menor que el observado para los tratados.

En base a este resultado, el ligero cambio que sufre el aceite EVOO quedaría reflejado ligeramente en el cambio de temperatura final a la que termina su fusión. Este resultado se aprecia bien cuando se observa el diferencial del tono de pixel con respecto a la temperatura (Figura 10).

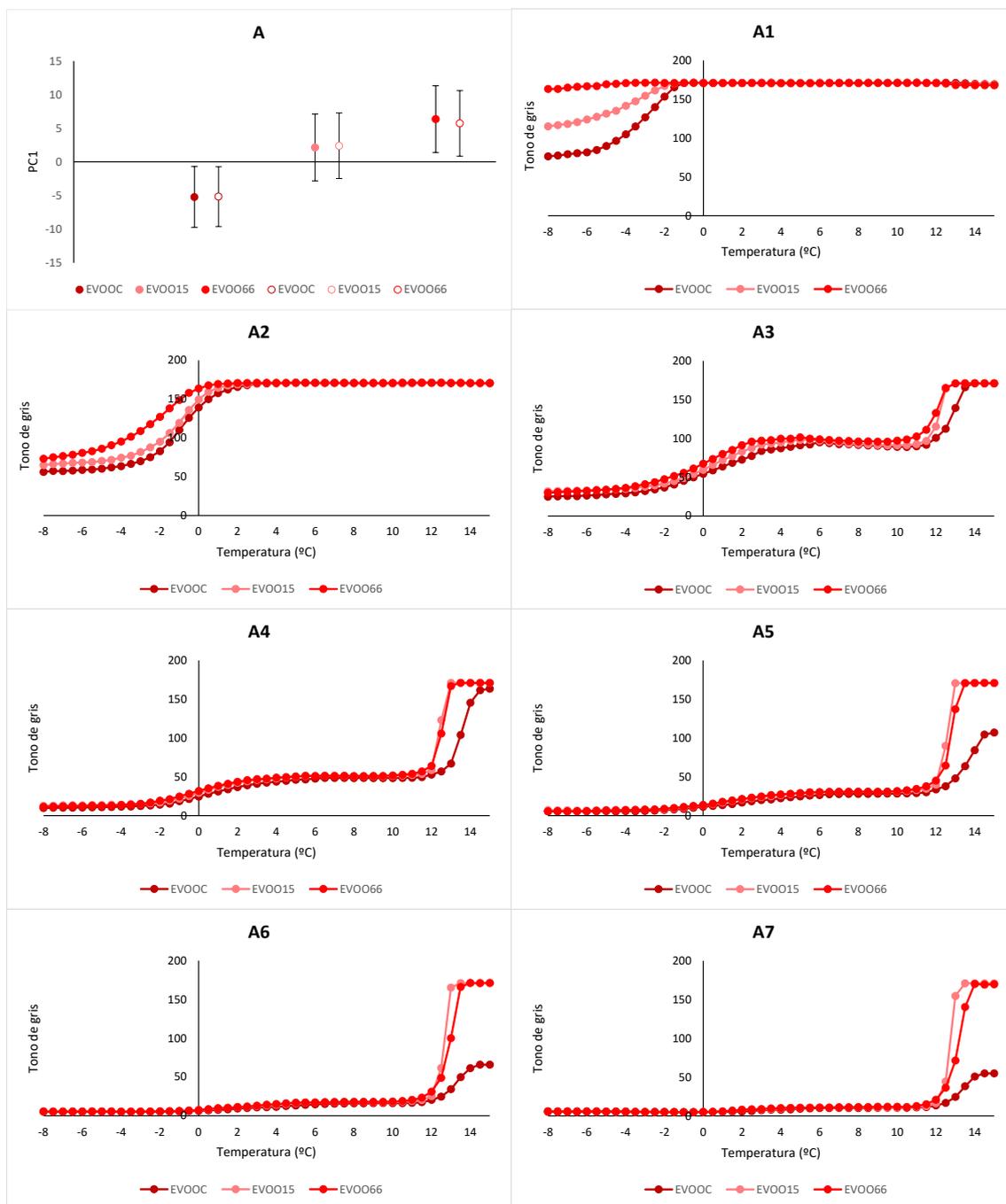


Figura 9. A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de oliva virgen extra. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0.04 y 0.04 . A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.

Hacer el diferencial permite detectar a qué temperaturas se están produciendo los cambios de tendencia importantes para cada área (Figura 10) y como se observa, las figuras 10A1 y 10A2 nos dan una idea de a qué temperatura se producen los primeros cambios (-3°C y -1°C respectivamente). En cambio, el resto de áreas nos aportan información acerca del final del proceso de fusión de los aceites el cual se da de mayor a menor. En primer lugar, se da para el EVOO no tratado, posteriormente para el tratado durante 15 horas y finalmente para el tratado durante 66 horas (14 , 13 y 12°C , respectivamente). Así pues, si bien el cambio sufrido por el

aceite EVOO como consecuencia del tratamiento térmico por calor fue menor que el del O, este sí se pudo visualizar en un pequeño cambio en las temperaturas de fusión. Chiviario et al., 2009b también observaron como el tratamiento térmico disminuye la temperatura final de fusión y que estos cambios se dan en mayor magnitud para el aceite de oliva que para el extra virgen.

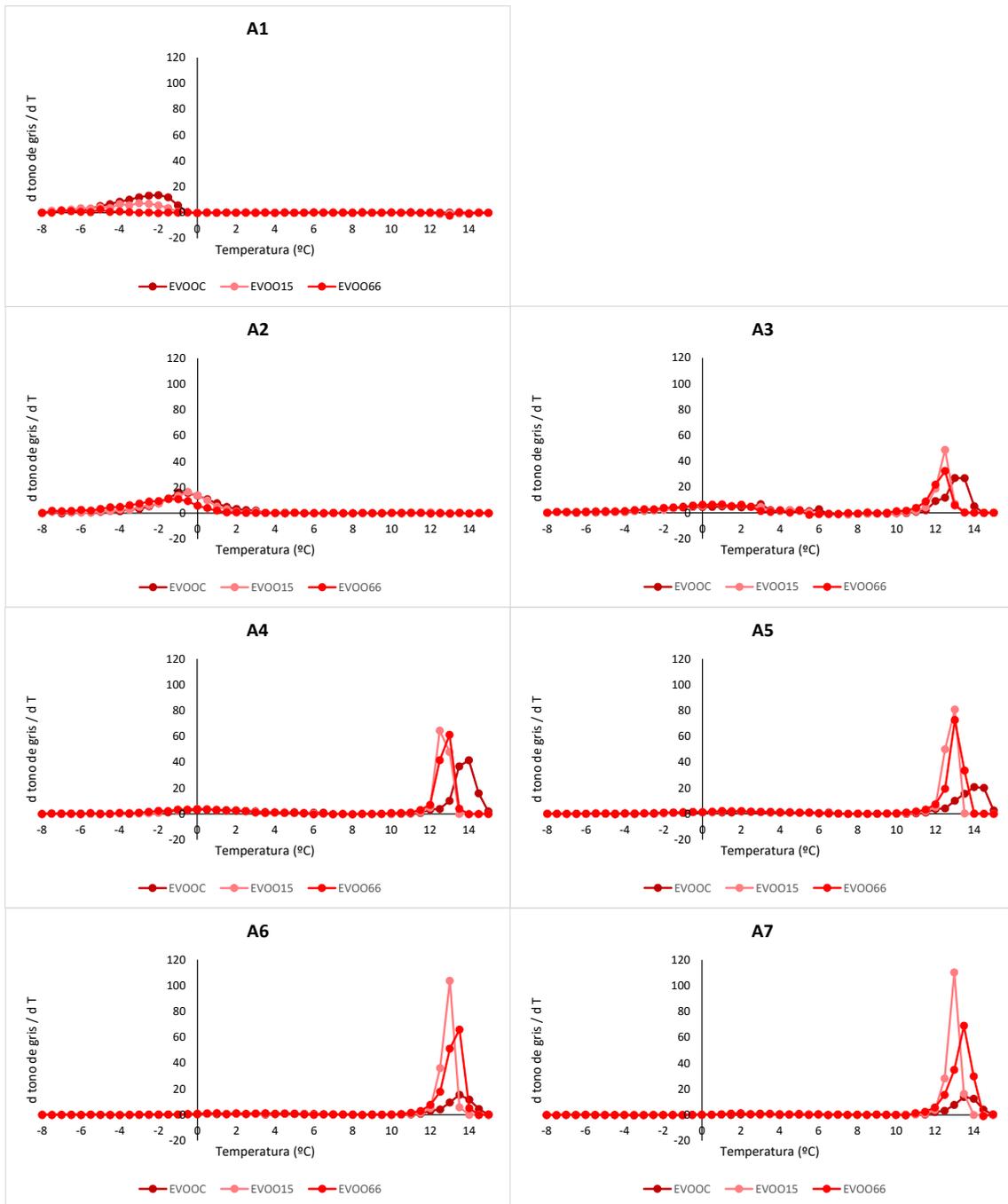


Figura 10. Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de oliva extra virgen. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.

4.2.3. ACEITE DE GIRASOL

El estudio de PCA de los datos de termoestabilidad del aceite de girasol generó una PC1 que explicó el 33,55% de la varianza total, la cual mejoró (46,36%) al eliminar los loadings comprendidos entre -0,04 y 0,04. Como se expone en la figura 11A, en la que se muestran los valores de la PC1, el tratamiento térmico inicialmente no modificó las características del aceite, si bien este sí sufrió cambio estadístico cuando el tratamiento a 80°C se mantuvo durante 66 horas.

Como se observa en las figuras desde la 11A1 hasta la 11A7, las principales diferencias entre los aceites se obtuvieron entre las áreas del patrón láser comprendidas entre los píxeles 72-64 (A2) y 64-56 (A3). En ellas, al igual que en los anteriores aceites, el no tratado térmicamente presentó valores de tono más bajos que los obtenidos para los tratados, siendo aquel tratado durante más tiempo (66 horas) el que presentó mayores valores. Para el resto de áreas, la evolución de los tonos fue similar para los tres aceites de girasol, llegando a su máximo a temperaturas entorno a los 4-5°C, si bien en el caso del aceite sin tratamiento este se dio para un tono de gris mucho menor que para los tratados.

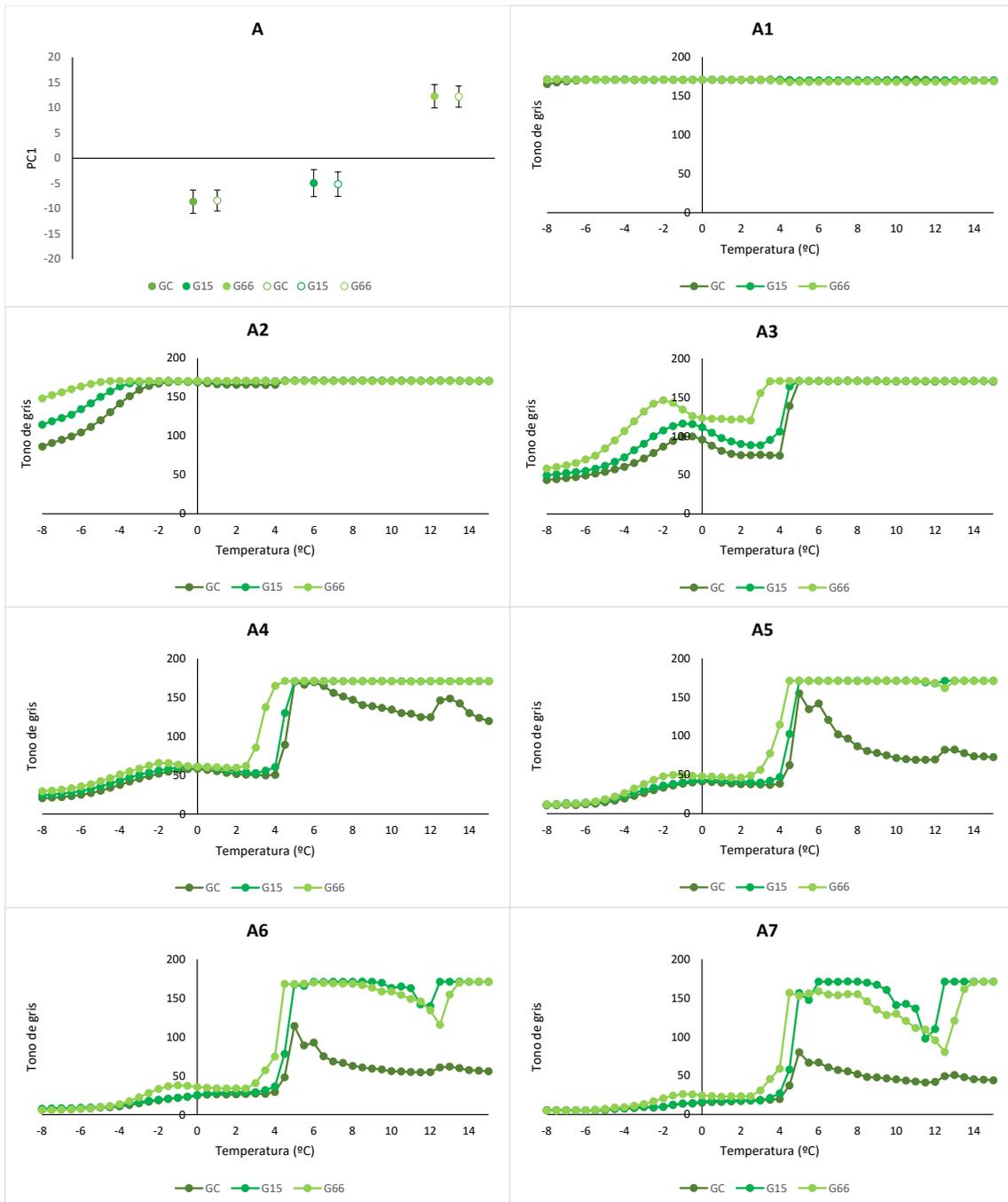


Figura 11. A: Representación de las medias obtenidas para la PC1 para el análisis de PCA con sus intervalos de confianza LSD para el aceite de girasol. Círculos coloreados: PC1 con todos los loadings. Círculos sin colorear: PC1 eliminando los loadings entre -0.04 y 0.04. A1, A2, A3, A4, A5, A6 y A7: evolución del tono de gris con el aumento de la temperatura a lo largo del proceso de descongelación, para cada área, siendo la primera el área comprendida entre los píxeles 80 y 72.

La representación gráfica del diferencial de los tonos de gris en función de la temperatura (Figura 12) evidenció los cambios observados anteriormente además de mostrar diferencias para las temperaturas finales de fusión entre los aceites. Así, se observaron picos entorno a los 3,5°C para el aceite tratado durante 66 horas (G66), mientras que para el tratado durante 15 horas (G15) y el no tratado (GC) este se dio entorno a los 4,5°C.



Figura 12. Evolución de los tonos de gris para cada temperatura con respecto a la anterior, para cada área de píxeles, a lo largo del proceso de descongelación del aceite de girasol. A1: área entre 80-72. A2: área entre 72-64. A3: área entre 64-56. A4: área entre 56-48. A5: área entre 48-40. A6: área entre 40-32. A7: área entre 32-24.

En base a estos resultados, la técnica de imagen sería capaz de evaluar el efecto del tratamiento térmico por calor sobre los aceites, en los que se evidenció como el aceite de oliva es inicialmente el que más cambios sufre, presentando diferencias significativas entre los tres tratamientos. El aceite de girasol, si bien inicialmente no sufre cambios, para tratamientos más intensos (66 horas a 80°C) estos sí fueron estadísticos. Finalmente, el aceite de oliva virgen extra fue el más estable, presentando menos diferencias, si bien aun siendo estadísticamente diferentes el no tratado y el tratado durante 66 horas las diferencias obtenidas fueron las

menores como se puede apreciar en la Figura 13 en la que se muestra el incremento de los valores de la PC1 de los aceites tratados respecto a su patrón no tratado. Diferentes estudios han mostrado la mayor estabilidad del aceite de oliva virgen extra frente al de girasol en los procesos de fritura (Romero et al., 2003).

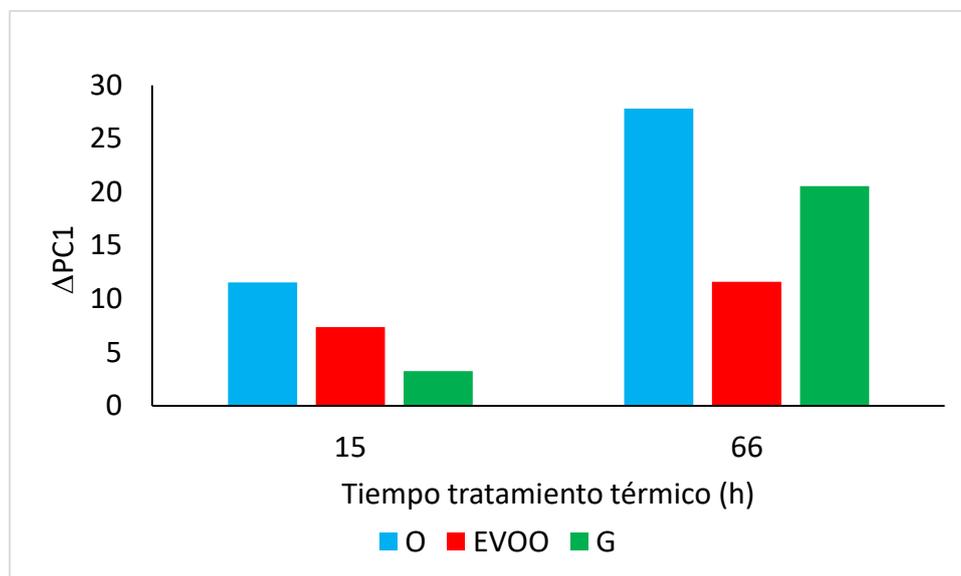


Figura 13. Diferencias de los valores de la PC1 de los aceites tratados con los no tratados.

5. CONCLUSIONES

El estudio realizado muestra el potencial de la técnica basada en el análisis de patrones de dispersión láser generados al interaccionar con la matriz del alimento como técnica para discriminar entre distintos tipos de aceite según su proceso de descongelación. Esta caracterización podría estar basada en la capacidad del equipo para evaluar la fusión de los diferentes ácidos grasos de los aceites, los cuales presentaron un último cambio que podría estar relacionado con el fin de la fusión a 13°C para el aceite de oliva extra virgen, 12°C para el de oliva y 5°C para el de girasol.

A su vez el equipo es capaz de caracterizar la estabilidad térmica de estos. La información procedente del análisis de las imágenes de los patrones láser y su reducción a una sola componente principal muestran como someter las muestras a tratamiento térmico varía su comportamiento en el proceso de cambio de estado de sólido a líquido. En base a estos, el aceite de oliva extra virgen sería el más estable, siendo el de oliva el más inestable.

Nuevos estudios son necesarios con la finalidad de analizar fisicoquímicamente los aceites a fin de poder correlacionarlos con los obtenidos en el presente estudio.

6. BIBLIOGRAFÍA

ADHVARYU A.; ERHAN S.Z.; LIU Z.S. Y PEREZ J.M.(2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochim. Acta* 364 (1-2). 87-97.

- BAYÉS-GARCÍA, L., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M.A., UENO, S. (2017). From Trioleoyl glycerol to extra virgin olive oil through multicomponent triacylglycerol mixtures: Crystallization and polymorphic transformation examined with differential scanning calorimetry and X-ray diffraction techniques. *Food Research International*, 99, 476–484.
- BARBA, L., ARRIGHETTI, G., CALLIGARIS, S. (2013). Crystallization and melting properties of extra virgin olive oil studied by synchrotron XRD and DSC. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 115, 322–329.
- BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO (1983). Real Decreto 308/1983. Reglamentación Técnico-Sanitaria de Aceites Vegetales Comestibles.
- CALLIGARIS, S., SOVRANO, S., MANZOCCO, L., NICOLI, M. C. (2006). Influence of crystallisation on the oxidative stability of extra virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 529– 535.
- CHIAVARO, E., RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T., BARNABA, C., VITTADINI, E. (2008). Differential scanning calorimetry: A potential tool for discrimination of olive oil commercial categories. *Anal. Chim. Acta* 2008, 625, 215– 226.
- CHIAVARO, E., RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T., CERRETANI, L., CAPELLI, L., BENDINI, A. 2009. Differential scanning calorimetry detection of high oleic sunflower oil as an adulterant in extra-virgin olive oil. *Journal of Food Lipids* 16, 227–244.
- CHIAVARO, E., BARNABA, C., VITTADINI, E. RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T., CERRETANI, L., BENDINI, A. 2009b. Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part II. Effect on thermal properties. *Food Chemistry*, 115, 4, 1393-1400.
- CODEX ALIMENTARIUS. Norma para los aceites de oliva y aceites de orujo de oliva. CXS 33-1981.
- CODEX ALIMENTARIUS. Norma para aceites vegetales y especificados. CXS 210-1999.
- Consorcio BEDCA y Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición. Base de Datos BEDCA. Disponible en: <http://www.bedca.net/bdpub/>. (Consulta realizada a 14 de junio de 2020)
- DARLING, CYNTHIA L.; HUYNH, GIGI D. & FRIED D. (2006). Light Scattering properties of natural and artificially demineralized dental enamel at 1310 nm, *Journal of Biomedical Optics*, 11(3): 34023.
- GOUVEIA DE SOUZA A, OLIVEIRA SANTOS JC, CONCEIÇÃO MM, DANTAS SILVA MC, PRASAD A. (2004). Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21, 265-273.
- HASHIM, N., PFLANZ, M., REGEN, C., JANIUS, R. B., RAHMAN, R. A., OSMAN, A., ... AND ZUDE, M. (2013). An approach for monitoring the chilling injury appearance in bananas by means of backscattering imaging. *Journal of Food Engineering*, 116(1), 28-36.
- JAFARI, M., KADIVAR, M., KERAMAT, J. (2009). Detection of Adulteration in Iranian Olive Oils Using Instrumental (GC, NMR, DSC) Methods. *J Am Oil Chem Soc*, 86, 103–110.
- LI, H., SUN, X., PAN, W., KUTSANEDZIE, F., ZHAO, J., AND CHEN, Q. (2016). Feasibility study on nondestructively sensing meat's freshness using light scattering imaging technique. *Meat science*, 119, 102-109.

LORENTE, D.; ZUDE, M.; REGEN, C.; PALOU, L.; GÓMEZ-SANCHIS, J. Y BLASCO, J. 2013. Early decay detection in citrus fruit using laser-light backscattering imaging. *Postharvest biology and Technology*, 86: 424-430.

MARIKKAR J.M.N.; LAI O.M.; GHAZALI H.M. Y CHE MAN Y.B. (2002). Compositional and thermal analysis of RBD palm oil adulterated with lipase-catalyzed interesterified lard. *Food Chem.* 76 (2). 249-258.

MACONI, G., PENTTILÄ, A., KASSAMAKOV, I., GRITSEVICH, M., HELANDER, P., PURANEN, T., ...AND MUINONEN, K. (2018). Non-destructive controlled single-particle light scattering measurement. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 204, 159-164.

MARINA, A.M., CHE MAN, Y.B., NAZIMAH, S., A., H., AMIN, I. (2009). Monitoring the adulteration of virgin coconut oil by selected vegetable oils using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Lipids*, 16, 50–61.

MD. ALI, A.R., Y P.S. DIMICK (1994). Thermal Analysis of Palm Mid-Fraction, Cocoa Butter and Milk Fat Blends by Differential Scanning Calorimetry. *Ibid.* 71:299–302.

NASSU R.T. Y GONCALVES L.A.G. (1999). Determination of melting point of vegetable Oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas y Aceites*. 50(1). 16-21.

QING, Z., JI, B., AND ZUDE, M. (2008). Non-destructive analyses of apple quality parameters by means of laser-induced light backscattering imaging. *Postharvest Biology and Technology*, 48(2), 215-222.

ROMERO, A., CUESTA, C., SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. (2003). Cyclic FA Monomers in High-Oleic Acid Sunflower Oil and Extra Virgin Olive Oil Used in Repeated Frying of Fresh Potatoes. *JAOCS*, 80, 437–442

RUDNIK E.; SZCZUCINSKA A.; GWARDIAK H.; SZULC A. Y WINIARSKA A. (2000). Comparative studie of oxidative stability of linseed oil. *Thermochim. Acta.* 370 (1-2). 135-140.

SANTOS JCO, SANTOS AV, SOUZA AG, PRASAD S, SANTOS IMG. (2002). Thermal Stability and Kinetic Study on Thermal Decomposition of Commercial Edible Oils by Thermogravimetry. *J. Food Science* 67, 1393-1398.

SATHIVEL S, PRINYAWIWATKUL W, NEGULESCU I, KING JM, BASNAYAKE BFA. (2003). Thermal Degradation of FA and Catfish and Menhaden Oils at Different Refining Steps *JAOCS* 80, 1131-1134.

SIMON P.; COLMAN L.; NIKLOVÁ I. Y SCHMIDT S. (2000). Analysis of the period of oxidation of edible oils by Differential Scanning Calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (6). 639-642.

TAN C.P. Y CHE MAN Y.B. (1999). Quantitative Differential Scanning Calorimetry Analysis for determining total polar compounds in heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76 (3). 1047-1057.

TAN C.P. Y CHE MAN Y.B. (2000). Differential Scanning Calorimetry Analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2). 143-155.

TAN C.P. Y CHE MAN Y.B. (2002). Differential scanning calorimetry analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. *Food Chem.* 76 (1). 89-102.

TAN C.P.; CHE MAN Y.B.; SELAMAT J. Y YUSOFF M.S.A. (2002). Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.* 76 (3). 385-389.

TAN C.P. Y CHE MAN Y.B. (2002). Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effect of heating rate variation. *J Am Oil Chem Soc* 13:129–141.

TYCKO, D. H., METZ, M. H., EPSTEIN, E. A., AND GRINBAUM, A. (1985). Flow-cytometric light scattering measurement of red blood cell volume and hemoglobin concentration. *Applied optics*, 24(9), 1355-1365.

VERDÚ, S.; BARAT, J. M. & GRAU, R. (2019a). Laser backscattering imaging as a non-destructive quality control technique for solid food matrices: Modelling the fibre enrichment effects on the physico-chemical and sensory properties of biscuits. *Food Control*, 100: 278-286.

VERDÚ, S.; BARAT, J. M. & GRAU, R. (2019b). Non destructive monitoring of the yoghurt fermentation phase by an image analysis of laser-diffraction patterns: Characterization of cow's, goat's and sheep's milk. *Food Chemistry* 274, 46–54.