

Javier Sanz Naval

Estudio y desarrollo de sensores  
ópticos para la monitorización de  
compuestos volátiles generados  
durante la degradación térmica de  
aceites de consumo

Departamento  
Química Analítica

Director/es  
Marcos Ruiz, Susana de  
Galbán Bernal, Javier



Reconocimiento – NoComercial –  
SinObraDerivada (by-nc-nd): No se  
permite un uso comercial de la obra  
original ni la generación de obras

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones



## Tesis Doctoral

# ESTUDIO Y DESARROLLO DE SENSORES ÓPTICOS PARA LA MONITORIZACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES GENERADOS DURANTE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ACEITES DE CONSUMO

Autor

Javier Sanz Naval

Director/es

Marcos Ruiz, Susana de  
Galbán Bernal, Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

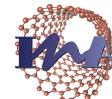
Química Analítica

2017





Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

# ESTUDIO Y DESARROLLO DE SENSORES ÓPTICOS PARA LA MONITORIZACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES GENERADOS DURANTE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ACEITES DE CONSUMO

Tesis Doctoral, Junio 2017

**Javier Sanz Naval**

Directores:

Dra. Susana de Marcos Ruiz

Dr. Javier Galbán Bernal

Grupo de Biosensores Analíticos

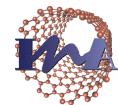
Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias

Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza





Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

Dña. Susana de Marcos Ruiz, Profesora Titular del Departamento de Química Analítica y D. Javier Galbán Bernal, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza,

#### CERTIFICAN

Que la presente memoria, titulada “*Estudio y desarrollo de sensores ópticos para la monitorización de compuestos volátiles generados durante la degradación térmica de aceites de consumo*”, correspondiente al Proyecto de Tesis aprobado por el Departamento de Química Analítica en fecha 22 de Enero de 2015, y presentada para optar al grado de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección por D. Javier Sanz Naval, autorizando su presentación para proseguir los trámites oportunos y proceder a su calificación por el tribunal correspondiente.

Zaragoza, 20 de Marzo de 2017

Fdo. Susana de Marcos Ruiz

Fdo. Javier Galbán Bernal



## **Financiación**

Ha sido posible llevar a cabo este trabajo gracias a los siguientes proyectos de investigación concedidos por BSH Electrodomésticos España S.A:

- **(OTRI 2010/0602).** *VOLACRO. Estudio cualitativo de los volátiles desprendidos en el calentamiento de diferentes tipos de aceites. Desarrollo de sensores químicos para la determinación de dichos compuestos como prevención de fuego”*
- **(OTRI 2011/0370).** *VOLACRO. Estudio cualitativo de los volátiles desprendidos en el calentamiento de diferentes tipos de aceites. Desarrollo de sensores químicos para la determinación de dichos compuestos como prevención de fuego”*
- **(OTRI 2012/0349).** *VOLACRO II. Estudio cualitativo de los volátiles desprendidos en el calentamiento de diferentes tipos de aceites. Desarrollo de sensores químicos para la determinación de dichos compuestos como prevención de fuego”*

A su vez, este trabajo ha sido parcialmente subvencionado con cargo a los proyectos de investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación:

- **(CTQ2012-34774).** *Desarrollo de Nanobiosensores ópticos reversibles basados en proteínas auto-indicadoras. Estudio de su utilización como dispositivos de monitorización implantados.*
- **(GA-LC-36/2011).** *DGA-LA CAIXA. Desarrollo de sensores químicos que facilitan el aprovechamiento sostenible de aceites usados en alimentación.*



## **Publicaciones**

La tesis doctoral que se presenta ha dado lugar a la siguiente publicación:

- **Ontañón, I., Sanz, J., Escudero, A., de Marcos, S., Ferreira, V., Galban, J. (2015).** *A modified commercial gas chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line solid phase extraction gas-chromatography-mass spectrometry characterization of released volatiles.* *Journal of Chromatography A*, 1388, 52-59.

También ha dado lugar a las siguientes patentes:

- **Publication Number: ES2396091 (B1)** - *Analysis device for analyzing volatile substances in vapor produced by heating cooking oil in domestic appliance, has evaluating unit and flushing system to evaluate substance volatiles in resin accommodated in cartridge*
- **Publication Number: ES2397038 (A2)** - *Domestic appliance for preparing food, and method for operating a domestic appliance of this kind*
- **Publication Number: ES2531303 (A1)** - *Aparato de cocción doméstico*



## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer todo el trabajo y esfuerzo realizado por mis **directores de tesis, Susana y Javier**. Siempre han mostrado ambos unas grandes cualidades, una dedicación plena al grupo, y lo que es más importante a las personas. A Susana por “engancharme” al mundo de la investigación, por todo lo que he aprendido, y lo mucho que he disfrutado a lo largo de estos años. A Javier, por su capacidad inagotable de trabajar, pasión por la docencia y su gran creatividad (recuerdo perfectamente el día que “nació” el sensor de dispersión).

A pesar de las innumerables “vueltas” que le dimos juntos a la tesis, y las largas reuniones en el despacho (se juntó el hambre con las ganas); he de decir que he disfrutado en cada momento, en cada corrección, y me siento orgulloso del resultado final obtenido.

Gracias a su confianza depositada en mí, ya que si no fuera por ellos probablemente mi vida hubiera tomado otros rumbos y sería bastante diferente a día de hoy. Quien me iba a decir hace 7 años y casi recién licenciado, que el post-grado de iniciación a la investigación sería una de las grandes decisiones que iba a tomar (y he de decir que de forma muy acertada).

Agradecer a **BSH** la gran oportunidad que me brindó para realizar la Tesis doctoral, especialmente a **Beatriz, Jorge, Julio y al centro de competencia de Inducción. A Jose Luis**, por todos los prototipos y arreglos que conseguía hacer con una facilidad asombrosa. De igual forma, les debo a ellos gran parte de ser como soy a día de hoy.

Gracias también a **RTI** por hacerme partícipe de su proyecto y ofrecerme la posibilidad de poder aportar y enfrentarme a nuevos retos. Dicho es el día en el que **Miguel** dijo “invitar a las convivencias a estos chicos de Q. Analítica a ver si nos pueden ayudar con el problema de las siliconas”.

Gracias a todos los miembros del **GBA** y con los cuales compartí un sinfín de experiencias. A **Isa** por ser más maja que las pesetas; a **Melisa** por estar siempre dispuesta a ayudar y los buenos raticos; a **Mapi** por su bondad infinita; a **Andrés** por las buenas conversaciones; a **Elena R.** por toda su energía y positivismo que desprende; a **Estefanía** por los buenos momentos y grandes éxitos como “una lámina cayó en la arena”; a **Arancha** por su ayuda inestimable y sus emocionantes viajes por el mundo; a **Carlos** por los breves pero buenos

ratos vividos; a **Ester** por ser la alegría personificada; a **Elena y Cuco** porque los recuerdo por su bondad, siempre dispuestos a sacar un hueco para ayudar con el manejo de los sensores, o buscar un conector rápido con el cual solucionarnos la papeleta; y finalmente a las jóvenes promesas **Jesús y Alba**, que a pesar de no haber podido conocerlos tanto como me hubiera gustado, mi intuición me dice que me hubiera caído muy bien.

Gracias también a los miembros del **LAAE** por su ayuda y cálida acogida que recibo en todo momento. A **Ana**, por todo trabajo, esfuerzo, y buenos consejos a lo largo de estos años; a **Nacho**, por ser un compañero de proyecto inestimable y con el que siempre nos compenetraremos para lidiar batalla tras otra; gracias a ti tenía la sensación de poder con todo y encontrar una solución para cualquier cosa.

Gracias a la inestimable ayuda del **Servicio de Instrumentación Electrónica**, por el desarrollo de los sensores, así como por la paciencia infinita a la hora de explicar “electrónica para químicos”. Especialmente a **Chema** por su gran dedicación, a **Pedro** y a **Ángel**. Sin su ayuda no hubiera podido llegar hasta aquí.

Quiero mencionar también a los “vecinitos” del **IUCA**. Gracias por toda ayuda y buenos momentos vividos a lo largo de todos estos años.

Fue breve, pero también quiero agradecer a **Jesús, Valeria** y resto de **miembros del INA**, por la ayuda y buena acogida durante mi corta “estancia” con ellos.

A los **doctorandos de BSH, María, Enrique, David, Carlos y Luis**. Por todos momentos vividos y estar siempre dispuestos a echar una mano.

A todos los miembros del departamento de **Q. Analítica** por estar siempre ahí. Por todos buenos momentos en la Hemeroteca, los “pica-pica”, y otros muchos más; así como por su buena voluntad para ayudar en lo que fuera. También a los compañeros y amigos en la **Facultad de Ciencias**, que a lo largo de la tesis siempre han estado ahí.

Quiero dedicar también esta tesis a **CIV** en **BSH**. Por toda confianza depositada en mi a lo largo de estos años. A **Fran** por su inagotable energía y su “don de gentes”; a **Jorge** por toda su ayuda, y porque comprenderá igual que yo lo que supone trabajar y simultanear con la tesis; a **Andrés** por su ayuda y enseñanzas, así como su perseverancia en llevarme al “lado oscuro”; a **Fernando** por sus consejos, y su continuada continuada y continuada insistencia (en ocasiones casi diaria) en que finalizara la tesis; y especialmente a **Carmen y Miguel**, por el gran proyecto que crearon (y siguen aún creando), su ambición, inagotable energía y gran motivación que desprenden. De todos ellos, gracias por todo lo que he aprendido, y su apoyo incondicional.

No olvidarme del **resto de miembros de CIV**. De todos ellos podría contar anécdotas y buenos momentos, pero de ser así requeriría de unos cuantos Anexos extra. Gracias a todos ellos por todas vivencias a lo largo de estos años.

A **Carlos y Manuel**, amigos y socios del proyecto que comentamos juntos hace un par de años. Gracias por todos los buenos momentos. A pesar de conocerlos bien, me seguís sorprendiendo con vuestras “Gimenadas”.

Quiero dedicar estas tesis a **mi familia**. Especialmente a **mis padres** por estar siempre apoyándome en todo lo que he hecho. Todo lo que soy os lo debo, y no hubiera sido posible sin vosotros. A **mi hermano**, a pesar de que intento enseñarte como “buen hermano mayor”, muchas veces soy yo el que acabo aprendiendo algo bueno de ti; cuán parecidos somos y diferentes a la vez.

A mis **amigos de Zaragoza**, por todos buenos momentos vividos juntos durante la época Universitaria y post-Universitaria, indudablemente la mejor época de mi vida. A **Bea, Paquito, Sonia, Iván, Pablo, Irene, Alberto, Eva, Perchas, Tito, María, Tere, Machi, Irene, Javi, Irene, Antonio, Juanca, Víctor, Ana, Toni, Cris y Marta**. Por todos esos buenos ratícos durante la carrera, innumerables vivencias, cenas y fiestas juntos, los viajes hechos y por hacer. Gracias también por vuestros ánimos y compresión con la tesis; el decir que no a muchos planes no era por “moñas”, sino por responsable ;) Gracias a todos, por seguir estando ahí durante todos estos años.

A mis **amigos de Alcañiz** de toda la vida, que pase lo que pase siempre seguirán ahí. A **Rodrigo, Arancha, Francho, Elda, Emilio, Javi, Montse, Mir,**

**Edu, Lina, Vir, David, Tania, Sancho, y los nuevos jóvenes debutantes.** Por todos buenos momentos vividos y esos raticos en el “local”.

**A mis amigos de la Residencia, a Esme, Quinito, Gonzalo, Laura, Javi V, Anun, Javi A, Marta, Chechu, Estela, Pedro, María y José.** Por todos buenos recuerdos. A pesar de juntarnos cada mucho tiempo, siempre me parece que fue ayer cuando vivíamos juntos en la “Pignatelli”.

Por no extenderme mucho más y ya por concluir, gracias a todas las personas que de una forma u otra han pasado por mi vida, o afortunadamente siguen estando (imposible nombrarlos a todos). Gracias a todos ellos, porque les debo el ser cómo soy. Como el agua que choca sobre la roca; a simple vista es imperceptible, pero poco a poco va haciendo mella y dándole forma.

## ***A mi gente***

*“La creatividad es el poder de conectar  
lo aparentemente desconectado.”*

***William Plomer***

*“Vale más saber alguna cosa de todo,  
que saberlo todo de una sola cosa.”*

***Blaise Pascal***



# ÍNDICE



## ÍNDICE

### ÍNDICE.....1

## **CAPÍTULO 1. PRESENTACIÓN, JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO Y OBJETIVOS**

<b>1.1. CONTEXTUALIZACIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO</b>	15
<b>1.2. HIPÓTESIS DE TRABAJO</b>	16
<b>1.3. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	18
<b>1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	19

## **CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN**

<b>2.1. ASPECTOS GENERALES</b>	25
<b>2.2. ACEITES DE CONSUMO: COMPOSICIÓN</b>	26
<b>2.2.1. Ácidos grasos</b>	26
<b>2.2.2. Lípidos en aceites de consumo</b>	28
<b>2.3. QUÍMICA DE LA DEGRADACIÓN DEL ACEITE</b>	30
<b>2.3.1. Tipos de reacciones químicas</b>	30
<b>2.3.2. Hidrólisis</b>	30
<b>2.3.3. Oxidación</b>	31
<b>2.3.4. Polimerización: PAH</b>	35
<b>2.3.5. Efecto del alimento: Proceso de fritura</b>	37
<b>2.4. PROBLEMÁTICA I: FORMACIÓN DE FUEGO</b>	39
<b>2.4.1. Causas de formación de fuego en los hogares</b>	39
<b>2.4.2. Auto-ignición del aceite y medidas de control</b>	41

<b>2.5. PROBLEMÁTICA II. FORMACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS .....</b>	<b>44</b>
<b>2.5.1. Aparición de humos de cocinado .....</b>	<b>44</b>
<b>2.5.2. Materia particulada .....</b>	<b>45</b>
A) Generación de PM durante el cocinado .....	46
B) Efectos adversos para la salud .....	47
<b>2.5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....</b>	<b>48</b>
A) Generación de PAH durante el cocinado .....	48
B) Efectos adversos para la salud .....	49
<b>2.5.4. Compuestos carbonílicos .....</b>	<b>50</b>
A) Generación de compuestos carbonílicos durante el cocinado.....	50
B) Efectos adversos para la salud .....	53
<b>2.6. MÉTODOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS .....</b>	<b>54</b>
<b>2.6.1. Punto de humo, inflamación y auto-ignición. ....</b>	<b>54</b>
<b>2.6.2. Métodos de análisis de aceites y volátiles .....</b>	<b>56</b>
<b>2.7. REFERENCIAS.....</b>	<b>59</b>

## BLOQUE A: DESARROLLO DE MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS

### **CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO**

<b>3.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.1. Reactivos y disoluciones .....</b>	<b>70</b>
A) Muestras .....	70

---

B) Gases .....	71
<b>3.2.2. Instrumentación.....</b>	<b>71</b>
<b>3.3. CARACTERIZACIÓN VISUAL DEL PUNTO DE HUMO .....</b>	<b>71</b>
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA: MEDIDA DEL PHQ.....</b>	<b>73</b>
<b>3.5. MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL PHQ: UTILIZACIÓN DE GC-FID MODIFICADO .....</b>	<b>75</b>
<b>3.5.1. Descripción del sistema .....</b>	<b>75</b>
<b>3.5.2. Blanco.....</b>	<b>78</b>
<b>3.5.3. Muestra de Aceite: Reproducibilidad.....</b>	<b>79</b>
<b>3.5.4. Cantidad de muestra.....</b>	<b>82</b>
<b>3.5.5. Distintas rampas de calentamiento.....</b>	<b>84</b>
<b>3.5.6. Validación con TG.....</b>	<b>86</b>
<b>3.5.7. Comparación del PHQ y PHV.....</b>	<b>87</b>
<b>3.6. CARACTERIZACIÓN POR GC-MS .....</b>	<b>90</b>
<b>3.7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>96</b>
<b>3.8. REFERENCIAS.....</b>	<b>98</b>

## **CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR EAM UV-VIS**

<b>4.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>103</b>
<b>4.1.1. Análisis de aceites por UV-Vis.....</b>	<b>104</b>
<b>4.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>108</b>
<b>4.2.1. Reactivos y disoluciones.....</b>	<b>108</b>
A) Patrones .....	108
<b>4.2.2. Instrumentación.....</b>	<b>108</b>

<b>4.3. CARACTERIZACIÓN POR EAM UV-VIS EN FASE LÍQUIDA</b>	<b>108</b>
<b>4.4. DESARROLLO DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL PARA ANÁLISIS EN FASE GAS</b>	<b>113</b>
<b>4.4.1. Dispositivo inicial</b>	<b>114</b>
<b>4.4.2. Diferencias frente al dispositivo inicial</b>	<b>115</b>
<b>4.4.3. Procedimiento de análisis de gases</b>	<b>116</b>
<b>4.4.4. Señales analíticas obtenidas</b>	<b>118</b>
<b>4.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEITES POR EAM UV-VIS EN FASE GAS</b>	<b>118</b>
<b>4.5.1. Patrones en fase gas</b>	<b>118</b>
<b>4.5.2. Análisis de las muestras objeto de estudio</b>	<b>122</b>
A) Comparación con espectros en fase líquida	125
C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas	127
D) Comparación con los patrones	130
E) Punto de Humo Químico	131
<b>4.5.3. Efecto de la degradación del aceite en las señales</b>	<b>132</b>
A) Comparación con espectros en fase líquida	132
B) Comparación entre tipos de muestras en fase gas	134
C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas	135
D) Interpretación de los resultados	136
<b>4.6. CONCLUSIONES</b>	<b>137</b>
<b>4.7. REFERENCIAS</b>	<b>139</b>

---

## CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR EAM UV-VIS EN CONDICIONES REALES DE COCINADO

<b>5.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>143</b>
<b>5.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>144</b>
<b>5.2.1. Selección y caracterización de la sartén .....</b>	<b>144</b>
<b>5.3. CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL</b>	
.....	145
<b>5.3.1. Descripción del prototipo de partida .....</b>	<b>145</b>
<b>5.3.2. Estudios de optimización del sistema instrumental.....</b>	<b>150</b>
<b>5.3.3. Estudios de los espectros.....</b>	<b>155</b>
A) Descripción de los espectros .....	155
B) Origen de los espectros.....	158
<b>5.3.4. Detección del PHQ y PHF .....</b>	<b>162</b>
A) Interpretación de los resultados.....	162
B) Espectros en distintas atmósferas .....	164
<b>5.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>166</b>
<b>5.5. REFERENCIAS.....</b>	<b>169</b>

---

## CAPÍTULO 6. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR IR

<b>6.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>173</b>
<b>6.1.1 Análisis de aceites por IR.....</b>	<b>173</b>
A) Zona 3700 – 3100cm <sup>-1</sup> .....	175
B) Zona 3100 – 2700cm <sup>-1</sup> .....	177
C) Zona 1800 – 1600cm <sup>-1</sup> .....	178
D) IR cercano .....	178

<b>6.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>179</b>
<b>6.2.1. Instrumentación.....</b>	<b>179</b>
<b>6.3. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE LÍQUIDA .....</b>	<b>179</b>
<b>6.3.1. Patrones en fase líquida .....</b>	<b>179</b>
<b>6.3.2. Espectros IR de las muestras de consumo .....</b>	<b>181</b>
<b>6.4. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE GAS.....</b>	<b>185</b>
<b>6.4.1. Puesta a punto del Dispositivo.....</b>	<b>185</b>
A) Seleccionar unas ventanas ópticas adecuadas .....	185
B) Adaptar el dispositivo al compartimento de muestra .....	185
<b>6.4.2. Patrones en fase gas .....</b>	<b>186</b>
A) Comparativa entre triglicéridos .....	188
B) Comparativa fase gas - fase líquida .....	188
<b>6.4.3. Estudios analíticos preliminares de la muestra .....</b>	<b>196</b>
A) Espectro del aceite .....	196
B) Blanco .....	199
C) Reproducibilidad: Señales analíticas .....	200
D) Cantidad de muestra: Calibración .....	203
<b>6.4.4. Caracterización IR de las muestras .....</b>	<b>208</b>
A) Muestras de consumo .....	208
B) Muestras con diferente grado de degradación.....	213
C) Evaluación de $K\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas .....	217
<b>6. 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>218</b>
<b>6. 6. REFERENCIAS.....</b>	<b>220</b>

## BLOQUE B: DESARROLLO DE SENSORES DE GASES

## **CAPÍTULO 7. SENSORES DE ABSORCIÓN MOLECULAR PARA LA DETECCIÓN DE ACEITES EN FASE GAS**

<b>7.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>225</b>
<b>7.1.1. Presentación.....</b>	<b>225</b>
<b>7.1.2. Sensores comerciales de AM para gases .....</b>	<b>226</b>
A) Ideas generales .....	226
B) Sensores IR.....	229
C) Sensores UV-Vis .....	231
<b>7.2. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>232</b>
<b>7.2.1. Generales .....</b>	<b>232</b>
<b>7.2.2. Instrumentación.....</b>	<b>233</b>
A) Sensor comercial de IR Dynament .....	233
B) Sensor comercial de IR Microhybrid.....	235
C) Sensor de Absorción UV-Vis .....	239
<b>7.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR IR</b>	<b>239</b>
<b>7.3.1. Consideraciones previas.....</b>	<b>239</b>
<b>7.3.2. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal .....</b>	<b>240</b>
<b>7.3.3. Adecuación del dispositivo a un escenario real .....</b>	<b>244</b>
<b>7.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR AM UV-VIS .....</b>	<b>250</b>
<b>7.4.1. Consideraciones previas.....</b>	<b>250</b>
<b>7.4.2. Dispositivo de partida.....</b>	<b>251</b>
<b>7.4.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal .....</b>	<b>253</b>
<b>7.4.4. Primeros ensayos en un escenario real .....</b>	<b>255</b>
<b>7.5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>259</b>
<b>7.6. REFERENCIAS.....</b>	<b>262</b>

## CAPÍTULO 8. SENSORES DE DISPERSIÓN PARA LA DETECCIÓN DE ACEITES EN FASE GAS

<b>8.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>267</b>
<b>8.1.1. Sensores de humo .....</b>	<b>267</b>
A) Tipo de sensores de humo.....	267
B) Sensores ópticos.....	270
<b>8.1.2. Fundamento de los sensores de dispersión .....</b>	<b>272</b>
A) Sección eficaz y sección eficaz relativa.....	272
B) Estimación de los valores de Q por los modelos de Rayleigh y Mie .....	273
C) Intensidad de luz dispersada .....	277
<b>8.1.3. Dispersión producida por el humo .....</b>	<b>281</b>
<b>8.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>282</b>
<b>8.2.1. Generales .....</b>	<b>282</b>
<b>8.2.2. Instrumentación.....</b>	<b>282</b>
<b>8.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR.....</b>	<b>283</b>
<b>8.3.1. Planteamiento del diseño .....</b>	<b>283</b>
<b>8.3.2. Dispositivo de partida: Diseño geométrico .....</b>	<b>284</b>
<b>8.3.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal .....</b>	<b>287</b>
A) Electrónica base .....	288
B) Tarjeta de adquisición de datos .....	289
C) Componentes ópticos .....	289
D) Celda de gas .....	289
E) Software de adquisición de datos.....	290
<b>8.3.4. Estudios de optimización del dispositivo para la mejora de la detección del PHF .....</b>	<b>292</b>
A) Modelo de respuesta del sensor .....	292
B) Optimización de la emisividad ( $I_0$ ) del LED .....	294
C) Estudio del uso de un Láser .....	297
D) Optimización longitud de onda .....	299

<b>8.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR EN CONDICIONES DE TRABAJO REALES .....</b>	<b>303</b>
<b>8.4.1. Condiciones de diseño.....</b>	<b>303</b>
<b>8.4.2. Descripción del nuevo sensor .....</b>	<b>304</b>
A) Electrónica impresa .....	304
B) Carcasa del sensor .....	305
C) Módulo de adquisición de datos .....	305
D) Multisensor de 4 celdas simultáneas .....	306
E) Etapa de ganancia digital .....	307
F) Software .....	308
<b>8.4.3. Ensayos en la Sala de Pirólisis .....</b>	<b>308</b>
<b>8.4.4. Estudios de optimización .....</b>	<b>311</b>
A) Optimización emisividad LED .....	311
B) Optimización de la longitud de onda .....	314
<b>8.4.5. Futuros escenarios de aplicación: Efecto del agua .....</b>	<b>317</b>
A) Efecto del agua de alimentos .....	318
B) Cocinado con agua .....	319
C) Conclusiones y estudios futuros .....	320
<b>8.5. ADECUACION DEL DISPOSITIVO PARA DETECCIÓN REMOTA: PRIMEROS ENSAYOS.....</b>	<b>321</b>
<b>8.5.1. Objetivo .....</b>	<b>321</b>
<b>8.5.2. Descripción del sistema .....</b>	<b>322</b>
<b>8.5.3. Efecto de la posición del laser .....</b>	<b>325</b>
<b>8.6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>327</b>
<b>8.7. REFERENCIAS.....</b>	<b>329</b>
<b>CONCLUSIONES FINALES .....</b>	<b>331</b>

## **ANEXOS I**

<b>ANEXO 2. 1. DEFINICIÓN DE LÍPIDOS .....</b>	<b>343</b>
<b>ANEXO 2. 2. ACEITES Y COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS .....</b>	<b>345</b>
<b>ANEXO 2. 3. INFORMACIÓN ADICIONAL SOBRE PRODUCTOS DESCOMPOSICIÓN DEL ACEITE.....</b>	<b>346</b>
<b>ANEXO 2. 4. TÉCNICAS CONVENCIONALES PARA EXTINCIÓN DEL FUEGO.....</b>	<b>347</b>
<b>ANEXO 2. 5. CLASIFICACIÓN DE TIPOS DE CONTAMINANTES POR FAMILIA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA .....</b>	<b>348</b>
<b>ANEXO 2. 6. DEPOSICIÓN DE PM EN SISTEMA RESPIRATORIO Y PROBLEMAS DE SALUD ASOCIADOS .....</b>	<b>349</b>
<b>ANEXO 2. 7. EJEMPLOS DE NIVELES DE PAH PERMITIDOS.</b>	<b>350</b>
<b>ANEXO 2. 8. PUNTO DE HUMO, DE INFLAMACIÓN Y AUTO-IGNICIÓN PARA DISTINTOS ACEITES.....</b>	<b>351</b>
<b>ANEXO 3. 1. ADECUACIÓN DEL DISPOSITIVO PARA LA MEJORA DE REPRODUCIBILIDAD .....</b>	<b>353</b>
<b>3.1.1. Posición de la celda.....</b>	<b>353</b>
<b>3.1.2. Caudal de gas portador .....</b>	<b>355</b>
<b>ANEXO 4. 1. DISOLVENTES Y VALORES CUT OFF.....</b>	<b>357</b>
<b>ANEXO 4. 2. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO.....</b>	<b>358</b>
<b>4.2.1. Adecuación del dispositivo a la temperatura de trabajo .....</b>	<b>358</b>
<b>4.2.2. Adecuación del dispositivo para la señal de blanco.....</b>	<b>360</b>
<b>4.2.3. Adecuación del dispositivo para muestras de aceite .....</b>	<b>363</b>
A) Corrección de dobles picos.....	363
B) Mejora de la reproducibilidad .....	366
C) Comparación de las señales de blanco .....	369
D) Comparación de la reproducibilidad .....	370

---

<b>ANEXO 4. 3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>373</b>
<b>4.3.1. Cantidad de muestra.....</b>	<b>373</b>
<b>4.3.2. Otros parámetros .....</b>	<b>376</b>
<b>ANEXO 5. 1. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO.....</b>	<b>378</b>
<b>5.1.1. Mejoras en la sensibilidad de la detección .....</b>	<b>378</b>
<b>5.1.2. Mejoras en las condiciones de trabajo y la hidrodinámica del sistema .....</b>	<b>383</b>
A) Longitud de las conducciones .....	383
B) Protocolo de trabajo: medida de blanco.....	388
C) Distancia sartén-espectrofotómetro .....	390
D) Necesidad de un ventilador y flujo utilizado .....	392
E) Cantidad de muestra .....	395
<b>ANEXO 6. 1. ESTUDIOS IR DE ACEITES Y ASIGNACIÓN DE BANDAS .....</b>	<b>397</b>
<b>ANEXO 6. 2. INTENSIDADES IR RELATIVAS .....</b>	<b>400</b>
<b>ANEXO 6. 3. SELECCIÓN VENTANAS ÓPTICAS .....</b>	<b>401</b>
<b>ANEXO 6. 4. CANTIDAD DE MUESTRA.....</b>	<b>402</b>
<b>ANEXO 6. 5. TIPOS DE ACEITES.....</b>	<b>405</b>
<b>ANEXO 6. 6. MUESTRAS CON DIFERENTE NIVEL DE DEGRADACIÓN.....</b>	<b>410</b>
<b>ANEXO 6. 7. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN <math>K\lambda</math>.....</b>	<b>413</b>
<b>ANEXO 6. 8. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN ESPECÍFICA <math>\Delta K\lambda</math> .....</b>	<b>415</b>
<b>ANEXO 7.1. CONVERSIÓN CM-1 A MICRÓMETROS .....</b>	<b>416</b>
<b>ANEXO 7.2. ESQUEMA DEL SENSOR IR DYNAMENT Y FILTROS ÓPTICOS PARA HIDROCARBUROS .....</b>	<b>417</b>

<b>ANEXO 7.3. LUZ PARÁSITA Y CORRECCIONES DEL SENSOR</b>	<b>418</b>
<b>ANEXO 7.4. EMISOR JSIR 350-22 DE MICRO-HYBRID Y SU ESPECTRO DE EMISIÓN CARACTERÍSTICO .....</b>	<b>420</b>
<b>ANEXO 7.5. ESQUEMA DEL DETECTOR MICROHYBRID Y FILTROS ÓPTICOS SELECCIONADOS .....</b>	<b>421</b>
<b>ANEXO 7.6. EJEMPLO DE CONFIGURACIONES (FILTROS ÓPTICOS) DISPONIBLES EN LA CASA MICROHYBRID.....</b>	<b>422</b>
<b>ANEXO 7.7. CABINA DE PIRÓLISIS.....</b>	<b>423</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>426</b>

## **ANEXOS II. PUBLICACIONES**

# **PRESENTACIÓN, JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO Y OBJETIVOS**



## **CAPÍTULO 1. PRESENTACIÓN, JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO Y OBJETIVOS**

### **1.1. CONTEXTUALIZACIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**

..... 15

**1.2. HIPÓTESIS DE TRABAJO .....** 16

**1.3. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....** 18

**1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA TESIS.....** 19



## **1.1. CONTEXTUALIZACIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**

Es bien conocido que durante el cocinado de los alimentos, especialmente al usar aceite o grasas, se forman en gran cantidad, compuestos volátiles y partículas en suspensión (humos), que por su carácter potencialmente inflamable y tóxico pueden dar lugar a problemas de todo tipo, especialmente para las personas y el medio ambiente.

Esta problemática llevó a la empresa de electrodomésticos BSH a iniciar un proyecto de investigación con el Departamento de Química de Analítica de la Universidad de Zaragoza, dirigido a obtener la mayor información posible de los compuestos producidos durante el proceso previo al cocinado con aceite (es decir, antes de añadir los alimentos) y, en su caso, al desarrollo de un dispositivo sensor que permitiera algún grado de monitorización de estos procesos con el fin de avisar al usuario de la aparición de estos problemas y así minimizar su impacto.

Para llevarlo a cabo, el proyecto se abordó conjuntamente por dos grupos de investigación del departamento, lo que permitió desarrollar dos estrategias diferentes:

- Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología (LAAE)**

LAAE se centró en la caracterización de los volátiles mediante Cromatografía de Gases – Espectrometría de masas (GC-MS), debido a su gran experiencia en análisis por GC-MS, así como en la investigación sobre la base química del aroma y sabor.

- Grupo de Biosensores Analíticos (GBA)**

GBA trabajó en el desarrollo de herramientas para una caracterización espectroscópica más general de los volátiles generados, que permitiera posteriormente desarrollar los sensores ópticos para gases, y que pudieran ser implementados en algún tipo

de electrodoméstico (ej. campanas extractoras, encimera inducción, como accesorio de cocina...).

La presente Tesis doctoral se encuentra enmarcada dentro de este proyecto, en particular, en el trabajo asignado al GBA. La colaboración comenzó a finales de 2010 y transcurrió a lo largo de 3 años, siendo el tiempo requerido para esta tesis un total de 6 años aproximadamente (3 a tiempo completo, y los 3 siguientes compaginándolo con un trabajo).

## **1.2. HIPÓTESIS DE TRABAJO**

### **Redefinición del Punto de Humo**

Durante el cocinado, los aceites sufren una degradación que se materializa en lo que comúnmente se denomina aparición del Punto de Humo Visual (PHV), el cual se define como el momento en el cual el aceite genera una cantidad de volátiles suficiente como para apreciarlo visualmente en forma de unos “humos blanquecinos”.

El PHV es una referencia cómoda para evaluar la degradación del aceite, pero presenta dos graves problemas operacionales:

1) Se trata de un parámetro muy subjetivo, con una elevada variabilidad (puede diferir en función del usuario, tipo de iluminación, recipiente...).

2) En realidad, no interesa alcanzarlo porque es indicativo de que ya se está produciendo la degradación del aceite en compuestos tóxicos y poco saludables.

Por esa razón, la hipótesis de partida de esta tesis es la de diseñar un sensor que **anticipe** la descomposición del aceite a través de la definición operacional de dos parámetros que funcionalmente sustituyan al PHV:

- **Punto de Humo Físico (PHF):** momento en el cual el aceite se degrada y genera una cantidad de humo suficiente como para ser detectado a través de fenómenos físicos.
- **Punto de Humo Químico (PHQ):** momento en el cual el aceite se degrada y comienza a generar compuestos químicos volátiles que pueden ser detectados mediante técnicas instrumentales ópticas. A diferencia del PHF, el cual se basa exclusivamente en un proceso físico, el PHQ va ligado a procesos químicos y, por tanto, a la formación de volátiles.

### **Estudios en fase gas y selección de Sensores**

De cara a caracterizar los aceites y, en consecuencia, el PHV, los antecedentes que se han encontrado en la literatura se basan en la realización del análisis en la fase líquida (el aceite en sí) durante el proceso. Esta estrategia es más cómoda desde el punto de vista operacional, pero supone una serie de desventajas, especialmente su aplicación en alimentos de matriz compleja y su implementación real en electrodomésticos. Por estas razones, se decidió abordar el problema desde otra perspectiva: trabajar con sensores de gases. Realizada la revisión bibliográfica, no se encontraron estudios en profundidad en los que se abordara la caracterización de la degradación del aceite a través de sus volátiles y/o mediante técnicas espectroscópicas, por lo que el trabajo experimental de esta Tesis buscaba también contribuir a lograr un mayor conocimiento en este campo.

En cuanto al dispositivo sensor, se procedió a trabajar con sensores ópticos por ser dispositivos robustos, baratos y a través de los cuales es posible obtener información química del analito en función de su espectro característico. Tras evaluar los diversos tipos de sensores de gases ópticos, se decidió trabajar con sensores basados en los siguientes fenómenos:

- **Sensores de dispersión:** para evaluar el PHF, a través del cual se debería obtener información física de los volátiles generados a través de la dispersión de la radiación producida por partículas.
- **Sensores espectroscópicos de absorción:** para evaluar el PHQ, los cuales se basarán en las propiedades química de los volátiles al interaccionar y producirse el fenómeno de absorción. Dentro de este tipo, se consideraron dos técnicas diferentes:
  - o Ultravioleta – Visible (UV-Vis): más sensible, pero menos selectivo.
  - o Infrarrojo (IR): más selectivo (por su mayor número de bandas características), pero menos sensible.

### 1.3. OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A modo de resumen, se pueden articular los anteriores puntos en el siguiente objetivo: **Desarrollo de un sensor óptico de gases para monitorizar el comportamiento del aceite, previo al cocinado, y con el cual se obtenga una señal (o conjunto de señales) que permita sustituir la detección del PHV del aceite por otro parámetro objetivo como el PHF o el PHQ.**

Para ello, este objetivo global se articula en los siguientes objetivos específicos:

**Desarrollo de métodos para el estudio de aceites en fase gas.**

- **Objetivo 1:** Definición y caracterización del Punto de Humo Químico (PHQ) y del Punto de Humo Físico (PHF) como alternativa al PHV.
- **Objetivo 2:** Estudio de los volátiles que se forman durante el proceso de calentamiento del aceite, con objeto de evaluar las posibilidades que ofrece la espectroscopía UV-vis e IR para la detección de los mismos.

**- Objetivo 3:** Diseño y optimización de metodologías basadas en ellas con objeto de conseguir la suficiente sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. Este Objetivo supone, en primer lugar, el trabajo a escala de laboratorio, y posteriormente en condiciones más próximas a una situación real.

**- Objetivo 4:** Estudio de la influencia de la naturaleza del aceite sobre las señales obtenidas con el objeto de evaluar la posibilidad de diferenciarlos.

#### **Desarrollo de sensores de gases.**

**- Objetivo 5:** Evaluación del uso de las metodologías puestas a punto y, en su caso, desarrollar sensores ópticos basados en absorción molecular.

**- Objetivo 6:** Diseñar un sensor óptico de gases basado en dispersión de radiación.

**- Objetivo 7:** Evaluación de la respuesta de los sensores en condiciones equivalentes a las reales de cocinado para la detección del punto de auto-ignición, PHQ y/o PHF.

**- Objetivo 8:** Desarrollar un esquema de actuación tecnológica basada en el uso de los sensores desarrollados.

### **1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA TESIS**

Una vez presentada la motivación de esta tesis y un breve resumen, a continuación, se muestra la estructura que fue seleccionada. Es necesario articular esta tesis en diversos apartados y grandes bloques:

#### **- Introducción**

Se mostrará una pequeña introducción con el fin de presentar los aspectos más relevantes relacionados con los aceites, los fenómenos físico/químicos que se producen durante el cocinado, y las problemáticas asociadas a estos procesos y que se pretenden resolver.

- **Bloque A: Desarrollo de métodos para el estudio de aceites en fase gas**

La mayor parte de estudios se realizaron mediante Espectroscopia de Absorción Molecular (EAM) UV-VIS, e IR; no obstante, se realizaron otros estudios adicionales con el objetivo de obtener información complementaria. A lo largo de estas caracterizaciones, se pueden identificar 2 tipos de escenarios:

- **Estudios realizados a escala de laboratorio**, en los cuales se obtiene información preliminar de los fenómenos que se producen al degradarse el aceite, de forma rápida y sencilla.
- **Estudios realizados con prototipos y/o condiciones reales**, a través de los cuales es posible validar los resultados obtenidos a escala de laboratorio.

- **Bloque B: Desarrollo de sensores de gases**

Una vez caracterizadas las muestras objeto de estudio, y para conocer las bases sobre las cuales asentar el diseño del sensor, se procedió al desarrollo de los sensores y su optimización. En cada capítulo se mostrará una introducción sobre el tipo de sensor y el principio en el cual se basa, para seguido poder entrar a discutir las diversas optimizaciones y resultados obtenidos.

- **Conclusiones finales**

A pesar de que a lo largo de cada capítulo se irán discutiendo los resultados obtenidos, y se mostrarán diversas conclusiones; en la parte final de este trabajo se recopilará lo más relevante con el fin de dar una visión global y comprobar si han sido abordados los objetivos planteados al inicio de esta tesis.

**- Anexos**

Para lograr una exposición más clarificadora del trabajo realizado, se mostrará únicamente aquella información más esencial. No obstante, para determinados capítulos se incluirá información adicional como Anexos (ej. tablas resumen, optimizaciones realizadas...).



# INTRODUCCIÓN



## CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

<b>2.1. ASPECTOS GENERALES .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2. ACEITES DE CONSUMO: COMPOSICIÓN .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.1. Ácidos grasos .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2. Aceites de consumo .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. QUÍMICA DE LA DEGRADACIÓN DEL ACEITE .....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.1. Tipos de reacciones químicas.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.2. Hidrólisis.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.3. Oxidación.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.4. Polimerización: PAH .....</b>	<b>35</b>
<b>2.3.5. Efecto del alimento: Proceso de fritura.....</b>	<b>37</b>
<b>2.4. PROBLEMÁTICA I: FORMACIÓN DE FUEGO .....</b>	<b>39</b>
<b>2.4.1. Causas de formación de fuego en los hogares .....</b>	<b>39</b>
<b>2.4.2. Auto-ignición del aceite y medidas de control .....</b>	<b>41</b>
<b>2.5. PROBLEMÁTICA II. FORMACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS.....</b>	<b>44</b>
<b>2.5.1. Aparición de humos de cocinado .....</b>	<b>44</b>
<b>2.5.2. Materia particulada .....</b>	<b>45</b>
A) Generación de PM durante el cocinado.....	46
B) Efectos adversos para la salud .....	47
<b>2.5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.....</b>	<b>48</b>
A) Generación de PAH durante el cocinado.....	48
B) Efectos adversos para la salud .....	49
<b>2.5.4. Compuestos carbonílicos .....</b>	<b>50</b>
A) Generación de compuestos carbonílicos durante el cocinado .....	50
B) Efectos adversos para la salud .....	53
<b>2.6. MÉTODOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN DE ACEITES.....</b>	<b>54</b>

<b>2.6.1. Punto de humo, inflamación y auto-ignición. ....</b>	<b>54</b>
<b>2.6.2. Métodos de análisis de aceites y volátiles .....</b>	<b>56</b>
<b>2.7. REFERENCIAS.....</b>	<b>59</b>

## 2.1. ASPECTOS GENERALES

Freír es uno de los procedimientos de cocinado más frecuentes en los hogares europeos. Aunque algunos estudios recientes demuestran que la ingesta de grasa puede ir asociada a la activación del apetito a través del sistema endocannabinoide [1], no se sabe con certeza por qué el ser humano siente más apetencia por este tipo de alimentación. Lo que sí es bien sabido, es que durante la fritura, aparecen dos importantes problemas que afectan tanto a las personas como al medioambiente.

El primero y más importante es la generación de fuego por la posible auto-ignición del aceite (Figura 2. 1), especialmente peligroso cuando se deja la sartén desatendida. De hecho, la formación de fuego durante el proceso de cocinado es la principal causa de formación de fuegos en edificios, daños personales, así como uno de las grandes causas de muertes por fuego en EEUU.



**Figura 2. 1.** Auto-ignición del aceite



**Figura 2. 2.** Formación de compuestos tóxicos por sobrecaleamiento del aceite

El segundo problema es la aparición de compuestos tóxicos (Figura 2. 2). El calentamiento del aceite pone en marcha una serie de procesos que dan lugar a la degradación de sus componentes y la consiguiente liberación de diferentes tipos de sustancias químicas, de las cuales algunas presentan una

elevada toxicidad, como por ejemplo son la materia particulada (PM), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) o compuestos carbonílicos volátiles en general. A pesar de que la química del sistema se agrava cuando se considera el alimento que se va a cocinar, este trabajo se focalizó sobre todo en los problemas asociados al aceite.

A lo largo de este Capítulo se comentarán con más detalle estas dos problemáticas y las transformaciones químicas que se producen durante la degradación del aceite, se profundizará en las consecuentes problemáticas que surgen debido a estas reacciones y, al final del Capítulo se mostrarán esquemáticamente las estrategias para su análisis. Antes de ello, se recordará muy brevemente la composición química de los aceites y las reacciones químicas más importantes que sufren estas sustancias.

## 2.2. ACEITES DE CONSUMO: COMPOSICIÓN

### 2.2.1. Ácidos grasos

Como es sabido, los ácidos grasos se clasifican en función de su grado de saturación en:

- Ácidos grasos saturados: contienen sólo enlaces simples carbono-carbono (Figura 2. 3). Son los ácidos grasos menos reactivos químicamente y su punto de fusión aumenta con la longitud de la cadena.



**Figura 2. 3.** Ejemplo de ácido graso saturado. Ácido palmítico

- Ácidos grasos insaturados: contienen un doble enlace carbono-carbono (Figura 2. 4). El ácido oleico (cis-9-octadecenoico) es el ácido graso que aparece con mayor frecuencia en la naturaleza.



**Figura 2. 4.** Ejemplo de ácido graso insaturado. Ácido oleico

Debido a la presencia de dobles enlaces, los ácidos grasos insaturados son más reactivos químicamente que los ácidos grasos saturados. Cuando los enlaces se encuentran conjugados, hay un cierto aumento de su reactividad frente a determinadas reacciones. Por ejemplo, las grasas son mucho más propensas a la oxidación y la polimerización, cuando los enlaces están en la posición conjugada.

- Ácidos grasos poli-insaturados: si el ácido graso contiene 2 o más dobles enlaces, se llama poli-insaturados (Figura 2. 5). Los ácidos linoleico, linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico, docosahexaenoico son los más interesantes. Contienen respectivamente dos, tres, cuatro, cinco, y seis dobles enlaces.



**Figura 2. 5.** Ejemplo de ácido graso poli-insaturado. Ácido linoleico

Para nombrar estos compuestos, además de la nomenclatura de la IUPAC, es frecuente encontrar en la literatura una "descripción abreviada" [9, 12]. Tal abreviatura muestra primero el número de átomos de carbono en la cadena de ácido; y segundo el número, posiciones y configuraciones de los dobles enlaces. Todos los enlaces se consideran "cis"; siempre que un enlace "trans" no esté presente (en tal caso se muestra un "tr"); por ejemplo, para el

ácido linoleico se usa 18:2. La Figura 2. 6 muestra los nombres y las estructuras de los ácidos grasos más comunes encontrados en alimentos lipídicos.

Abbreviated designation	Structure <sup>a</sup>	Common name	Proportion (%) <sup>b</sup>
14:0		Myristic acid	2
16:0		Palmitic acid	11
18:0		Stearic acid	4
18:1(9)		Oleic acid	34
18:2(9,12)		Linoleic acid	34
18:3(9, 12, 15)		Linolenic acid	5

<sup>a</sup> Numbering of carbon atoms starts with carboxyl group-C as number 1.

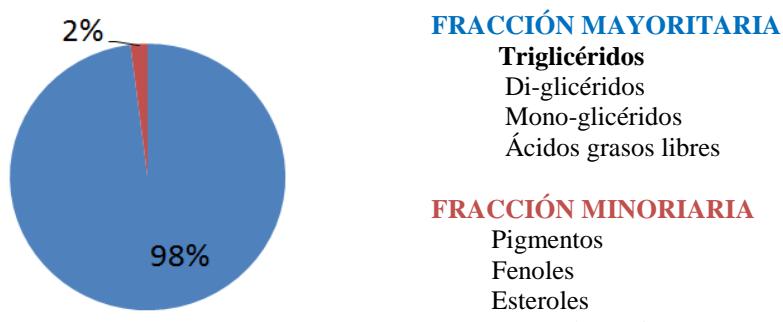
<sup>b</sup> A percentage estimate based on world production of edible oils.

**Figura 2. 6.** Estructura y nomenclatura de los ácidos grasos más comunes [2]

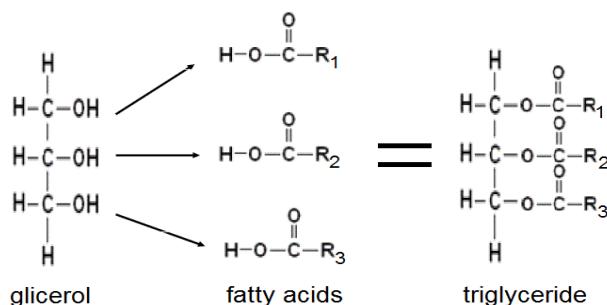
### 2.2.2. Aceites de consumo

Teniendo en cuenta el objetivo de esta Tesis, nos centraremos únicamente en aquellos lípidos denominados como “aceites de consumo”, que son los utilizados para el consumo humano y proceso de cocinado. Para una información más detallada de tipos de lípidos, ver el Anexo 2.1.

Los principales componentes de estos aceites son los triglicéridos (TGC). Los TGC están constituidos principalmente por ácidos grasos presentes en la forma de ésteres de glicerol. Cien gramos de grasa o aceite contienen aproximadamente 95 gramos de ácidos grasos (Figura 2. 7). Las características físicas y químicas de los aceites, vendrán influenciadas en gran medida por los tipos y proporciones de los ácidos grasos que los forman, así como su posición en la molécula de glicerol.

**Figura 2.7.** Composición típica de los aceites

Los TGC provienen de la combinación de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos (Figura 2.8); cuando los tres ácidos grasos son idénticos se llaman "TGC simple", si no "TGC mixtos". Los TGC son insolubles en agua pero solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Cuando muestran una apariencia "sólida" a temperatura ambiente, se denominan comúnmente como "grasas", y cuando son líquidos se les llama "aceites".

**Figura 2.8.** Ilustración esquemática de los triglicéridos

Además de TGC, existen muchos otros tipos de lípidos que son adecuados para la alimentación humana, siendo los más importantes: mono- y diglicéridos, ácidos grasos libres, fosfátidos, cerebrósidos, esteroles, terpenos, alcoholes grasos y vitaminas solubles en grasas.

Como información complementaria, en el Anexo 2.2 se muestra un listado de los diferentes tipos de aceites y su composición típica en ácidos grasos.

## **2.3. QUÍMICA DE LA DEGRADACIÓN DEL ACEITE**

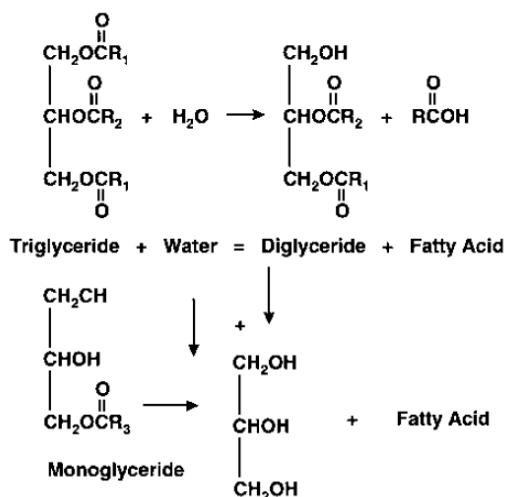
### **2.3.1. Tipos de reacciones químicas**

Durante el calentamiento de un aceite se producen diversos procesos químicos, lo que provoca una primera degradación del mismo en compuestos volátiles o no volátiles, como monómeros y polímeros [3-5]. Si el aceite continúa calentándose, estos compuestos generados pueden descomponer en otros productos los cuales, tras alcanzar unos determinados niveles, pueden producir sabores desagradables y, como se indicado antes, una elevada toxicidad. Las concentraciones de estos productos de descomposición, dependerá de muchos factores como, por ejemplo el tipo de aceite, alimentos, condiciones de fritura y disponibilidad de oxígeno [6].

Estos procesos de descomposición responden, químicamente, a uno de estos tres tipos de reacciones: hidrólisis, oxidación, y polimerización, las cuales se describen a continuación.

### **2.3.2. Hidrólisis**

Desde el punto de vista químico, el agua es un nucleófilo débil, que es capaz de atacar el enlace éster de triglicéridos y producir ácidos grasos libres, di-mono-acilgliceroles y glicerol (Figura 2. 9). Por lo tanto, conforme se aumenta el tiempo de calentamiento, el contenido de ácidos grasos aumenta.



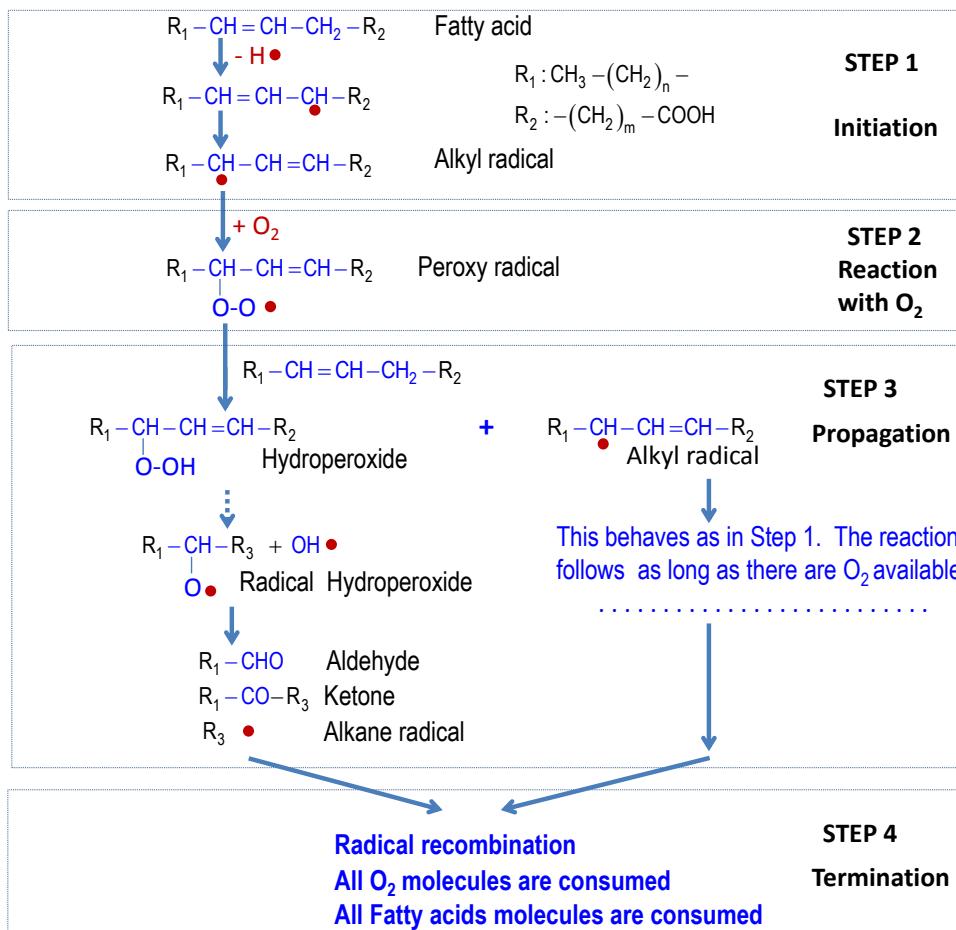
**Figura 2. 9.** Reacciones de hidrólisis durante la degradación del aceite

El grado de hidrólisis depende de varios factores, como la temperatura del aceite, la interfase (área) entre el aceite y las fases acuosas, la cantidad de agua y vapor de agua [7]; no obstante es importante reseñar que el proceso de hidrólisis siempre se producirá (en mayor o menor grado), por lo que el aceite siempre tendrá una cierta cantidad de ácidos grasos libres.

### 2.3.3. Oxidación

El oxígeno activa una serie de reacciones que implican la formación de radicales libres, hidroperóxidos, y ácidos dienoicos conjugados. La oxidación es el segundo mecanismo más importante de degradación del aceite.

El proceso responde al de una auto-oxidación de los ácidos grasos insaturados, es decir, una reacción radicalaria que implica la formación de peróxidos intermedios (productos de oxidación primarios) que finalmente evolucionan hacia los productos finales (productos de oxidación secundarios). Este proceso implica varias etapas (Figura 2. 10):



**Figura 2. 10.** Reacciones de oxidación durante la degradación del aceite. Etapas de iniciación, propagación y terminación

- Paso 1. Iniciación: se produce un radical alquil libre a partir de un ácido graso insaturado. Para ello, se requieren dar las siguientes condiciones:
  - Debe de haber un iniciador metal (trazas de hierro, níquel, cobre) en contacto con el ácido graso insaturado. Estos metales se encuentran presentes de forma natural en el aceite.
  - El calor generalmente acelera el proceso de formación de radicales libres y las etapas de reacción posteriores.

- Paso 2. Reacción con oxígeno: los radicales libres reaccionan con una molécula de oxígeno, formando un radical peroxy (alcoxi). Por ello, la presencia de oxígeno es absolutamente necesaria, de ahí que en algunas ocasiones el aceite se almacene en vacío o saturado en atmósfera de nitrógeno.

- Paso 3. Propagación: en este paso, los radicales peroxy reaccionan con una molécula de ácido graso insaturado, formando una molécula de hidroperóxido, liberando otro radical alquilo que puede reaccionar con una molécula de oxígeno para formar otro radical peróxido.

Los hidroperóxidos son muy inestables y suelen descomponer en aldehídos, cetonas, hidrocarburos, y otros productos de reacción conforme el proceso de oxidación del aceite continúa.

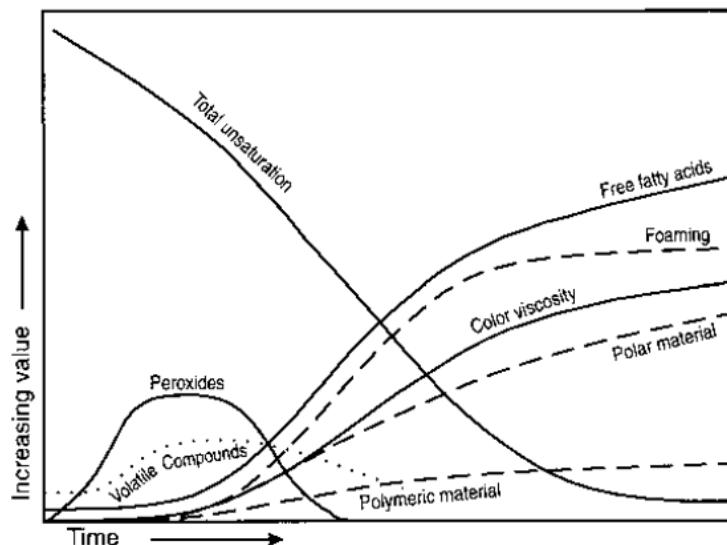
- Paso 4. Terminación: la reacción termina cuando:

- Los radicales libres reaccionan entre sí.
- Cuando no hay más oxígeno presente.
- No quedan más ácidos grasos insaturados.

A la vista de los indicado se desprende que el seguimiento del proceso de oxidación es complejo, dado que en función del momento de la oxidación en el que se esté, pueden estar presentes en mayor o menos proporción los productos de oxidación primarios (hidroperóxidos y dienos conjugados) o los secundarios (aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos o hidrocarburos). Además, pueden formarse series homologas de cualquiera de estos tipos de compuestos, pero lo habitual es que el número de átomos de carbono oscile entre 6-10.

En la Figura 2. 11 se muestra en forma esquemática la evolución de estos tipos de compuestos y las características químicas predominantes en cada momento. Como se ve, el mecanismo de oxidación de los aceites durante el cocinado es similar a los procesos de auto-oxidación a 25 ° C; no obstante, los

productos de oxidación primarios (hidroperóxidos) descomponen rápidamente a 190°C en productos de oxidación secundarios.



**Figura 2. 11.** Evolución de diversos parámetros durante el proceso de degradación del aceite [8]

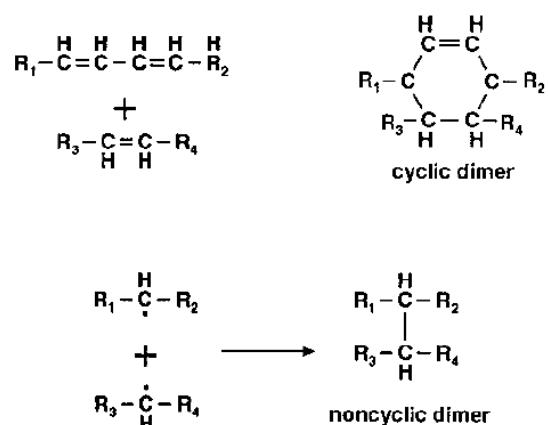
Desde un punto de vista organoléptico, el resultado de la auto-oxidación de grasas y aceites produce sabores y olores característicos conocidos comúnmente como "rancidez oxidativa". Esta rancidez es generada por una mezcla compleja de VOC, principalmente aldehídos y cetonas. Algunos tipos de aceites resisten a esta rancidez de forma muy notable, mientras que otros son más susceptibles a ella en función de:

- El grado de insaturación: cuanto mayor es el número de insaturaciones del aceite, mayor será su susceptibilidad a la rancidez oxidativa. Por ejemplo, el ácido linoleico tiene una velocidad de reoxidación 10 veces superior a la del oleico, pero 2,5 veces inferior a la del linolenico [9].
- La presencia de antioxidantes, como por ejemplo tocofenoles, hidroxianisol butilado (BHA).

- Otros factores: por ejemplo, la presencia de luz aumenta la velocidad de oxidación.

### 2.3.4. Polimerización: PAH

El proceso de polimerización (generalmente por adición), genera una amplia variedad de reacciones químicas que desembocan en la formación de compuestos con alto peso molecular y variada polaridad (Figura 2. 12) [10]. Los polímeros pueden formarse a partir de radicales libres, o las reacciones Diels-Alder de los TGC.

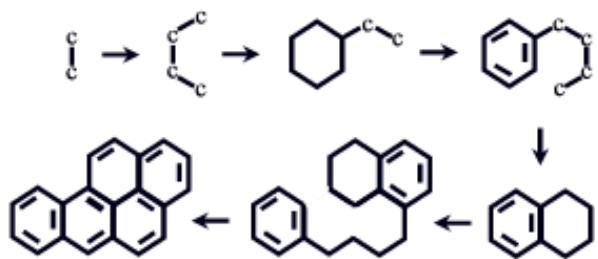


**Figura 2. 12.** Reacciones de polimerización del aceite

En procesos de cocción normales, los polímeros se forman en cantidades insignificantes. Cuando se produce un sobrecalentamiento del aceite o este es reutilizado muchas veces, la cantidad de polímeros es apreciable y se suele detectar a través de un aumento notable de la viscosidad del aceite o su oscurecimiento [11-14].

Aunque las reacciones de polimerización más numerosas son las comentadas, hay otro tipo que, aunque minoritario, es muy importante, y es el que conduce a la formación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs). Los PAHs son un grupo de compuestos que se caracterizan por estar

formados por anillos aromáticos, por lo que pueden ser considerados como polímeros de benceno. El número de anillos suele oscilar entre 2 y 8 (o incluso más), aunque los que se encuentran en mayor concentración tienen en torno a 3-6 anillos. La mayoría de PAHs son generados por combustiones incompletas de cualquier tipo de materiales carbonáceos a altas temperaturas. Se ha estudiado mucho el mecanismo de formación de estos compuestos y se han desarrollado esquemas de síntesis para explicar su formación a partir de prácticamente cualquier hidrocarburo. En la Figura 1.13 [15-17] se muestra uno de los mecanismos más generales.



**Figura 2. 13.** Ejemplo de cómo se forman los PAHs durante la combustión

Tras haber descrito las diversas reacciones que se producen, a continuación, en la Tabla 2.1. se muestra un resumen de los productos generados durante la degradación del aceite, no obstante, en el Anexo 2.3 se puede encontrar información complementaria.

**Tabla 2. 1.** Compuestos químicos generados durante la degradación del aceite [18]

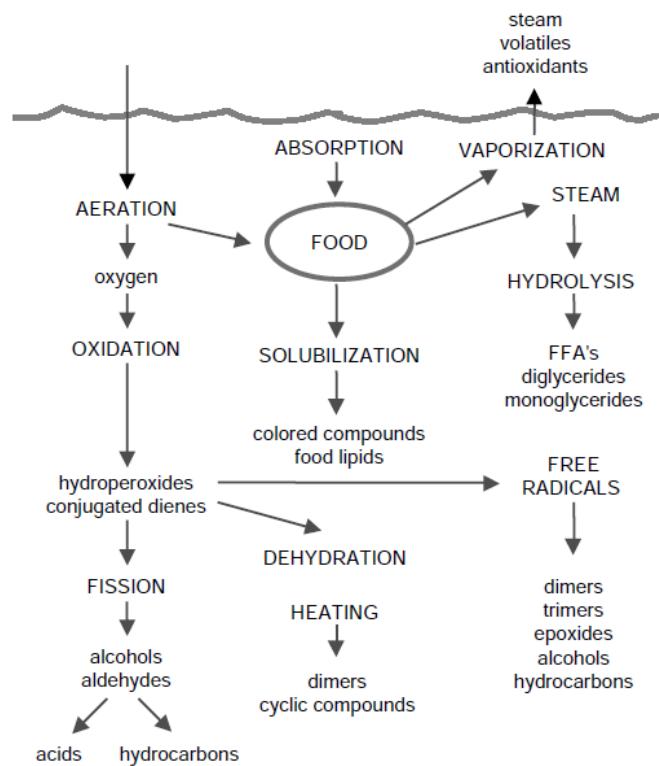
	<b>No volátiles</b>	<b>Volátiles</b>
<b>HIDRÓLISIS</b>	Mono-di-glicerol	Ácidos grasos libres (FFA) Glicerol
<b>OXIDACIÓN</b>		
<b>Productos 1<sup>os</sup></b>	Hidroperóxidos Dienos conjugados de FFA	
<b>Productos 2<sup>os</sup></b>		Aldehídos Cetonas Alcoholes Ácidos carboxílicos Hidrocarburos
<b>Polimerización por radicales</b>	Dimeros, Trimeros Polímeros de los TGC	Epóxidos Ester, Lactonas
<b>POLIMERIZACIÓN</b>	Dimeros de ácidos grasos Compuestos aromáticos PAH	
<b>OTROS</b>		H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>

### 2.3.5. Efecto del alimento: Proceso de fritura

Todo lo que se ha comentado anteriormente se refiere a los procesos que sufre el aceite durante el calentamiento, que es el objetivo de este trabajo. En el caso de que se estén cocinando alimentos los fenómenos cambian y lo hacen en función de muchas variables, siendo el tipo de fritura y el tipo de alimento las más importantes. Aunque no es el objetivo de este trabajo se comentarán brevemente.

El método más común de fritura, tanto en la industria como a nivel doméstico, se denomina “fritura por inmersión”. Consiste en sumergir los alimentos en el aceite en torno a 160-190°C, lo cual le confiere una serie de propiedades sensoriales características, como es el “sabor a frito”, el color dorado y la textura crujiente.

Desde el punto de vista químico, todo lo que conlleva la fritura es muy complejo debido a que se producen diversos procesos (véase la Figura 2. 14):



**Figura 2. 14.** Proceso de fritura [8, 19]

- Se transfiere calor desde el aceite al alimento.
- Se evapora el agua del alimento, y el aceite es absorbido por la comida.
  - Los aceites (y también los alimentos) sufren un proceso de descomposición; por un lado, oxidativa en presencia del O<sub>2</sub> de la atmósfera; y por otro hidrolítica, debido al H<sub>2</sub>O ambiental y la propia liberada por el alimento.
  - Se forman productos volátiles y no volátiles, los cuales alteran las cualidades del aceite, las propiedades sensoriales y sus valores nutricionales.

Además, en el caso de que se utilice un mismo aceite durante diversos ciclos de fritura, estos productos generados por su descomposición (y los restos de alimentos) sufren las consecuentes reacciones de hidrólisis, oxidación, y

polimerización; lo cual hace que el escenario químico sea aún mucho más complejo.

En cuanto al efecto del tipo de alimento, estos procesos dan lugar a la aparición de productos similares a los indicados anteriormente, aunque su naturaleza y concentración queda modulada por las características del mismo. Por ejemplo, si los alimentos contienen hidratos de carbono (mono o polisacáridos), tienden a aumentar la concentración de ácidos orgánicos y aldehídos; en aquellos que contienen proteínas, la incorporación de nitrógeno da lugar a una gran variedad de compuestos nitrogenados (reacciones de Maillard) que pueden conducir a aminas, amidas (acrilamida) o PAH-nitrogenados. La complejidad de las situaciones que se pueden dar y la gran variedad de posibilidades no pueden ser abordadas de forma sistemática, por lo que quedan fuera del alcance de este trabajo.

## **2.4. PROBLEMÁTICA I: FORMACIÓN DE FUEGO**

### **2.4.1. Causas de formación de fuego en los hogares**

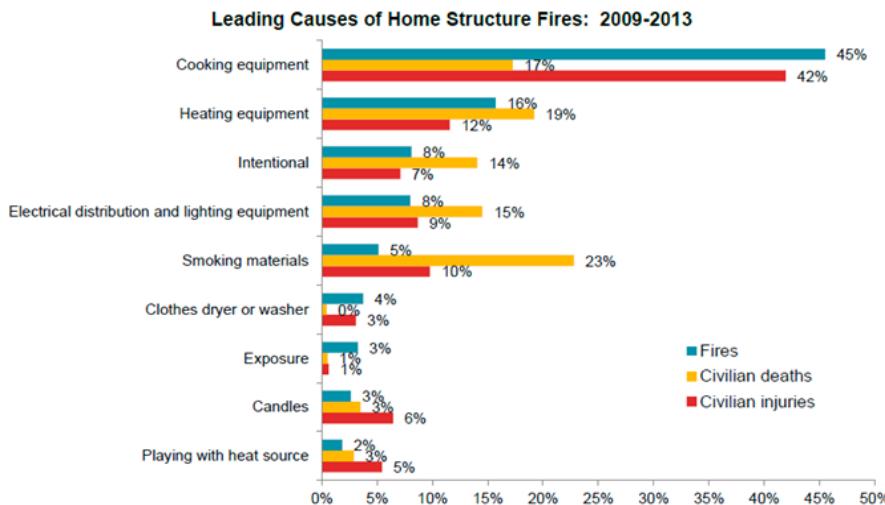
Según informes de la Administración para incendios de los EEUU (USFA), el proceso de cocinado es la principal causa de incendios en edificios, daños personales, y causantes de muertes [20-25].

Se estima que a lo largo de 2009-2013, se generaron un promedio anual superior a 160000 fuegos en viviendas, en los cuales estaban involucrados algún tipo de electrodoméstico de cocinado. Estos fuegos causaron un promedio anual de 430 muertes, 5400 daños personales y en torno a 1100 K\$ de daños directos.

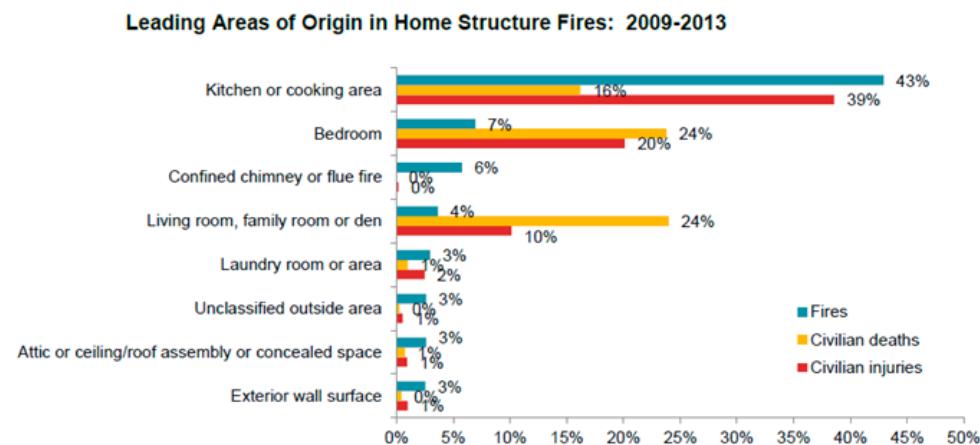
En la Figura 2. 15 se muestra una comparativa de las principales causas de formación de fuego. Se puede apreciar cómo los aparatos de cocinado son

los primeros responsables de formación de fuego (45%), de daños personales (42%), e incluso de las muertes producidas por fuego (17%).

En consonancia con esto, la zona de la vivienda donde con más frecuencia se originan los fuegos (Figura 2. 16), aproximadamente la mitad (43%) es en la cocina. Es importante destacar como a su vez es uno de los mayores escenarios donde se produjeron el mayor número de accidentes y muertes.



**Figura 2. 15.** Principales causas de formación de fuego en los hogares



**Figura 2. 16.** Principales áreas de formación de fuego

Dentro de los equipos de cocinado se engloban diversos tipos de electrodomésticos, como hornos, microondas, encimeras de gas, vitrocerámicas, y otros... No obstante, hay que destacar como una de las principales razones de formación de fuego es la desatención de la sartén y, la posterior auto-ignición del aceite, un fenómeno muy común que se origina fortuitamente por diversas razones (ej. llamadas teléfono, despistes, personas mayores con mala memoria...) y, que puede desencadenar en la formación de fuego en la cocina (Figura 2. 17).



**Figura 2. 17.** Ejemplo ilustrativo de qué ocurre al desatender el proceso de cocinado y sus posibles consecuencias

#### 2.4.2. Auto-ignición del aceite y medidas de control

Los fuegos generados por la inflamación del aceite son difíciles de extinguir debido a que al quemarse, el aceite puede alcanzar rápidamente los 400-600°C de temperatura.

Además de los métodos convencionales de extinción del fuego (descritos en el Anexo 2.4), diversos autores, empresas y organismos públicos han desarrollado ciertas estrategias y/o dispositivos mediante los cuales prevenir o extinguir el fuego. Por ejemplo, a través del control preciso de la temperatura de cocción [26], la limitación de la temperatura máxima [27], sistemas de extinción automáticos [28], o incluso mediante un sistema de nebulización [29].

De todas ellas, destacar la última estrategia en la cual se nebuliza agua para extinguir el fuego (Figura 2. 18 y Figura 2. 19). Gracias a este estudio fue posible concluir cómo la exposición del aceite al agua producía una serie de cambios en su composición química, de tal forma que disminuía la temperatura de auto-ignición hasta 60°C de la temperatura inicial (lo que implica que el aceite podía volver a arder fácilmente). Por lo tanto, además de no resultar una medida totalmente efectiva de extinción, inconscientemente se estaba generando una mezcla aún más peligrosa que la de partida.



**Figura 2. 18.** Fuego generado por sobrecalentamiento del aceite



**Figura 2. 19.** Extinción del fuego mediante nebulización de agua

Con el fin de esclarecer este fenómeno, los autores analizaron por espectroscopía IR el aceite fresco, tras la degradación, y una vez expuesto al agua [21]. Gracias a este estudio, vieron cómo los productos generados por la descomposición del aceite eran los responsables de que se redujera la temperatura de auto-ignición.

En la Figura 2. 20 se muestran las diversas rutas tentativas que propusieron para explicar este fenómeno; es importante indicar que este estudio se realizó usando absorción de IR, por lo que la asignación a moléculas debe entenderse más bien a grupos funcionales. El agua hidroliza los triglicéridos (A), a glicerol (B) y a los correspondientes ácidos grasos (C). Y en el caso de

que generen mono/di-glicéridos (D)(E), estos a su vez pueden seguir generando más glicerol (B) al seguir descomponiendo.

El glicerol acumulado posee un punto de ebullición de 290°C, lo que hace que pueda descomponer vigorosamente para generar aldehídos (F), los cuales tiene un bajo punto de ebullición y de auto-ignición.

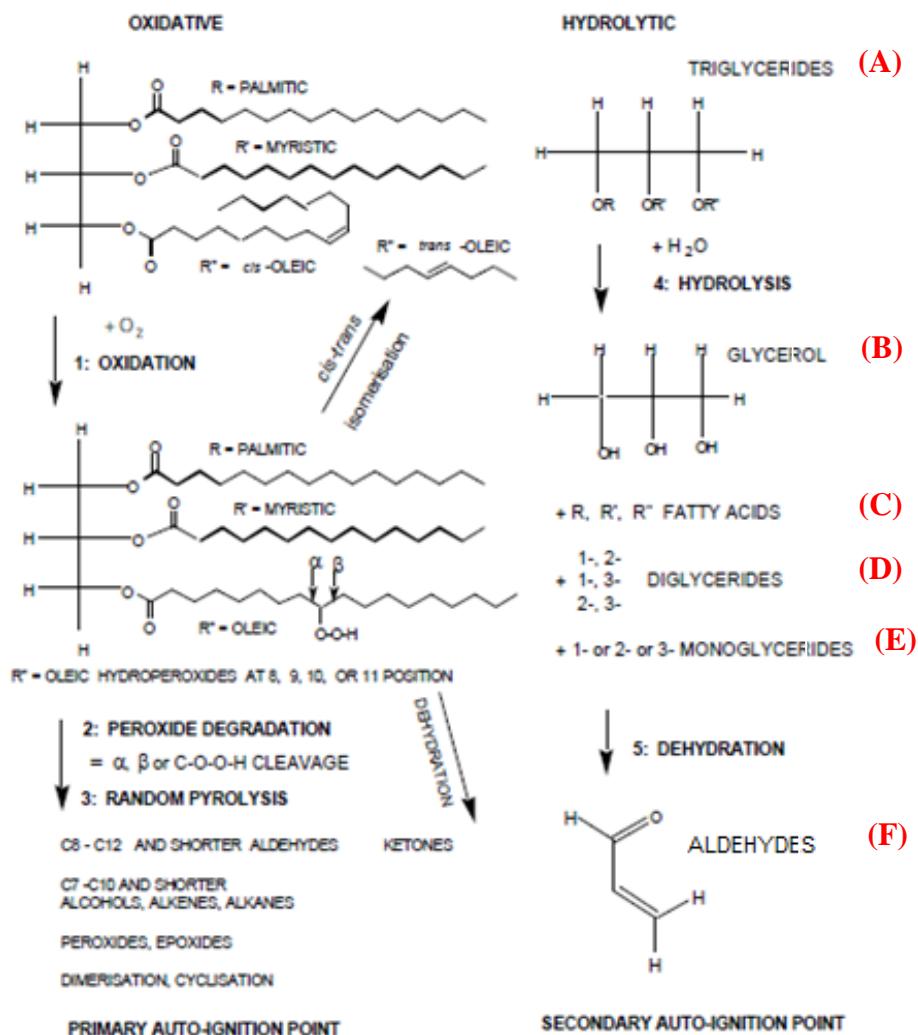


Figura 2. 20. Procesos de degradación del aceite al nebulizar agua [21]

## 2.5. PROBLEMÁTICA II. FORMACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS

### 2.5.1. Aparición de humos de cocinado

Tras la auto-ignición del aceite, el segundo problema es la formación de compuestos potencialmente tóxicos. Como se ha visto en el Apartado 2.3, el calentamiento del aceite pone en marcha una serie de procesos que dan lugar a su degradación y la consiguiente liberación de diferentes tipos de sustancias químicas, de las cuales, algunas presentan una elevada toxicidad [22, 30, 31].

El primer aspecto a considerar es la forma física en la que estas sustancias se liberan. Al principio del calentamiento aparecen compuestos volátiles (o volatilizados aislados), pero conforme se avanza en el proceso, se observa la aparición de humo.

Los humos del aceite, conocidos como Humos de cocinado (CF) o Humos de cocinado de aceite (COF), son un término ampliamente usado para describir las emisiones de humo perceptibles durante el cocinado con aceite (Figura 2. 21). No obstante, estas emisiones no son exclusivamente humos, sino una mezcla compleja, ya que técnicamente los humos se definen como partículas de tamaño  $<1\mu\text{m}$ . Al degradarse térmicamente los aceites, se forma una mezcla que contiene [32]:

- los compuestos de degradación comentados en el Apartado 2.3.
- materia particulada.
- gotas de aerosoles de aceite sin descomponer.
- vapor de agua (debido principalmente a su presencia en los alimentos, aunque el aceite contiene en torno a un 0.1% de agua) [33].



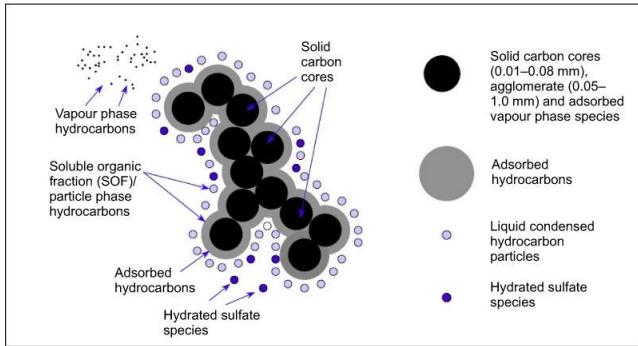
**Figura 2. 21.** Formación de Humos de cocinado

Por tanto, desde el punto de vista de la peligrosidad es importante considerar no solo aquellos que proceden de la degradación con un carácter más tóxico; en particular los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y los compuestos carbonílicos; sino también la Materia particulada (PM). A continuación se verá más en detalle cada una de estas substancias.

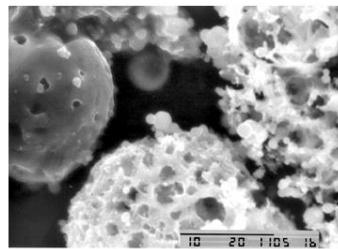
### **2.5.2. Materia particulada**

El concepto de PM hace referencia a una mezcla compleja de partículas extremadamente pequeñas, o incluso gotas de líquidos. Está formada por un cúmulo de compuestos, incluyendo ácidos (ej. nitratos, sulfatos), compuestos orgánicos, metales, sólidos y partículas de polvo (Figura 2. 22 y Figura 2. 23) [34].

Es bien sabido cómo el tamaño de partícula está directamente relacionado con su potencial toxicidad y su capacidad de causar problemas de salud. Una vez se inhalan, estas partículas pueden causar serios problemas de salud [34].



**Figura 2. 22.** Esquema ilustrativo de la composición de PM generada por combustión de carbón (fuente Sawyer & Johnson)



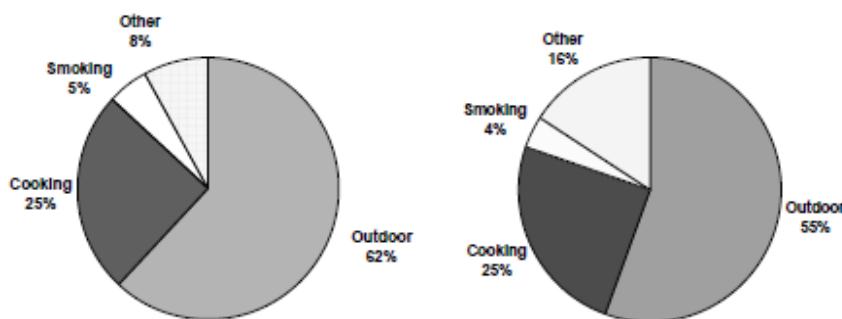
**Figura 2. 23.** SEM de PM generada por combustión de gas natural (escala 10μm) [35]

En función del tamaño de partícula se pueden distinguir diferentes tipos de PM:

- PM10: partículas con tamaño inferior a 10μm.
- PM2.5: tamaño inferior a 2.5μm.
- UFP: partículas ultra finas con tamaño inferior a 0,1μm.

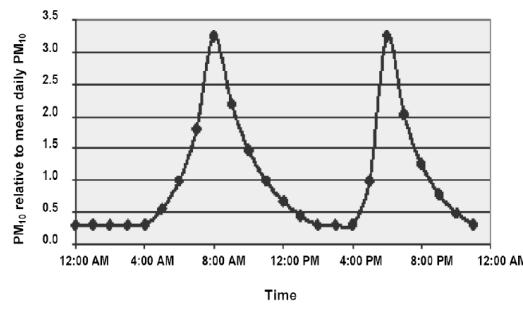
#### A) Generación de PM durante el cocinado

Determinadas actividades en el hogar, como cocinar, fumar, limpiar con aspiradoras o quemar incienso, dan lugar a la aparición de PM [22, 36]; pero de todas ellas; cocinar es la que presenta mayor contribución a la generación de PM (especialmente las cocinas de gas) (Figura 2.24).

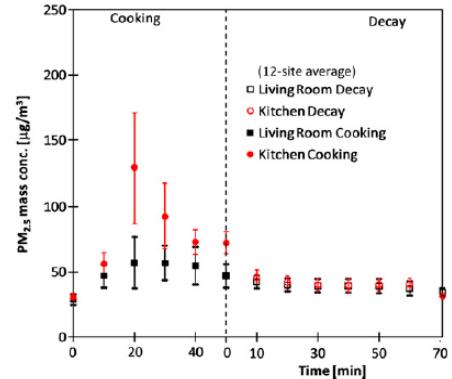


**Figura 2. 24.** Diferentes contribuciones de PM2.5 (izquierda) y PM10 (derecha) [22]

En las Figuras 2.25 y 2.26 se puede observar cómo la concentración de PM aumenta debido al proceso de cocinado, perdurando en el aire un determinando tiempo tras haber finalizado. Los estudios realizados indican que la mayor parte de la materia particulada emitida en cocinas está constituida por ácidos grasos (en torno al 80%), por lo que básicamente son gotas del propio aceite [37].



**Figura 2. 25.** Variación de PM10 observada en una vivienda a lo largo del día [22]



**Figura 2. 26.** Concentración de PM2.5 en una vivienda debido al proceso de cocinado [36]

Según diversos estudios, el calentamiento de aceite produce del orden de  $12\text{-}27\mu\text{g m}^{-3}$  PM mediante cocinas eléctricas, y  $60\text{-}120\mu\text{g m}^{-3}$  para las cocinas de gas (el combustible tiene una elevada contribución) [38]. Dichos valores superan el límite promedio máximo aceptado por la UE, de  $25\mu\text{g m}^{-3}$  [39].

#### *B) Efectos adversos para la salud*

Numerosos estudios científicos han relacionado la exposición a contaminación por PM con una gran variedad de problemas y enfermedades: problemas de corazón, enfermedades pulmonares, agravamiento de asma, o disminución de la capacidad pulmonar.

En función del tamaño de partícula, es posible que la PM se acabe depositando en las distintas estructuras celulares del ser humano. En el Anexo 2.5 y 2.6 se muestra un resumen de cómo en función del tamaño de partícula, hay determinadas zonas con una mayor sensibilidad. Existen diversos estudios que muestran cómo existe una relación entre la exposición acumulativa (frecuencia, así como su duración) a la fritura a altas temperaturas, y el incremento del riesgo de sufrir cáncer de pulmón [22].

También es sabido que de forma adicional a los efectos nocivos sobre el sistema respiratorio, la PM puede acabar en el torrente sanguíneo, lo cual supone que puedan incluso causar enfermedades cardíacas o cerebrales.

### **2.5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos**

#### *A) Generación de PAH durante el cocinado*

Como se ha comentado, el proceso de cocinado contribuye en gran medida en la generación de PAHs. De todos ellos, cabe destacar cómo los PAHs de alto peso molecular (los menos volátiles, pero más tóxicos) han sido encontrados adheridos en pequeñas partículas, como por ejemplo en UFP [40].

Existen diversos estudios en los cuales se han analizado los humos de cocinado de diferentes restaurantes, y tipos de aceites; identificado un gran número de PAH y N-PAHs (sus derivados nitrogenados) (Tabla 2. 2). corroborando su potencial efecto cancerígeno [22, 40-43].

**Tabla 2. 2.** Concentración de PAH y N-PAH ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de humos de varios aceites calentados hasta  $250\pm10^\circ\text{C}$  durante 30min. [22]

Carcinogens	Type of cooking oil		
	Lard	Soya bean	Peanut
<i>PAHs</i>			
Benzo[a]pyrene	ND	$21.1\pm0.8$	$19.6\pm0.5$
Benz[a]anthracene	$2.3\pm0.2$	$2.1\pm0.5$	$1.5\pm0.2$
Dibenz[a,h]anthracene	$2.0\pm0.3$	$2.4\pm0.4$	$1.9\pm0.1$
<i>Nitro-PAHs</i>			
1-Nitropyrene	$1.1\pm0.1$	$2.9\pm0.3$	$1.5\pm0.1$
1,3-Dinitropyrene	$0.9\pm0.1$	$3.4\pm0.2$	$0.4\pm0.1$

From Wu *et al.* (1998)

ND, not detected

**B) Efectos adversos para la salud**

Es bien conocido desde hace décadas el carácter toxicó de los PAHs. A raíz de diversos estudios llevados a cabo por el Scientific Committee on Food (SCF), la Unión Europea introdujo en 2005 una nueva legislación en cuanto a los PAH, en la cual:

- Se identificaban los 15PAHs más críticos, por sus potenciales propiedades genotóxicas y cancerígenas.
- Se reguló la concentración máxima de PAHs en función de su uso específico. A modo de ejemplo, se incluye en el Anexo 2.7 información sobre la máxima concentración permitida de PAH por tipo de alimento y diferentes países.

En la Tabla 2.3. se muestran varios ejemplos de las diferentes clasificaciones en cuanto a la toxicidad de los PAHs.

**Tabla 2. 3.** Datos relativos a efectos tóxicos de PAHs

PAHs	Carcinogenicidad	Genotoxicidad	Mutagenicidad
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	?
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Benzo [e]pireno	I	L	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Dibenz[a]antraceno	S	S	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
Dibenzopirenos	S	I	+
2-Nitronaftaleno	N	L	-
1-Nitropireno	I	S	+

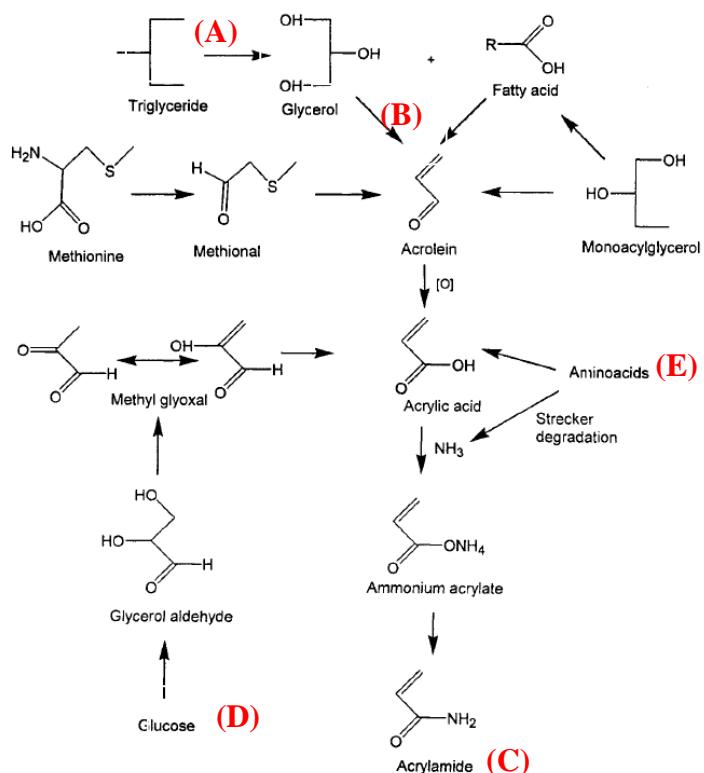
(S= suficiente; I= insuficiente; N= no carcinogénico; L= limitados.)  
Mutagenicidad (Test de Ames): + (positivo); - (negativo); ? (inconcluso).

**Carcinogénico:** propiedad de producir un cáncer. **Genotóxico:** capacidad de generar daño en el material genético. **Mutagénico:** Agente que aumenta el nivel de mutaciones por encima del normal. **Teratogénico:** agente que produce mutaciones durante la gestación del feto. **Citotóxico:** capacidad de generar daño a células

#### 2.5.4. Compuestos carbonílicos

##### A) Generación de compuestos carbonílicos durante el cocinado

Muchos estudios realizados sobre los compuestos orgánicos procedentes de la degradación del aceite, establecen la formación de grandes cantidades de aldehídos, cetonas y compuestos carbonílicos en general. La formación de estos compuestos se produce a través de la rotura de los triglicéridos (A) y la posterior deshidratación del glicerol (B) a partir de 300°C (ver Figura 2. 27). Por otro lado, también es posible que se generen mediante degradación oxidativa de los lípidos, no obstante se trata de una ruta minoritaria [44].



**Figura 2. 27.** Rutas hipotéticas de degradación del aceite y formación de compuestos carbonílicos [45]

Sin embargo, una revisión bibliográfica de los valores experimentales presentados por diferentes autores, demuestran que las rutas de descomposición no son exactamente las esperables [32, 37, 46-48]. Estas conclusiones podrían resumirse brevemente de la siguiente manera:

- 1.- El resultado global depende del tipo de alimento que se esté cocinando y de la forma de cocinarlo. En carnes se obtienen cantidades de hasta unas 10 veces superiores a cuando se cocinan vegetales.
- 2.- De los compuestos carbonílicos, los mayoritarios son aldehídos, que se producen en cantidades unas 5 veces superiores a las cetonas y los ácidos orgánicos. Por ejemplo, según resultados obtenidos por Schrauer [46, 48] por

cada Kg de vegetales cocinados se obtienen en torno a 120 mg de aldehídos, 25 mg de ácidos orgánicos y 15 mg de cetonas.

3.- Que dentro de los aldehídos se producen sobre todo saturados de cadena corta siendo el mayoritario el acetaldehído, del que se detectan concentraciones en torno a dos veces superiores a las de formaldehido, de propanal y de butanal (cuyas concentraciones son similares). Además, se producen cantidades apreciables de otros aldehídos de cadena más larga, destacando el nonenal con cantidades equivalentes a las de formaldehido. También es destacable la generación de concentraciones apreciables de aldehídos monoinsaturados, pero no de acroleína, (que apenas es detectada) sino de otros de cadena más larga (C<sub>12</sub> hasta C<sub>15</sub>).

4.- En cuanto a los ácidos orgánicos y las cetonas, predominan los de cadena larga, en particular los de 9 átomos de carbono (nonanoico y 2-nonanona).

Como muestra la Figura 2. 27, junto con la ruta convencional de descomposición de los aceites, cuando el alimento contiene cantidades altas de sacáridos y compuestos nitrogenados, también es posible la formación de acrilamida (C) debido a la combinación del glicerol con azúcares (D) y aminoácidos (E) provenientes de los alimentos (por reacción Maillard). La acrilamida también resulta de interés, debido a su potencial efecto tóxico para la salud humana [5, 49]. Algunos autores han confirmado esta ruta y han determinado cómo durante el proceso de cocinado se forman concentraciones substanciales de acrilamida (5-250mg/kg aceite) a partir de 180°C, las cuales se acaban liberando al medio ambiente. En concreto, se ha estimado cómo la emisión total de acrilamida en Hong Kong puede ascender hasta 7.7 toneladas/año, lo cual excede en gran medida las emisiones anuales permitidas para los vehículos en la ciudad (1.8toneladas/año) [50].

*B) Efectos adversos para la salud*

La IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, agencia intergubernamental que forma parte de la OMS de las Naciones Unidas) publica periódicamente informes sobre la potencialidad carcinógena de diversos tipos de compuestos, clasificándolos en 4 grupos: 1 (cancerígeno), 2A (probablemente cancerígeno), 2B (posiblemente cancerígeno), 3 (no clasificable) y 4 (probablemente no cancerígeno). La propia IARC ha publicado extensos informes sobre compuestos carbonílicos de cadena corta, en particular de formaldehido, acetaldehido y acroleína, y también de acrilamida, clasificándolos en los grupos 1, 2B, 3 y 2A, respectivamente.

Existen diferentes estudios que demuestran la forma de actuación de estos compuestos. Por ejemplo, la acroleína es un compuesto electrófilo, lo cual hace que pueda reaccionar con otros compuestos, como por ejemplo con glutatión (que es un péptido antioxidante de las células, y otros compuestos celulares). En cuanto a su posible efecto mutagénico, se ha demostrado su efecto a escala *in vitro*, pero no ha sido posible demostrarlo en humanos (mediante su exposición oral). A pesar de ello, se ha visto cómo la inhalación de humo de aceites reutilizados de forma continuada, puede llegar a producir la muerte por edemas pulmonares; lo cual fue atribuido a la inhalación de acroleína [50]. Por todo ello, la World Health Organization (WHO) ha establecido una ingesta tolerable de acroleína de 7,5mg/kg de peso y día [51]. En el caso de la acrilamida, el Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) de la Unión Europea, ha demostrado cómo la exposición de esta a humanos debe reducirse al máximo posible debido a sus propiedades neurotóxicas y potencialmente carcinógenas [49, 52].

Se han realizado estudios de toxicidad para otros compuestos carbonílicos, menos exhaustivos, pero que han permitido establecer también su peligrosidad. Uno de los más tóxicos es el trans,trans-2,4-decadienal, del que se ha demostrado que inhibe el crecimiento celular, reduce los niveles de glutatión y está inmerso en el mecanismo de fragmentación del ADN. Otros aldehídos con carácter tóxico son (en orden descendente de peligrosidad) el trans,trans-2,4-nonadienal, trans-2-decenal y trans-2-undecenal [53, 54].

## 2.6. MÉTODOS GENERALES DE CARACTERIZACIÓN DE ACEITES

### 2.6.1. Punto de humo, inflamación y auto-ignición.

Como se ha dicho, al calentar el aceite se alcanza una determinada temperatura a la cual se aprecian los volátiles en forma de humos. Si se continúa calentando, es posible que estos compuestos sufran un proceso de combustión en presencia de una llama externa. En el caso de que se siga calentando el aceite, los volátiles pueden comenzar a arder por si mismos de forma espontánea. Es por eso que se pueden identificar tres puntos característicos de los aceites, que definen estas situaciones:

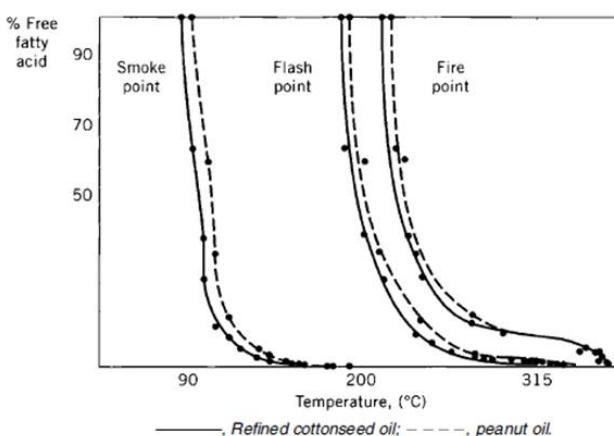
- Punto de humo (Smoke Point): es la temperatura a la cual, bajo unas determinadas condiciones, surgen volátiles del aceite que pueden ser apreciados como humos blanquecinos (el cual se puede determinar por el AOCS Method Cc 9a-48). En este momento, aunque no hay todavía riesgo de combustión, ya se han generado volátiles, por lo que ya existe un cierto riesgo por su toxicidad.

- Punto de inflamación (Flash Point): es la temperatura a la que los productos volátiles generados son capaces de producir inflamación en presencia de una fuente de llama (para determinarlo, existe el método AOCS Cc 9b-55, o dispositivos automáticos basados en el método Pensky-Martens).

Cabe destacar cómo este punto es especialmente importante para las cocinas de gas.

- Punto de auto-ignición (Fire point or auto-ignition point): temperatura a la cual los VOCs del aceite sufren inflamación de forma espontánea y, sin ser necesaria la presencia de una llama (se determina por el método ASTM E659).

En la Figura 2.28 se puede observar cómo el Punto de Humo depende principalmente del contenido de ácidos grasos libres del aceite, ya que son compuestos más volátiles que los correspondientes triglicéridos.



**Figura 2. 28.** Relación entre el contenido de ácidos grasos libres, y los puntos de humo, inflamación y auto-ignición [55]

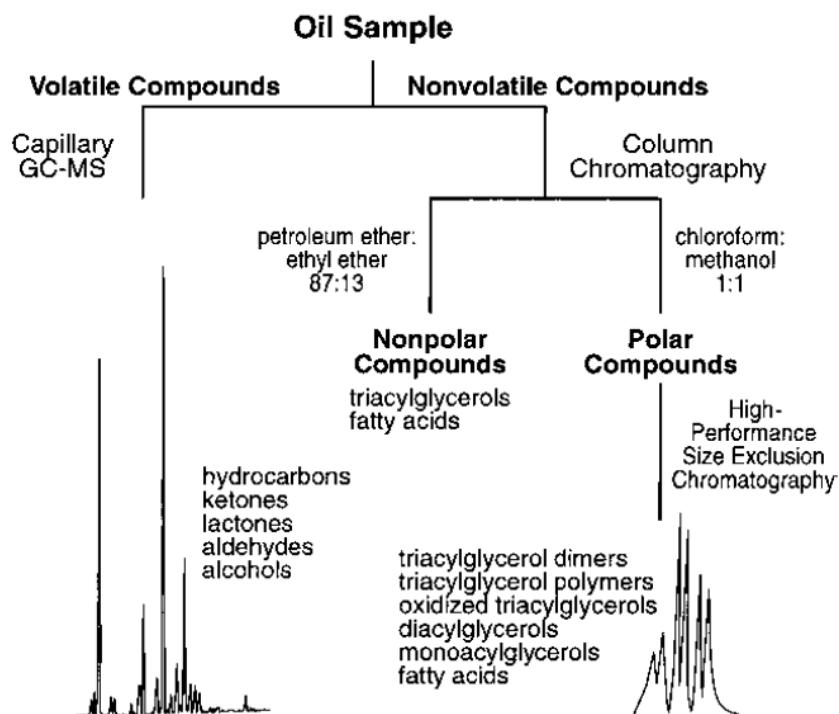
A su vez, es posible disminuir el punto de humo de los aceites al degradarse los triglicéridos por reacciones de hidrólisis, generándose ácidos grasos libres, glicerol y otros tipos de impurezas. Cuanto más se calienta un aceite, la cantidad de los ácidos grasos libres es mayor y por tanto menor su punto de humo. Esta es una de las razones por la que un aceite no debe utilizarse para freír más de una o dos veces. Otra razón es que un calentamiento prolongado del aceite hace que los ácidos grasos libres se degraden en aldehídos y otros compuestos de elevada toxicidad.

En el Anexo 2.8 se incluye información adicional sobre el punto de humo según el tipo de aceite.

### 2.6.2. Métodos de análisis de aceites y volátiles

En la Figura 2. 11 se mostró cómo evolucionaban los diferentes tipos de compuestos durante el proceso de fritura, los cuales han sido citados a lo largo de esta sección; como por ejemplo el contenido de ácidos grasos libres, compuestos polares, o la formación de compuestos volátiles.

A partir de estos parámetros, es posible desarrollar diferentes estrategias y métodos de análisis para evaluar el nivel de degradación del aceite, los cuales se encuentran esquematisados en la Figura 2. 29 y la Tabla 2.4.



**Figura 2. 29.** Estrategias para análisis de aceites

**Tabla 2. 4.** Métodos para evaluar los productos de descomposición del aceite

Nonvolatile compounds and related processes	Method ref.
Iodine value	AOCS Cd 1-25/93 ; AOAC 28.023
Fatty acid composition	AOCS Ce 1-6293
Total polar compounds	AOCS Cd 20-91
High-performance size exclusion chromatography	
Free fatty acids	AOCS Ca 5a-40/93
Dielectric constant	
Non-urea-adduct-forming esters	
Color	AOCS Td 3a-64/93
Viscosity	
Smoke point	AOCS Cc 9a-48/93
Foam height	
Volatile compounds and related processes	
Peroxide value	AOCS Cd 8-53
Conjugated dienes	AOCS Ti 1a-64
Volatile compounds	AOCS Cg 4-94
Sensory analysis of odor and flavor	

En cuanto al estudio de los volátiles formados durante la degradación, se suelen realizar dos tipos de estudios. Uno tiene como finalidad la caracterización total de los humos procedentes del cocina [10, 48, 56]; el otro es evaluar el potencial riesgo de los volátiles generados (generalmente una familia en concreto), bien para quienes manipulan directamente el proceso (generalmente cocineros de restaurantes) o bien para las personas del entorno en general (humos del restaurante o de la calle) [37, 48, 54, 56]. En ambos casos, el paso final de la metodología es el análisis por CG-MS de una alicuota obtenida en el paso final del tratamiento de muestra. Las diferencias más importantes entre ambas situaciones radican en los procedimientos de toma de muestra.

Para evaluar el riesgo potencial, se suelen utilizar muestreadores portátiles que son transportados por las personas cuya exposición se quiere controlar. Estos dispositivos contienen una pequeña bomba para la circulación del aire ambiental y un adsorbente adecuado. El adsorbente (por ejemplo, XAD-2®) se trata posteriormente con un eluyente, como diclorometano o

mezclas diclorometano/metanol, antes de la inyección cromatográfica; también es frecuente utilizar adsorbentes adecuados para aplicar desorción térmica directa en el cromatografo (Tenax®).

Por el contrario, en los estudios de caracterización de humos es necesario hacer una segregación previa de la materia particulada de los volátiles entre los distintos tipos de fracciones: PM10, PM2,5 y UFP. Para ello se utilizan muestreadores ciclónicos, preparados para el tipo de partícula a analizar; el gas residual se trata posteriormente de forma similar al caso anterior.

Además de estos métodos, es posible utilizar diversas estrategias basadas en técnicas espectroscópicas. De hecho, hoy en día existen muchos estudios (de los cuales se hablará más adelante) en los cuales la calidad de los aceites se evalúa mediante espectroscopia UV-Vis y por IR.

Estos métodos de análisis permiten obtener resultados cuantitativos y fiables, por lo que se pueden considerar como estrategias alternativas a los métodos oficiales de análisis; permitiendo no sólo obtener una gran cantidad de información de una manera rápida y fácil, sino que además abre la posibilidad de desarrollar sensores para monitorizar diversos parámetros.

No obstante, estos métodos de análisis son llevados a cabo generalmente mediante el análisis de la fase líquida, lo cual hace que la complejidad del diseño sensor aumente notablemente; por esa razón en esta Tesis nos centraremos en el análisis de los aceites a través de los volátiles generados durante su degradación.

## 2.7. REFERENCIAS

1. *Endocannabinoid signal in the gut controls dietary fat intake.* N.V. Di Patrizio, G. Astarita, G. Schwartz, X. Li, D. Piomelli, *PNAS* 2011.
2. *Food fats and oils.* Ninth Edition. Institute of Shortening and Edible Oils. Washington.
3. Casimir C. Akoh, D.B.M., *Food Lipids. Chemistry, nutrition, and Biotechnology.* Second ed. 2002: Marcel Dekker.
4. Saguy, I.S. and D. Dana, *Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects.* Journal of Food Engineering, 2003. **56**(2-3): p. 143-152.
5. Choe, E. and D.B. Min, *Chemistry of deep-fat frying oils.* Journal of Food Science, 2007. **72**(5): p. R77-R86.
6. H. Wessels. *Determination of polar compounds in frying fats.* Pure Appl. Chem. 55: 1381 (1983).
7. J. Pokorny. *Flavor chemistry of deep fat frying in oil.* In: *Flavor Chemistry of Lipid Foods* (D. B. Min and T. H. Smouse, eds.). American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1989, p. 113–115.
8. *Food Lipids*” 2<sup>a</sup>Ed. Marcel Dekker. 2002. Capítulo 7 “*Chemistry of Frying Oils*” por K. Warner.
9. List, G.A.; and D.R. Erickson. In *Bailey' Industrial Oil and Fat Products*, 4th ed.; T.H. Applewhite, Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985; Vol. 3, pp. 275-277
10. “*Volatile Odor and Flavor Components Formed in Deep Frying*” por Edward G. Perkins y “*Isomeric and Cyclic Fatty Acids as a Result of Frying*” por J.L. Sebedio y P. Juaneda en “*Deep Frying Chemistry, Nutrition, and Practical Applications, 2 Ed*” M.D. Erickson, Ed. AOCS Press, Urbana (illinois), 2007, Capítulos 4 y 5.

11. *Chen, Y.C. and B.H. Chen, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fumes from fried chicken legs. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003. 51(14): p. 4162-4167. .*
12. *Shuguang, L., P. Dinhua, and G.X. Wang, Analysis of polycyclic aromatic-hydrocarbons in cooking oil fumes. Archives of Environmental Health, 1994. 49(2): p. 119-122. .*
13. *Chiang, T.A., P.F. Wu, L.F. Wang, H. Lee, C.H. Lee, and Y.C. Ko, Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of fumes from heated cooking oils produced in Taiwan. Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1997. 381(2): p. 157-161. .*
14. *Chiang, T.A., P.F. Wu, L.S. Ying, L.F. Wang, and Y.C. Ko, Mutagenicity and aromatic amine content of fumes from heated cooking oils produced in Taiwan. Food and Chemical Toxicology, 1999. 37(2-3): p. 125-134. .*
15. *Liu, L.-b., et al., Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. Journal of Environmental Sciences, 2007. 19(1): p. 1-11.*
16. *Wenzl, T., et al., Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006. 25(7): p. 716-725.*
17. *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways H. Richter, J.B. Howard Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000) 565–608.*
18. *E. G. Perkins. Lipid oxidation of deep fat frying. In: Food Lipids and Health (R. E. McDonald and D. B. Min, eds.). Dekker, New York, 1996, p. 139.*

19. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Sixth Edition 2006. Fereidoon Shahidi. John Wiley & Sons, Inc. Publication.*
20. *Wijayasinghe, M.S. and T.B. Makey, Cooking oil: A home fire hazard in Alberta, Canada. Fire Technology, 1997. 33(2): p. 140-166.*
21. *J. M. Kanabus-Kaminska, Z.L., Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to investigate the degradation of cooking oils during fire suppression. Fire Risk Management Program. National Research Council of Canada, 2001.*
22. *Household Use of Solid Fuels and High-temperature Frying. VOLUME 95. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. WORLD HEALTH ORGANIZATION INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. 2010.*
23. *Buda-Ortins, Auto-Ignition of Cooking Oils. University of Maryland. Department of Fire Protection Engineering. 2010.*
24. *Ahrens, M., Home Structure Fires. National Fire Protection Association. September 2015.*
25. *Ahrens, M., Home Fires Involving Cooking Equipment. National Fire Protection Association. November 2015.*
26. *Bosch cooking sensor.*  
<https://www.youtube.com/watch?v=FITwn3dyzBI>.
27. *Safe-T-element.*  
<https://www.pioneeringtech.com/store/commercial/safe-t-element/>.
28. *FireStop Automatic Fire Suppression System.*  
<https://www.youtube.com/watch?v=NmtoIgdmPmc>.
29. *Liu, Z.K., A.K., Extinguishment of cooking oil fires by water mist fire suppression systems. Fire Risk Management Program. National Research Council of Canada, 2004.*

30. Saguy, I.S. and D. Dana, *Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects*. *Journal of Food Engineering*, 2003. 56(2-3): p. 143-152.
31. Jun Gao, e.a., *Determination of Size-Dependent Source Emission Rate of Cooking-Generated Aerosol Particles at the Oil-Heating Stage in an Experimental Kitchen*. *Aerosol and Air Quality Research*. **13**: 488-496, 2013.
32. *Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review*, *Atmospheric Environment* 71 (2013) 260-294, K. L. Abdullahi, J. M. Delgado-Saborit, R.M. Harrison.
33. *Assessment of the water content in extra virgin olive oils by Time Domain Reflectometry (TDR) and Partial Least Squares (PLS) regression methods* *Journal of Food Engineering* Volume 111, Issue 1, July 2012, Pages 66–72 Luigi Ragni, Annachiara Berardinelli , Chiara Cevoli, Enrico Valli.
34. US Environmental Protection Agency.  
<https://www3.epa.gov/pm/health.html>.
35. Bertran, A., *Study of the particulate matter emitted from residual oil combustion and natural gas reburning*. *J. Braz. Chem. Soc.* vol.15 no.4 São Paulo July/Aug. 2004.
36. Wan, M.P., et al., *Ultrafine particles, and PM(2.5) generated from cooking in homes*. *Atmospheric Environment*, 2011. **45**(34): p. 6141-6148.
37. *Exposure to Mutagenic Aldehydes and Particulate Matter During Panfrying of Beefsteak with Margarine, Rapeseed Oil, Olive Oil or Soybean Oil* ANN KRISTIN SJAASTAD and KRISTIN SVENDSEN2 *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 52, No. 8, pp. 739–745, 2008.

- 
38. *Buonanno, G., Johnson, G., Morawska, L., Stabile, L., 2011. Volatility characterization of cooking-generated aerosol particles. Aerosol Science and Technology 45, 1069e1077.*
  39. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> (2015).
  40. Gao, J., et al., *Indoor emission, dispersion and exposure of total particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons during cooking. Atmospheric Environment, 2015. 120: p. 191-199.*
  41. Wu, P.-F., et al., *Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon contents of fumes from heated cooking oils and prevention of mutagenicity by catechin. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1998. 403(1-2): p. 29-34.*
  42. Moret, S. and L.S. Conte, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. Journal of Chromatography A, 2000. 882(1-2): p. 245-253.*
  43. Lee, T., *Cooking Oil Fumes and Lung Cancer: A Review of the Literature in the Context of the U.S. Population. J Immigrant Minority Health (2013).*
  44. Stevens, J.F., *Acrolein: Sources, metabolism, and biomolecular interactions relevant to human health and disease. Mol Nutr Food Res. 2008 Jan; 52(1): 7-25.*
  45. Friedman, M., *Chemistry and Safety of Acrylamide in Food. American Chemical Society Meeting in Anaheim, California, March 28-April 1, 2004.*
  46. *Measurements of emissions from air pollution sources 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. JM Schauer, MJ Kleeman, GR Cass, BRT Simonetti, Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 1566-1577*

47. *Measurements of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking* LY He, M Hu, , XF Huang, BD Yu, YH Zhang, DQ Liu, *Atm. Environ.* 2004, 38, 6557-6564.
48. *Measurements of emissions from air pollution sources 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils.* JM Schauer, MJ Kleeman, GR Cass, BRT Simonetti, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 567-575.
49. Zhang, Y. and Y.R. Ren, *New Research Developments on Acrylamide: Analytical Chemistry, Formation Mechanism, and Mitigation Recipes.* Chemical Reviews, 2009. **109**(9): p. 4375-4397.
50. Bein, K. and G.D. Leikauf, *Acrolein - a pulmonary hazard.* Molecular Nutrition & Food Research, 2011. **55**(9): p. 1342-1360.
51. Abraham, K., et al., *Toxicology and risk assessment of acrolein in food.* Molecular Nutrition & Food Research, 2011. **55**(9): p. 1277-1290.
52. Andres-Bello, A., P. Garcia-Segovia, and J. Martinez-Monzo, *Vacuum Frying: An Alternative to Obtain High-Quality Dried Products.* Food Engineering Reviews, 2011. **3**(2): p. 63-78.
53. Dung CH, Wu SC, Yen GC. (2006) *Genotoxicity and oxidative stress of the mutagenic compounds formed in fumes of heated soybean oil, sunflower oil and lard.* *Toxicol in Vitro*; 20: 439–47.
54. *Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Mutagenic Aldehydes, and Particulate Matter in Norwegian a` la Carte Restaurants* AK SJAASTAD\* and K SVENDSEN *Ann. Occup. Hyg.*, 59, pp. 1-7, 2009.
55. *HANDBOOK OF FOOD SCIENCE, TECHNOLOGY, AND ENGINEERING. Volume 1.* Y.H. Hui. Taylor & Francis. 2006

56. *Chemical composition of fine particle organic matter emitted from  
chinese cook. ANN YUNLIANG ZHAO,† MIN HU,\* SJAAK SLANINA,  
AND YUANHANG ZHANG Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 99-105*



**BLOQUE A.**

**DESARROLLO DE**

**MÉTODOS PARA EL**

**ESTUDIO DE ACEITES**

**EN FASE GAS**



# CAPÍTULO 3.

# CARACTERIZACIÓN

# DE LAS MUESTRAS

# OBJETO DE ESTUDIO



## **CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO**

<b>3.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>70</b>
<b>3.2.1. Reactivos y disoluciones .....</b>	<b>70</b>
A) Muestras .....	70
B) Gases .....	71
<b>3.2.2. Instrumentación .....</b>	<b>71</b>
<b>3.3. CARACTERIZACIÓN VISUAL DEL PUNTO DE HUMO .....</b>	<b>71</b>
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA: MEDIDA DEL PHQ.....</b>	<b>73</b>
<b>3.5. MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL PHQ: UTILIZACIÓN DE GC-FID MODIFICADO.....</b>	<b>75</b>
3.5.1. Descripción del sistema .....	75
3.5.2. Blanco .....	78
3.5.3. Muestra de Aceite: Reproducibilidad .....	79
3.5.4. Cantidad de muestra .....	82
3.5.5. Distintas rampas de calentamiento .....	84
3.5.6. Validación con TG.....	86
3.5.7. Comparación del PHQ y PHV .....	87
<b>3.6. CARACTERIZACIÓN POR GC-MS .....</b>	<b>90</b>
<b>3.7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>96</b>
<b>3.8. REFERENCIAS.....</b>	<b>98</b>



### 3.1. INTRODUCCIÓN

Previamente a realizar la caracterización espectroscópica de los VOCs<sup>1</sup> generados durante la degradación del aceite, es importante caracterizar la muestra de aceite a usar desde el punto de vista del objetivo de la Tesis, es decir, el Punto de Humo Visual, el Punto de Humo Químico (cuando empieza a degradarse la muestra) y la composición de los productos de degradación. Los métodos o técnicas que fueron utilizados con las muestras objeto de estudio, y que se mostrarán a lo largo de este capítulo son:

- Caracterización del Punto de Humo Visual (PHV). Este estudio permitirá además seleccionar la muestra de aceite con la que realizar los posteriores estudios.

- Caracterización por Termogravimetría (TG). Esta técnica, informa sobre la pérdida de peso del aceite durante el calentamiento y, por tanto, del inicio de su descomposición. Será un indicativo de lo que se ha denominado Punto de Humo Químico (PHQ) del aceite.

- Caracterización mediante un nuevo sistema de análisis térmico mediante un Cromatógrafo de Gases – FID (GC-FID) modificado para adquirir la señal total. Este procedimiento, desarrollado y puesto a punto en esta Tesis, se propone como alternativa para obtener el PHQ del aceite.

- Caracterización mediante GC-MS. Permite conocer la naturaleza de los volátiles que se forman y, por tanto, evaluar en parte la toxicidad de los productos de la degradación del aceite.

---

<sup>1</sup> La denominación VOCs se aplica para designar a los compuestos orgánicos volátiles que existen en el aire en condiciones ambientales. Por comodidad, en esta Tesis se utilizará esta nomenclatura para designar los compuestos volátiles generados durante la degradación del aceite.

### 3.2. EXPERIMENTAL

A continuación se muestran los materiales e instrumentación utilizados. En cuanto al resto de dispositivos, se irán describiendo para una mayor claridad expositiva a lo largo de cada capítulo.

#### 3.2.1. Reactivos y disoluciones

##### A) Muestras

A la hora de seleccionar las muestras objeto de estudio, se optó por diversos tipos de aceites que fueran lo suficientemente representativos del tipo de cocinado en España (o resto de Europa); y a su vez que poseyeran una composición suficientemente diferente entre sí como para poder estudiar las posibles variaciones en la generación de VOCs.

Teniendo en cuenta estos criterios, se seleccionaron diversas muestras y marcas comerciales. La Tabla 3.1 muestra los aceites inicialmente seleccionados, así como su composición típica en ácidos grasos.

**Tabla 3.1** Muestras de aceite seleccionadas y composición típica (%) en ácidos grasos

		Girasol refinado alto oleico	Girasol refinado	Oliva extra /refinado	Oliva virgen extra	Mantequilla
Saturados	Miristico					11
	Palmítico	4	7	13	13	27
	Esteárico	5	5	3	1	12
	Otros	1		1	1	13
Insaturados	Oleico	79	19	71	75	29
	Linoleico	11	68	10	9	2
	Linolenico		1	1	1	1
	Otros			1		5
Marca comercial seleccionada		Titán	SuperBasic	SuperBasic	Sierra Segura	Asturiana

*B) Gases*

- Aire ALPHAGAZ 1 AIR. Air liquide (O<sub>2</sub> 20±1%, resto N<sub>2</sub>).
- Nitrógeno ALPHAGAZ 1 N<sub>2</sub>. Air liquide.

**3.2.2. Instrumentación**

- Equipo de termogravimetría TA instruments SDT 2960.
- Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer 3920B modificado.
- Balanza analítica de precisión A&D-GR-202.
- Microjeringa SGE 100μL.

**3.3. CARACTERIZACIÓN VISUAL DEL PUNTO DE HUMO**

El primer estudio que se realizó fue la determinación experimental del PHV, que tal y como se ha descrito anteriormente, es el momento en el que se aprecia los primeros humos al calentar el aceite. En la Figura 3.1 se muestra el montaje que se utilizó para caracterizar el punto de humo visual. Dicho montaje consta de una placa calefactora y un termopar para registrar la temperatura del aceite.



**Figura 3.1** Montaje para la determinación del punto de humo visual. 200g de muestra de aceite

Con el fin de obtener unos resultados representativos de lo que ocurre en una situación real, se contó con la colaboración de 6 panelistas diferentes para determinar el PHV de cada muestra de aceite por duplicado.

A continuación en la Tabla 3.2. se muestran las diferentes muestras analizadas, así como el PHV promedio de los análisis que se realizaron.

**Tabla 3. 2.** Punto de humo visual de las muestras analizadas

Muestra	PHV promedio (°C)
Aceite de girasol refinado alto oleico	220
Aceite de girasol refinado alto oleico, degradación media (tras 2 horas de degradación)	190
Aceite de girasol refinado alto oleico, degradación elevada (tras 4 horas de degradación)	170
Aceite de girasol refinado	220
Aceite de oliva extra/refinado	190
Aceite de oliva virgen extra	190
Mantequilla	110

Además de los aceites seleccionados, se degradó una muestra de aceite de forma intencionada, ya que como se ha comentado anteriormente, al descomponer los triglicéridos (y aumentar la proporción de ácidos grasos libres) disminuye el PHV.

Para ello, se tomó la muestra de aceite de girasol alto oleico con PHV 220°C y se calentó a 260°C durante 2 y 4 horas, lo que produjo la disminución de su PHV hasta 190 y 170°C respectivamente.

Una vez se determinó el PHV de las muestras, se continuó con su caracterización mediante otras técnicas. Como se verá posteriormente, el trabajo que se realizó es lo suficientemente complejo para no poder ser llevado en paralelo con todas las muestras de aceite ensayadas. De las muestras caracterizadas se seleccionó, por su alta temperatura de PHV, y por ser el más utilizado en los procesos de fritura, el aceite de girasol refinado alto oleico. Este aceite será el que se utilice para el resto de los apartados.

### **3.4. CARACTERIZACIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA: MEDIDA DEL PHQ**

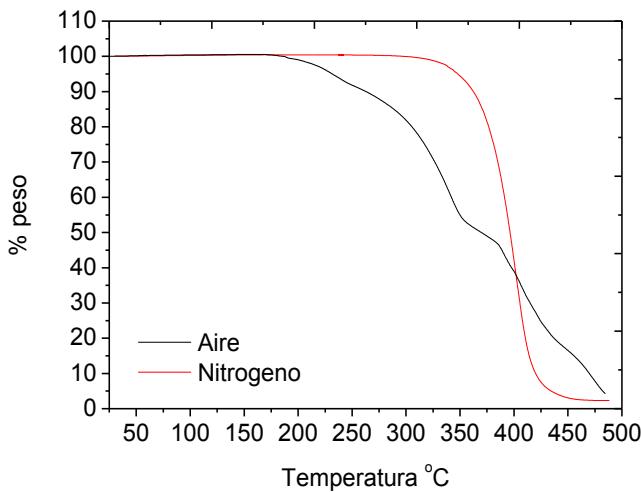
La TG es una de las más técnicas más ampliamente aceptadas para el análisis de aceites. Varios autores han estudiado las propiedades físicas y químicas de los aceites relacionados con sus procesos de oxidación a través de esta técnica [1-6].

La TG es una de las mejores opciones para el control de calidad en el sector industrial agroalimentario, ya que permite determinar la estabilidad oxidativa de aceites y grasas [6]. Este parámetro es de gran importancia ya que la oxidación de los lípidos instaurados es uno de los mayores responsables en la generación de malos olores, la reducción del valor nutritivo, la presencia de tóxicos potenciales y pérdida de calidad de estos productos [7].

Por todo ello, se seleccionó la técnica de TG por ser una buena referencia de cara a evaluar la degradación oxidativa de los aceites, estimar el PHQ y de esta forma poder lograr una mejor interpretación de los resultados.

Se analizó por TG la muestra de aceite en dos atmósferas diferentes, aire o nitrógeno, con el fin de estudiar los distintos fenómenos que se producen. Dichos análisis se realizaron con un equipo de termogravimetría TA Instruments SDT 2960, mediante las condiciones optimizadas para este tipo de muestras.

En la Figura 3.2 se muestran los termogramas obtenidos para una muestra de aceite de girasol alto oleico para los dos tipos de atmósferas. Si se observan las señales obtenidas, se pueden apreciar las diferentes etapas que se describen en la literatura [1-6, 8, 9]:



**Figura 3.2** TG para 5mg de aceite girasol alto oleico. Rampa  $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , gas portador  $150\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . A) aire, B) nitrógeno

#### - Atmósfera de nitrógeno

Se observa cómo no hay una pérdida de masa hasta  $300^{\circ}\text{C}$  momento en el cual se produce un proceso simple (un único salto de elevada variación de masa). Este tipo de curva pone de manifiesto que, más que una degradación, se está observando la ebullición de la muestra, ya que se produce la pérdida de masa en su totalidad y en una única etapa [8]. Además, el termograma parece ser consistente con la temperatura de ebullición del ácido oleico (mayoritario de este aceite) que es de  $360^{\circ}\text{C}$ .

#### - Atmósfera de aire

En atmósfera de aire se aprecia cómo hasta  $165^{\circ}\text{C}$  no hay una pérdida de masa. A partir de ésta, se produce el decaimiento de la masa en multietapas debido a la descomposición de los TGC, la volatilización de los productos generados (resumidos en la Tabla 2.1) conjuntamente con la volatilización del lípido mayoritario, e incluso los posibles residuos carbonáceos que pudieran

permanecer a elevadas temperaturas [1-5]. El descenso de masa se produce a menor “velocidad” para temperaturas por debajo de unos 300-320°C.

A partir de 320°C, el descenso es más pronunciado, y diferente de lo observado en el caso de usar atmósfera de N<sub>2</sub>. Esto indica que no se está produciendo solo la ebullición (si es que se produce), sino otras reacciones de descomposición del triglicérido (o compuestos similares debido a su descomposición previa) debido a la presencia de O<sub>2</sub>. Por lo tanto, la temperatura de 165° se puede considerar como el PHQ de la muestra, por ser el momento en el cual la muestra comienza a degradarse.

Por lo tanto, si se comparan los dos registros se aprecia cómo en presencia de nitrógeno se previene la degradación de la muestra de aceite tal como se ha descrito anteriormente en la Figura 2.11.

### **3.5. MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL PHQ: UTILIZACIÓN DE GC-FID MODIFICADO**

#### **3.5.1. Descripción del sistema**

Tomando como referencia la técnica de TG, la cual permite estudiar la degradación de muestras a través de su pérdida de masa, se pensó en desarrollar un método que diera la misma información que el TG pero que permitiera estudiarlo a través de los volátiles generados [10]. Para ello se planteó la posibilidad de hacerlo usando el horno de un CG como sistema de calentamiento y, el detector FID, ya que permite obtener una señal total de los volátiles generados; y de esta forma en teoría se podría lograr detectar el PHQ.

Tras pensar diferentes diseños de posibles prototipos, se realizó un montaje formado por los siguientes componentes (Figura 3.3 y Figura 3.4).

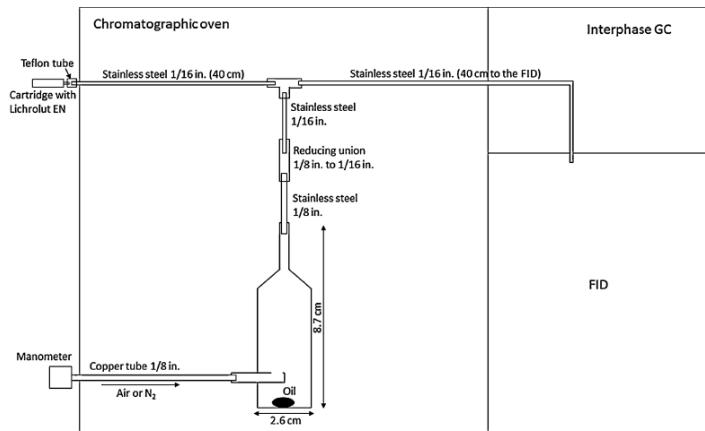


Fig. 1. Schematic representation of chromatograph oven with FID or trapping by SPE.

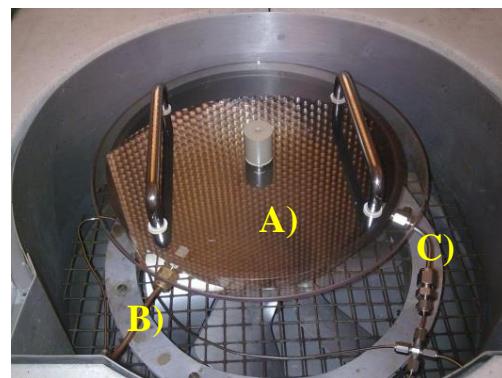
**Figura 3.3** Diseño esquemático del prototipo GC-FID



**Figura 3.4** Vista exterior del prototipo GC-FID

Como punto de partida, se utilizó un Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer 3920B (al cual se le retiró la columna) para utilizar el horno, ya que permite calentar una muestra de una forma rápida, con buena precisión y reproducibilidad. En concreto, este equipo permite calentar desde 25 a 390°C con rampas de 4, 8 y 16°C min<sup>-1</sup>.

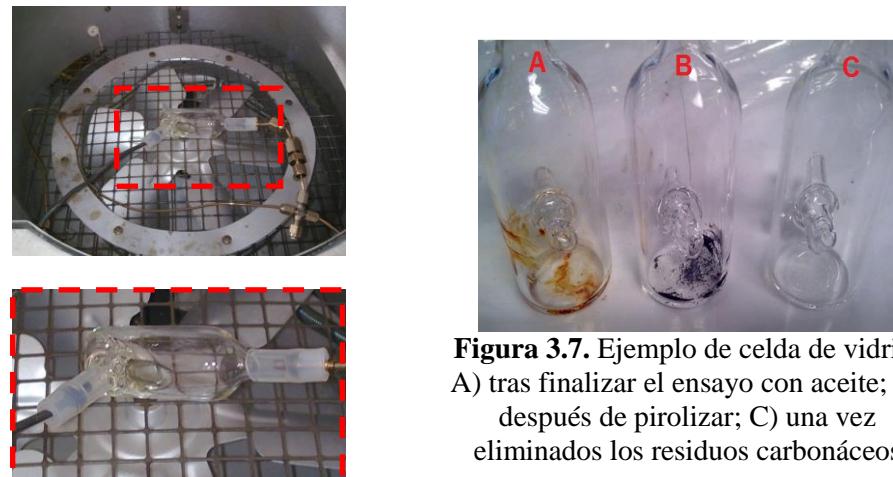
Como celda de muestra, inicialmente se utilizó una sartén (Figura 3.5) con el fin de trabajar con unas condiciones próximas a un proceso de cocinado; no obstante, se decidió substituirla debido a que tras realizar varios ensayos, se observó una acumulación de señal sobre el sistema muy elevada.



**Figura 3.5** Vista interior del prototipo GC-FID con una sartén modificada. A) Sartén con tapa cerámica, B) entrada y C) salida de 1/8" del gas portador

Tras valorar todas las posibles opciones, se decidió substituirla por una celda de vidrio hecha a medida (Figura 3.6) por las siguientes ventajas:

- Permite trabajar con menor cantidad de muestra y por tanto reducir la señal de fondo producida por la suciedad acumulada.
- Es posible limpiarla fácilmente mediante pirolisis a 600°C en una mufla (Figura 3.7).



**Figura 3.6.** Vista interior del prototipo GC-FID con una celda de vidrio

**Figura 3.7.** Ejemplo de celda de vidrio. A) tras finalizar el ensayo con aceite; B) después de pirolizar; C) una vez eliminados los residuos carbonáceos

Para arrastrar los VOCs generados hasta el FID, se incorporaron unas conducciones de gases de acero inoxidable tal como se describe en la Figura 3.3. Como se ve, al llegar a la bifurcación, es posible dividir el flujo en dos; uno para analizarlo mediante un detector FID, y el otro para simultáneamente acoplar un cartucho con una resina específica, y así realizar una toma de muestra para posteriormente analizarla por GC-MS.

Con el fin de trabajar con el sistema totalmente cerrado se incluyeron unas gomas de silicona con resistencia a alta temperatura (hasta 316°C [11]), logrando un buen ajuste entre la celda y las conducciones de gases.

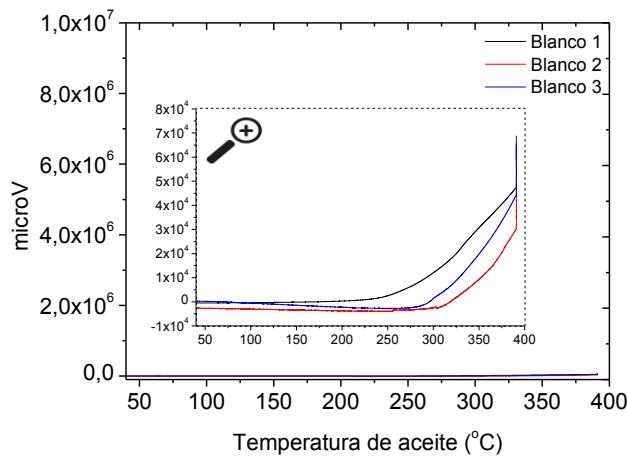
En el Anexo 3.1. se incluyen los distintos ensayos que se realizaron hasta conseguir la optimización del sistema.

Tras diseñar el prototipo GC-FID, se procedió a estudiar en detalle el nuevo sistema, a caracterizar su funcionamiento y a compararlo con la técnica de TG.

### **3.5.2. Blanco**

En la Figura 3. 6 se muestran las señales del blanco para tres réplicas. Se puede apreciar cómo surge una pequeña señal de fondo, la cual puede ser atribuida a los posibles restos de suciedad que queden por las conducciones, o incluso a una posible degradación de las gomas de silicona utilizadas para sellar el sistema (a pesar de ser específicas para altas temperaturas).

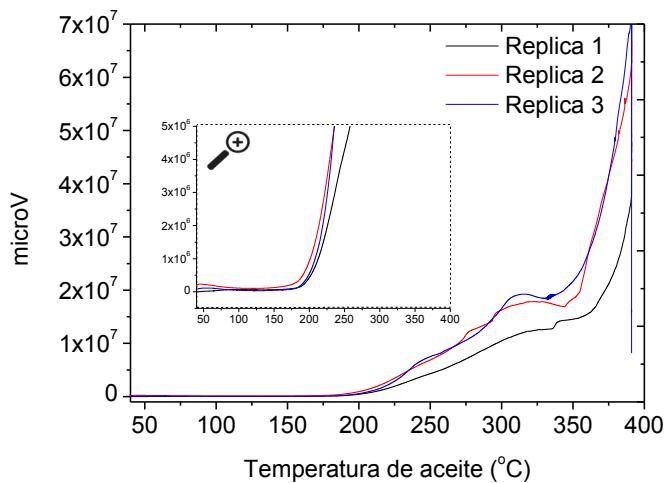
El valor medio de área de los tres resultados obtenidos es de  $2,16 \times 10^6$  y la  $s=9,25 \times 10^5$ .



**Figura 3. 6** Señal FID de blanco del sistema. Rampa  $16\text{C}\text{ min}^{-1}$ , Gas portador Aire  $150\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , Rango 100, Atenuación x8

### 3.5.3. Muestra de Aceite: Reproducibilidad

Con el fin de evaluar si la señal de fondo era significativa, se decidió analizar una muestra de aceite. A su vez, se realizaron tres réplicas para evaluar la reproducibilidad del método. En la Figura 3. 7 se muestran los registros FID que se obtuvieron.



**Figura 3. 7** Señal FID de  $50\mu\text{l}$  aceite girasol alto oleico. Rampa  $16\text{C}\text{ min}^{-1}$ , Gas portador Aire  $150\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ , FID, Rango 100, Atenuación x8

Se puede observar cómo se obtienen unos perfiles de desprendimiento de VOCs característicos. Si se analizan estas señales en detalle y se toma como referencia los anteriores estudios realizados por TG (Figura 3.2), se pueden identificar varias etapas:

**1<sup>a</sup> etapa. <165°C**

Al igual que sucedía antes, hasta aproximadamente 165°C no se aprecia ningún aumento de la señal. Es posible que se formen algunos productos de oxidación primarios (hidroperóxidos), pero probablemente estos no puedan ser detectados debido a su elevada reactividad y corto tiempo de vida, o degradación por temperatura.

**2<sup>a</sup> etapa. 165-340°C**

Es esta etapa se aprecia un aumento de la señal FID debido a la degradación de la muestra tal como sucedía en TG. En concreto, se cree que estas señales corresponderían con los compuestos volátiles descritos en la Tabla 2.1. A grandes rasgos, asumiendo que el momento en el que empieza a observarse un aumento de señal corresponde con el inicio de la descomposición, se desprende que el PHQ del aceite según esta técnica se podría situar en torno a una temperatura similar a la observada para la TG.

**3<sup>a</sup> etapa. >340°C**

Finalmente se observa una última etapa con un aumento muy pronunciado de la señal FID, la cual se puede atribuir al proceso de ebullición del aceite, junto con la aparición de nuevos productos de descomposición, al igual que ocurría en TG.

La respuesta que se obtiene con el FID no es exactamente proporcional a la masa de compuesto que está siendo detectado y, por tanto, a la pérdida de masa que se ha producido en el aceite (señal del TG). Sin embargo, dado que

en este caso los compuestos son de naturaleza orgánica, sí que hay una cierta vinculación y, por tanto, las señales del FID y del TG son comparables. Se ve, además que globalmente, ambos sistemas responden de forma parecida ya que las “velocidades” de pérdida de masa en los dos tramos considerados son comparables en ambos.

#### Redefinición del Punto de Humo Químico (PHQ)

Con el fin de calcular el PHQ de una forma no subjetiva (hasta el momento se calculaba manualmente), y dotarle de un determinado carácter analítico que permita un mejor diseño de los sensores de gases (a través de un determinado criterio, o señal umbral); se optó por definirlo como el momento en el cual los volátiles generados por la degradación del aceite muestren una señal igual a 10 veces la desviación estándar (s) respecto la señal del blanco.

En el caso de que no fuera posible determinado (por ejemplo, debido a señales anómalas o registros con elevado ruido), se obtendrá el PHQ de forma manual con el objetivo de reducir contribuciones inadecuadas.

En cuanto a la reproducibilidad de este método, se obtuvo una Desviación Estándar Relativa (DER) ~ 2% a partir de las áreas de los registros obtenidos, lo cual fue bastante aceptable. Por otro lado, la detección del PHQ fue también muy reproducible.

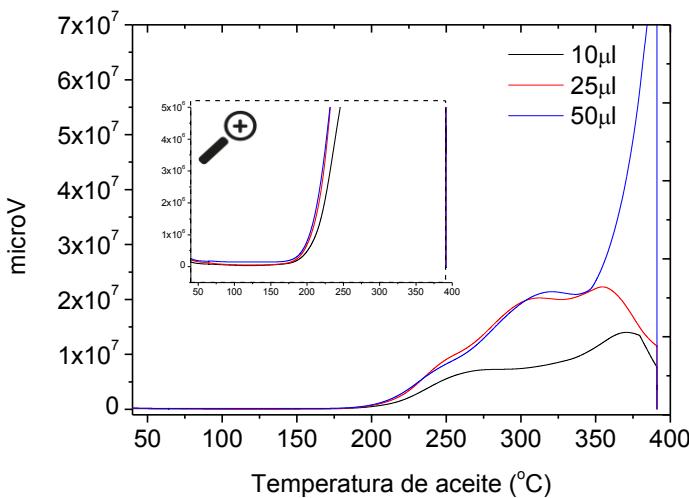
**Tabla 3.3** Evaluación de la reproducibilidad para varias réplicas

Muestra	Área	PHQ (°C)
Réplica 1	3,14E+09	200
Réplica 2	3,20E+09	210
Réplica 3	3,27E+09	213
DER	<b>2,1%</b>	<b>4,8%</b>

### 3.5.4. Cantidad de muestra

Una vez evaluada la reproducibilidad del método e interpretados los perfiles de las señales FID, se decidió estudiar el efecto de la cantidad de muestra tanto en el perfil de la señal como en el PHQ.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos para diferentes cantidades de muestra.



**Figura 3.8** Señal FID de aceite girasol alto oleico. Rampa  $16 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ , Gas portador Aire  $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , Rango 100, Atenuación x8. A)  $10 \mu\text{l}$ , B)  $25 \mu\text{l}$ , C)  $50 \mu\text{l}$

Al observar los registros obtenidos, se pueden obtener varias conclusiones:

- En la 2<sup>a</sup> etapa (160-340°C), se observa una menor señal para 10μl, mientras que para el caso de 25 y 50μl no existen apenas diferencias.
- En la 3<sup>a</sup> etapa ( $>340^\circ\text{C}$ ) existen claras diferencias de señal. Para 10 y 25μl de muestra apenas se observa señal. Esto puede ser debido a que tras la descomposición de los triglicéridos en etapas previas, no quede muestra para que se produzca su ebullición.

De hecho, un comportamiento similar fue observado por TG. Al comparar los registros obtenidos  $>300^\circ\text{C}$  para aire y nitrógeno, se aprecia cómo

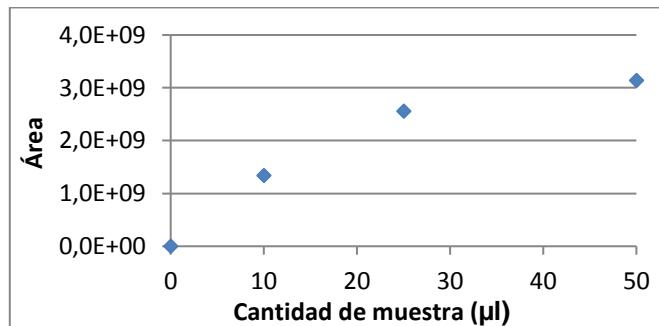
en presencia de aire apenas queda triglicérido de partida para que se produzca su posterior ebullición.

Si se representa el área de las señales frente a la cantidad de muestra (Figura 3. 9), se observa cómo para bajos volúmenes existe una relación lineal entre el área y la cantidad de muestra; sin embargo, a partir de 50 $\mu$ l la etapa de degradación se mantiene constante y aumenta la “ebullición”, cosa que no sucedía para masas menores de 50 $\mu$ l porque se consumía la muestra. Por lo tanto, como se quiso estudiar todas las etapas, a partir de este punto se decidió trabajar con 50 $\mu$ l de muestra.

**Tabla 3.4** Área en función de la cantidad de muestra

Muestra	Área
0 $\mu$ l muestra	2,19E+06
10 $\mu$ l muestra	1,34E+09
25 $\mu$ l muestra	2,56E+09
50 $\mu$ l muestra	3,14E+09

\* valores con la correspondiente DER del método



**Figura 3. 9** Comparativa de áreas FID en función de cantidad de muestra

Un aspecto fundamental de estos resultados, es observar como la temperatura a la cual empieza a descomponer el aceite (PHQ) es prácticamente la misma, lo que indicaría que la cinética de oxidación es de orden cero en las condiciones de trabajo.

Teniendo en cuenta la relación entre la señal y la cantidad de muestra, así como el estudio de blancos llevado a cabo anteriormente, es posible obtener el límite de detección y de cuantificación; este último sería la cantidad más pequeña que se puede medir para obtener información cuantitativa fiable. El valor obtenido sería:

$$\text{Límite de detección} = 0,20 \text{ } \mu\text{L} = 0,18 \text{ mg}$$

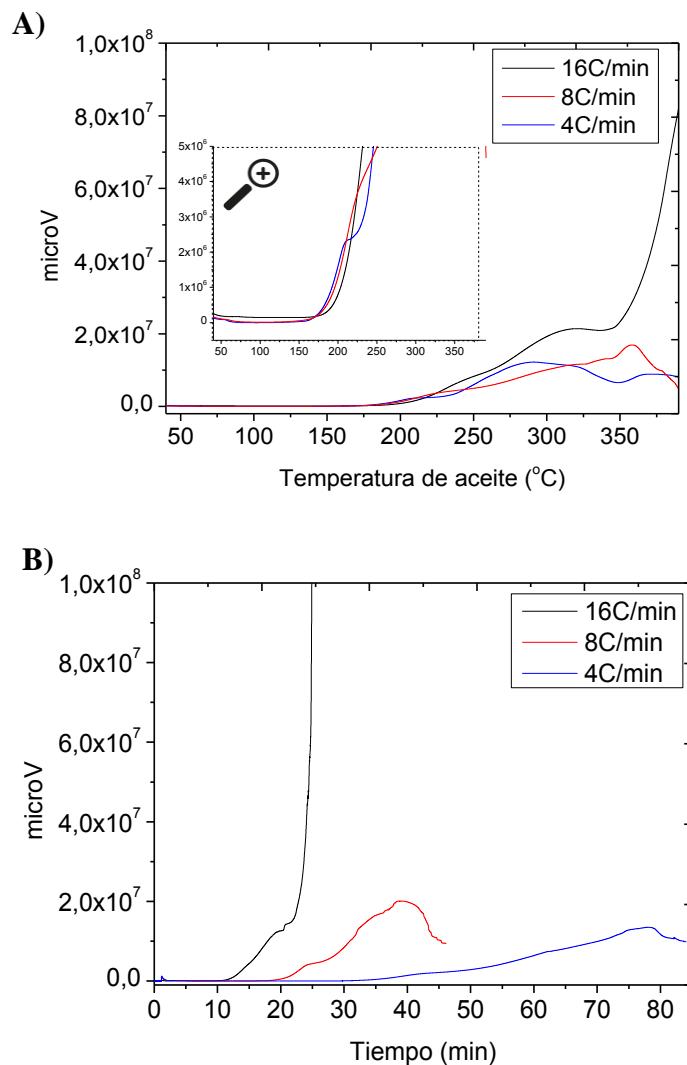
$$\text{Límite de cuantificación} = 0,69 \text{ } \mu\text{L} = 0,63 \text{ mg}$$

Los límites en masa se han obtenido considerando la densidad del aceite ( $0,910 \text{ gmL}^{-1}$ ). Estos valores son del mismo orden que en TG, que están en el entorno de 0,1 mg.

### **3.5.5. Distintas rampas de calentamiento**

Otro parámetro que se estudió fue el efecto de la rampa de calentamiento sobre la señal. Estudios en la literatura realizados por diversos autores muestran cómo existen diferencias en función de la rampa de calentamiento [1, 4, 8], lo cual hizo pensar que sería posible apreciar un proceso similar mediante el dispositivo GC-FID modificado.

En la Figura 3. 10A se muestran las señales obtenidas para tres tipos de rampas de calentamiento. Se puede observar cómo conforme la rampa de calentamiento es menor, la tercera etapa ( $>340^\circ\text{C}$ ) disminuye o incluso llega a desaparecer.



**Figura 3. 10** Señal FID de 50 $\mu$ l aceite girasol alto oleico. Gas portador Aire 150cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, Rango 100, Atenuación x8.  
A) Registro vs. Temperatura aceite, B) Registro vs. Tiempo ensayo

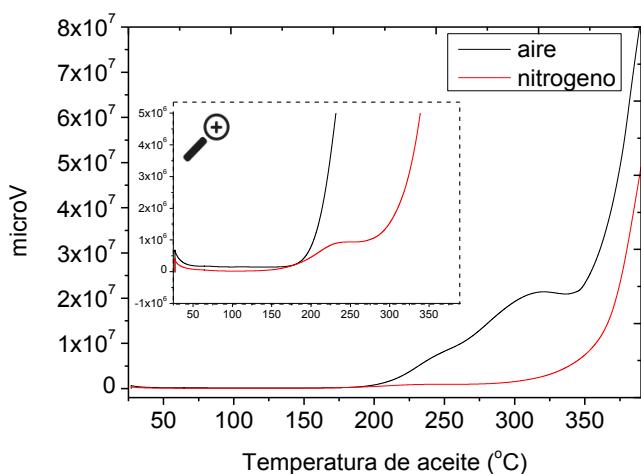
Este efecto podría ser debido a que al trabajar con menores rampas de calentamiento (Figura 3. 10B) se requiere un mayor tiempo de ensayo hasta alcanzar la temperatura final. Esto supone que la muestra haya sido degradada en mayor medida, y por tanto no quede cantidad suficiente de triglicérido como para que se pueda observar su ebullición a partir de los 340°C (3<sup>a</sup>etapa).

Sin embargo, el efecto que tiene sobre el PHQ también parece mínimo, lo que apoya también la idea de cinética de orden cero.

Por lo tanto, tras haber analizado el efecto de la rampa de calentamiento sobre la señal FID, se decidió seleccionar  $16^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  como óptima, con el fin de obtener señales lo más representativas posibles de una situación real, y reducir el tiempo entre ensayos.

### 3.5.6. Validación con TG

De forma similar a como había hecho en TG, se compararon los resultados con los dos tipos de atmósferas con el fin de evaluar cómo afectaba sobre los fenómenos de degradación y generación de volátiles. En la Figura 3.11 se muestran las señales obtenidas en diferentes tipos de atmósferas.



**Figura 3. 11** Señal FID de  $50\mu\text{l}$  aceite girasol alto oleico. Rampas  $16^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , Gas portador  $150\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , Rango 100, Atenuación x8. A) Aire, B) Nitrógeno

**Tabla 3.5** Comparativa de PHQ para distintos tipos de atmósferas

Muestra	PHQ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Muestra en atm. de aire	216
Muestra en atm. de nitrógeno	298

\* valores con la correspondiente DER del método

Si se observa en detalle las señales, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Atmósfera de nitrógeno

Se observa cómo no aparece señal hasta aproximadamente 300°C, momento en el cual se produce un aumento exponencial de la señal. Por lo tanto, de forma similar a lo observado mediante los análisis por TG, la atmósfera de nitrógeno previene la degradación del aceite debido a los fenómenos de degradación oxidativos descritos en el Capítulo 2.

A partir de 300°C, se produce un aumento de la señal muy acusado, el cual puede atribuirse a la ebullición del triglicérido. Como se ve, el resultado es muy parecido al que se ha observado en TG.

- Atmósfera de aire

Tal como se ha comentado anteriormente, la señal FID consta de 3 etapas diferentes mediante las cuales se puede identificar la descomposición del aceite, o su ebullición.

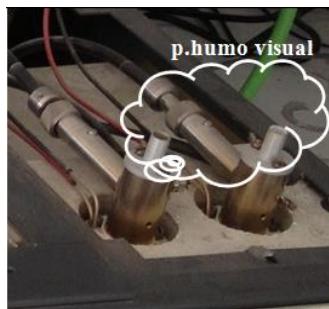
Las curvas obtenidas con el sistema GC/FID son además muy parecidas a las obtenidas con TG, lo que permite validar la técnica.

### **3.5.7. Comparación del PHQ y PHV**

En la literatura existen diversos trabajos que correlacionan el PHV con diversos parámetros del aceite (ej. compuestos polares totales, ácidos grasos libres, viscosidad...); no obstante, hasta el momento no existe ningún método no subjetivo que permita su caracterización.

Por ello, se decidió utilizar el prototipo GC-FID para analizar el PHV a través de los volátiles generados y correlacionarlo con algún conjunto de señales, o parámetro no subjetivo, como es el PHQ.

Para identificar el PHV mediante GC-FID modificado, se realizó un ensayo con el FID apagado con el fin de observar los volátiles generados a través del orificio de salida del FID (Figura 3. 12). De esta forma se pretendía correlacionar el PHV, con las señales FID que se obtuvieron anteriormente (Figura 3. 11).



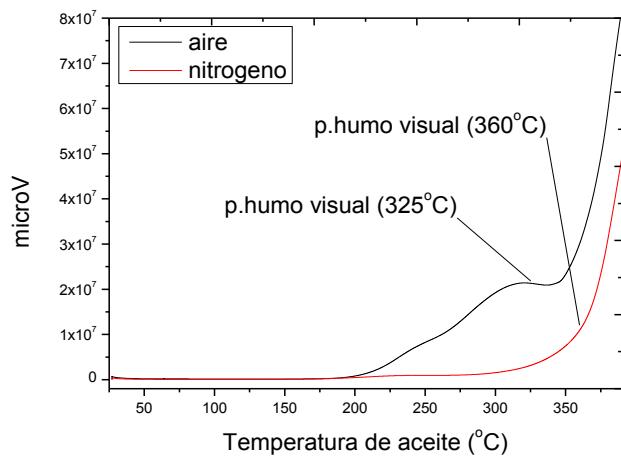
**Figura 3. 12.** Dibujo explicativo de los detectores FID sin la carcasa protectora para la detección del PHV

Debido a la imposibilidad de realizar este ensayo simultáneamente (adquirir la señal FID y detectar el PHV), se realizó en discontinuo. No obstante, es posible comparar ambos resultados gracias a la buena reproducibilidad del método.

Tras realizar cada ensayo por triplicado, se obtuvieron los siguientes resultados:

- PHV en atmósfera de aire: 325°C
- PHV en atmósfera de nitrógeno: 360°C

En la Figura 3. 13, se ha insertado la temperatura a la cual se detectó el PHV sobre los registros FID obtenidos anteriormente.



**Figura 3. 13** Asignación del punto de humo visual sobre los registros FID

A la vista de los resultados que se obtuvieron se puede concluir lo siguiente:

- El PHV depende de las condiciones experimentales, ya que el valor determinado anteriormente para este tipo de muestra era 220°C (Tabla 3.2). Este hecho justifica la necesidad de poder disponer de un Punto de Humo menos subjetivo.
- El PHV surge al trabajar con ambos tipos de atmósferas, aire o nitrógeno. Por lo tanto, se puede descartar que sea debido exclusivamente a los procesos de degradación del aceite.
- El PHV es posterior al PHQ, por lo que la degradación del aceite se empieza a producir antes de que éste pueda ser detectado visualmente. Esta apreciación valida y refuerza la idea ya planteada al inicio de esta Tesis de utilizar el PHQ como alternativa al PHV.

### **3.6. CARACTERIZACIÓN POR GC-MS**

Para completar la caracterización de las muestras se realizó un estudio mediante GC-MS. Para ello se utilizó el prototipo GC-FID mostrado en el anterior apartado (Figura 3.3) recogiendo los volátiles a la salida del cromatógrafo en una resina, y posteriormente analizados por Extracción en Fase Sólida (SPE) y GC-MS.

A través de este estudio se pretendía identificar qué compuestos se estaban generando y de esta forma correlacionarlos con la señal total del FID. Tal como se ha explicado en la presentación, estos estudios fueron llevados a cabo de forma paralela por el grupo LAAE en el marco de una Tesis doctoral [10, 12].

Basándose en las etapas que fueron observadas anteriormente en los perfiles de señal FID (Figura 3. 7), se definieron 3 rangos de temperatura en los cuales realizar el muestreo mediante SPE:

- Rango 1. Desde 25 a 165°C
- Rango 2. Desde 165 a 340°C
- Rango 3. Desde 340 a 390°C

A continuación en las Tabla 3. 6 y Tabla 3. 7 se muestran el listado de compuestos que fueron determinados mediante GC-MS.

**Tabla 3. 6** Concentración de VOCs (ng ·L<sup>-1</sup>) en humos de aceite de girasol alto oleico en atmósfera de aire

m/z	Air			
	25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C	
<b>Acids</b>				
Acetic acid	12.1 (6.7) <sup>c</sup>	21,839 (4876) <sup>b</sup>	33,881 (3173) <sup>a</sup>	
TIC	<0.050 <sup>c</sup>	16,097 (4876) <sup>b</sup>	26,798 (3145) <sup>a</sup>	
Butyric acid	60.0 0.59 (0.12) <sup>c</sup>	770 (26) <sup>b</sup>	1599 (359) <sup>a</sup>	
Pentanoic acid	60.0 <0.0016 <sup>c</sup>	848 (41) <sup>b</sup>	1247 (157) <sup>a</sup>	
Hexanoic acid	60.0 <0.0013 <sup>c</sup>	811 (51) <sup>b</sup>	977 (54) <sup>a</sup>	
Heptanoic acid	60.0 <0.0026 <sup>c</sup>	746 (1.4) <sup>b</sup>	1284 (22) <sup>a</sup>	
Octanoic acid	60.0 <0.52 <sup>c</sup>	997 (18) <sup>b</sup>	1327 (117) <sup>a</sup>	
Nonanoic acid	60.0 5.6 (4.4) <sup>c</sup>	1292 (28) <sup>a</sup>	506 (52) <sup>b</sup>	
Decanoic acid	60.0 5.9 (5.1) <sup>c</sup>	279 (12) <sup>a</sup>	142 (8.5) <sup>b</sup>	
<b>Alcohols</b>				
2-Heptanol	45.0 <0.0025 <sup>b</sup>	443 (74) <sup>a</sup>	159 (34) <sup>b</sup>	
2-Octanol	45.0 <0.0025 <sup>b</sup>	65 (15) <sup>a</sup>	8.9 (4.8) <sup>b</sup>	
1-Octen-3-ol	57.0 <0.0052 <sup>c</sup>	59 (19) <sup>a</sup>	15.2 (4.2) <sup>b</sup>	
		320 (71) <sup>a</sup>	134 (33) <sup>b</sup>	
<b>Alkanes</b>				
Decane	TIC 0.193 (0.058) <sup>b</sup>	7.00 (0.77) <sup>b</sup>	49.4 (6.3) <sup>a</sup>	39.1 (7.2) <sup>a</sup>
Undecane	43.0 0.096 (0.014) <sup>b</sup>	8.6 (3.4) <sup>a</sup>	2.48 (0.65) <sup>b</sup>	1.688 (0.084) <sup>b</sup>
Dodecane	57.0 0.0269 (0.0081) <sup>b</sup>	9.0 (3.2) <sup>a</sup>	1.53 (0.38) <sup>b</sup>	
Tridecane	71.0 0.275 (0.099) <sup>b</sup>	6.9 (3.3) <sup>a</sup>	3.5 (1.4) <sup>b</sup>	
Tetradecane	85.0 0.69 (0.20) <sup>b</sup>	4.9 (1.8) <sup>a</sup>	4.0 (1.9) <sup>a</sup>	
Pentadecane	57.0 <0.000026 <sup>c</sup>	5.32 (0.58) <sup>a</sup>	4.65 (0.24) <sup>b</sup>	
Hexadecane	71.0 0.49 (0.22) <sup>a</sup>	9.5 (1.2) <sup>a</sup>	2.6 (1.0) <sup>a</sup>	
Heptadecane	71.0 0.133 (0.020) <sup>b</sup>	2.37 (0.89) <sup>a</sup>	1.72 (0.32) <sup>a</sup>	
Octadecane	71.0 5.11 (0.70) <sup>b</sup>	1.62 (0.95) <sup>a</sup>	16.9 (6.7) <sup>a</sup>	
		1.14 (0.42) <sup>b</sup>		
<b>Alkanals</b>				
Pentanal	44.0 <0.053 <sup>c</sup>	43.3 (8.3) <sup>c</sup>	19994 (2314) <sup>a</sup>	6662 (426) <sup>b</sup>
Hexanal	56.0 2.6 (1.8) <sup>c</sup>	2033 (424) <sup>a</sup>	2033 (424) <sup>a</sup>	1878 (377) <sup>a</sup>
Heptanal	70.0 <0.0077 <sup>c</sup>	3975 (1128) <sup>a</sup>	3975 (1128) <sup>a</sup>	1656 (186) <sup>b</sup>
Octanal	84.0 25.4 (7.6) <sup>c</sup>	4216 (1044) <sup>a</sup>	4216 (1044) <sup>a</sup>	1430 (40) <sup>b</sup>
Nonanal	57.0 15.3 (2.8) <sup>b</sup>	4192 (714) <sup>a</sup>	4192 (714) <sup>a</sup>	869 (38) <sup>b</sup>
		5579 (1517) <sup>a</sup>		829 (42) <sup>b</sup>
<b>Alkenals</b>				
E-2-Hexenal	98.0 <0.0077 <sup>b</sup>	5.87 (0.52) <sup>c</sup>	8299 (700) <sup>a</sup>	1499 (102) <sup>b</sup>
E-2-Heptenal	TIC 0.90 (0.16) <sup>b</sup>	144 (65) <sup>a</sup>	144 (65) <sup>a</sup>	137 (9.9) <sup>a</sup>
E-2-Octenal	83.0 <0.0076 <sup>b</sup>	1091 (198) <sup>a</sup>	1091 (198) <sup>a</sup>	166 (53) <sup>b</sup>
E-2-Nonenal	83.0 <0.014 <sup>b</sup>	1435 (448) <sup>a</sup>	1435 (448) <sup>a</sup>	286 (47) <sup>b</sup>
E-2-Decenal	98.0 4.97 (0.50) <sup>c</sup>	424.3 (7.8) <sup>a</sup>	424.3 (7.8) <sup>a</sup>	357 (52) <sup>a</sup>
E-2-Undecenal	69.0 <0.011 <sup>b</sup>	1886 (189) <sup>a</sup>	1886 (189) <sup>a</sup>	316 (40) <sup>b</sup>
E,E-2,4-Decadienal	81.0 <0.0020 <sup>b</sup>	2691 (440) <sup>a</sup>	2691 (440) <sup>a</sup>	203 (30) <sup>b</sup>
		627 (128) <sup>a</sup>		33 (16) <sup>b</sup>
<b>Ketones</b>				
2-Pentanone	86.0 <0.69 <sup>b</sup>	0.519 (0.052) <sup>c</sup>	3650 (537) <sup>a</sup>	2899 (264) <sup>b</sup>
2-Hexanone	100.0 <0.0098 <sup>b</sup>	570 (230) <sup>a</sup>	570 (230) <sup>a</sup>	689 (205) <sup>a</sup>
2-Heptanone	114.0 <0.0097 <sup>b</sup>	424 (92) <sup>a</sup>	424 (92) <sup>a</sup>	448 (87) <sup>a</sup>
2-Octanone	58.0 <0.0032 <sup>b</sup>	919 (422) <sup>a</sup>	919 (422) <sup>a</sup>	617 (110) <sup>a</sup>
2-Nonanone	58.0 <0.0016 <sup>b</sup>	622 (170) <sup>a</sup>	622 (170) <sup>a</sup>	427 (41) <sup>a</sup>
2-Decanone	58.0 <0.0016 <sup>b</sup>	373 (96) <sup>a</sup>	373 (96) <sup>a</sup>	300 (15) <sup>a</sup>
2-Undecanone	170.0 <0.0085 <sup>b</sup>	359 (86) <sup>a</sup>	359 (86) <sup>a</sup>	210 (76) <sup>b</sup>
2-Dodecanone	58.0 <0.0085 <sup>c</sup>	174 (43) <sup>a</sup>	174 (43) <sup>a</sup>	129 (19) <sup>a</sup>
2-Tridecanone	58.0 <0.0085 <sup>c</sup>	17.0 (2.7) <sup>b</sup>	17.0 (2.7) <sup>b</sup>	
2-Tetradecanone	58.0 <0.0085 <sup>b</sup>	27.0 (6.2) <sup>b</sup>	27.0 (6.2) <sup>b</sup>	58.2 (5.5) <sup>a</sup>
2-Pentadecanone	43.0 0.519 (0.052) <sup>b</sup>	22.6 (5.0) <sup>a</sup>	22.6 (5.0) <sup>a</sup>	5.0 (1.4) <sup>b</sup>
		126 (39) <sup>a</sup>		<0.0036 <sup>b</sup>
<b>Furans</b>				
2-Pentylfuran	138.0 <0.0015 <sup>b</sup>	<LOD <sup>b</sup>	309 (46) <sup>a</sup>	20.4 (3.3) <sup>b</sup>
2-Octylfuran	180.0 <0.00047 <sup>b</sup>	186 (43) <sup>a</sup>	186 (43) <sup>a</sup>	7.9 (1.1) <sup>b</sup>
		123 (16) <sup>a</sup>		12.5 (3.1) <sup>b</sup>
<b>Total</b>		69 (11) <sup>c</sup>	54,584 (5469) <sup>a</sup>	45,159 (3214) <sup>b</sup>

Standard deviation is given in parentheses (n = 3); m/z: m/z of the ion used for quantification; TIC: total ion current; <LOD: lower than limit of detection. a, b, c: different superscripts indicate significant differences (95%)

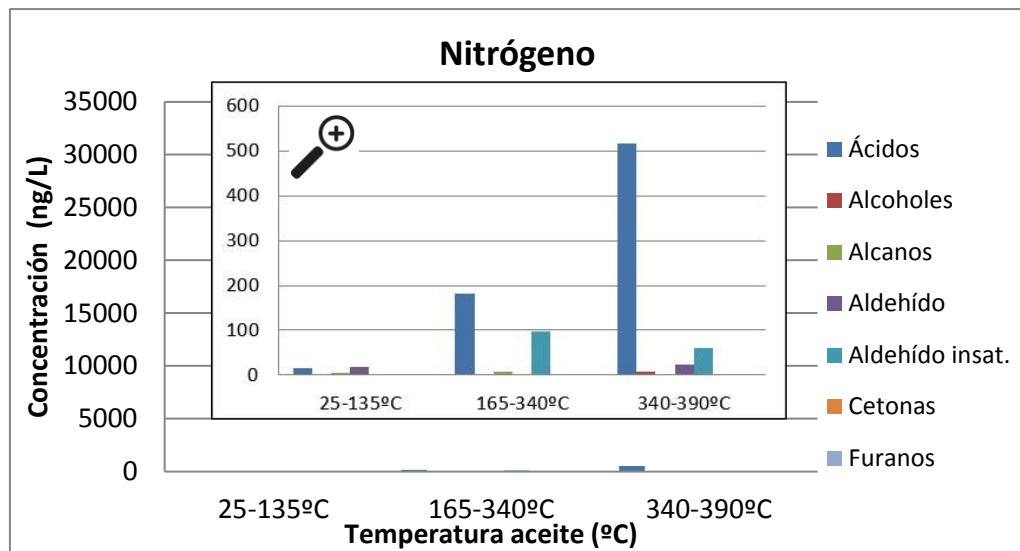
**Tabla 3. 7** Concentración de VOCs (ng·L<sup>-1</sup>) en humos de aceite de girasol alto oleico en atmósfera de nitrógeno

m/z	Nitrogen		
	25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C
<b>Acids</b>			
Acetic acid	16.6 (8.8) <sup>b</sup>	181 (74) <sup>b</sup>	516 (202) <sup>a</sup>
Butyric acid	TIC 60.0	<0.0012 <sup>b</sup> <0.0016 <sup>b</sup>	6.8 (3.8) <sup>a</sup> 0.371 (0.083) <sup>b</sup>
Pentanoic acid	60.0	<0.0013 <sup>c</sup>	0.0762 (0.0073) <sup>b</sup>
Hexanoic acid	60.0	<0.0013 <sup>c</sup>	2.13 (0.15) <sup>b</sup>
Heptanoic acid	60.0	<0.0026 <sup>c</sup>	23.92 (0.55) <sup>b</sup>
Octanoic acid	60.0	<0.0026 <sup>c</sup>	48 (20) <sup>a</sup>
Nonanoic acid	60.0	<0.0078 <sup>b</sup>	1.33 (0.074) <sup>c</sup>
Decanoic acid	60.0	2.7 (1.5) <sup>b</sup>	3.27 (0.29) <sup>a</sup>
376 (197) <sup>a</sup>			
<b>Alcohols</b>			
2-Heptanol	45.0	1.94 (0.30) <sup>a</sup>	1.26 (0.22) <sup>a</sup>
2-Octanol	45.0	<0.0025	7.3 (6.3) <sup>a</sup>
1-Octen-3-ol	57.0	<0.0052	<0.0018
			<0.0050
			<0.010
<b>Alkanes</b>			
Decane	TIC 43.0	4.5 (1.8) <sup>b</sup> <0.018	8.1 (1.8) <sup>a</sup> <0.013
Undecane	57.0	<0.00029	<0.00080
Dodecane	71.0	0.28 (0.10) <sup>a</sup>	<0.00021
Tridecane	85.0	<0.00019	0.040 (0.015) <sup>b</sup>
Tetradecane	57.0	<0.00026	<0.00013
Pentadecane	71.0	3.8 (1.8) <sup>a</sup>	<0.00019
Hexadecane	71.0	<0.00020	2.6 (1.1) <sup>b</sup>
Heptadecane	71.0	0.322 (0.092) <sup>b</sup>	0.63 (0.38) <sup>b</sup>
Octadecane	71.0	<0.025	5.5 (1.5) <sup>a</sup>
			1.64 (0.44) <sup>b</sup>
<b>Alkanals</b>			
Pentanal	44.0	17.3 (6.1) <sup>a</sup> <0.053	1.20 (0.95) <sup>b</sup> <0.039
Hexanal	56.0	2.3 (1.8) <sup>a</sup>	2.30 (3.5) <sup>a</sup>
Heptanal	70.0	<0.0077	1.20 (0.95) <sup>a</sup>
Octanal	84.0	15.0 (5.8) <sup>b</sup>	<0.0056
Nonanal	57.0	<0.025	<0.015
			<0.010
<b>Alkenals</b>			
E-2-Hexenal	98.0	1.446 (0.036) <sup>b</sup> <0.0077	97 (31) <sup>a</sup> <0.0056
E-2-Heptenal	TIC 83.0	1.446 (0.036) <sup>b</sup> <0.0076	86 (32) <sup>a</sup> <0.0056
E-2-Octenal	83.0	<0.014	<0.010
E-2-Nonenal	98.0	<0.018 <sup>c</sup>	<0.012
E-2-Decenal	69.0	<0.011	7.6 (1.0) <sup>b</sup>
E-2-Undecenal	81.0	<0.0020 <sup>b</sup>	26.3 (4.0) <sup>a</sup>
E,E-2,4-Decadienal			30 (15) <sup>a</sup>
<b>Ketones</b>			
2-Pentanone	86.0	<LOD <0.69	<LOD <0.50
2-Hexanone	100.0	<0.0098	<0.0071
2-Heptanone	114.0	<0.0097	<0.0071
2-Octanone	58.0	<0.0032	<0.0023
2-Nonanone	58.0	<0.0016	<0.0012
2-Decanone	58.0	<0.0016	<0.0012
2-Undecanone	170.0	<0.0085	<0.0062
2-Dodecanone	58.0	<0.0085	<0.0062
2-Tridecanone	58.0	<0.0085	<0.0062
2-Tetradecanone	58.0	<0.0085	<0.0062
2-Pentadecanone	43.0	<0.0018	<0.0013
			<0.0036
<b>Furans</b>			
2-Pentylfuran	138.0	<LOD <0.0015	<LOD <0.0011
2-Octylfuran	180.0	<0.00047	<0.00034
<b>Total</b>		42 (11) <sup>b</sup>	289 (81) <sup>b</sup>
			609 (202) <sup>a</sup>

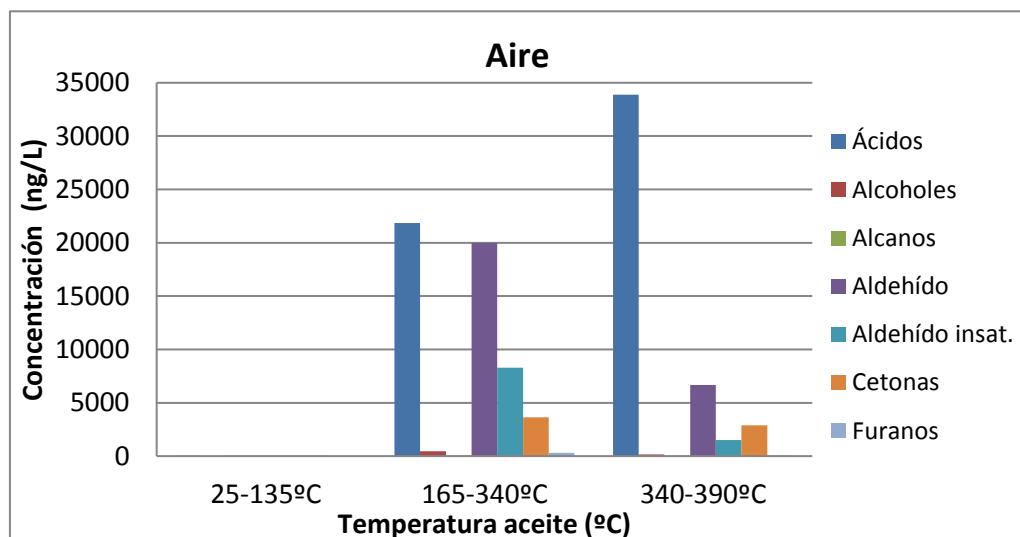
Standard deviation is given in parentheses (n = 3); m/z: m/z of the ion used for quantification; TIC: total ion current;

&lt;LOD: lower than limit of detection. a, b, c: different superscripts indicate significant differences (95%)

Si se representa la información de las tablas, de tal forma que se agrupen por familias químicas, se pueden obtener unas gráficas de evolución de volátiles según el rango de temperatura (Figura 3. 14 y Figura 3. 15); a partir de las cuales se pueden apreciar las siguientes conclusiones:



**Figura 3. 14** Evolución de familias químicas durante la degradación del aceite de girasol alto oleico, en atmósfera de nitrógeno



**Figura 3. 15** Evolución de familias químicas durante la degradación del aceite de girasol alto oleico, en atmósfera de aire

- Atmósfera de nitrógeno

Se observa cómo surgen diversos volátiles para cada rango de temperatura, aumentando en general su concentración con la temperatura.

De todas las familias de compuestos, destacar cómo los ácidos carboxílicos son mayoritarios, seguido de los aldehídos.

Si se compara con la atmósfera de aire, se observa cómo se obtienen concentraciones muy inferiores (unas 50 veces menores), lo cual es un indicativo de que el N<sub>2</sub> previene la degradación del aceite, confirmando los anteriores estudios realizados por TG y el GC-FID modificado.

- Atmósfera de aire

En presencia de aire se produce la degradación del aceite, liberándose elevadas concentraciones de volátiles. De todos ellos, destacar cómo los ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, son los que aparecen en mayor concentración, lo cual concuerda con lo indicado anteriormente en el Capítulo 2.

Al comparar los rangos de temperatura, se aprecia cómo entre 165-340°C hay una elevada contribución de aldehídos y cetonas, la cual se reduce a >340°C. Por el contrario, la concentración de ácidos carboxílicos aumenta notablemente con la temperatura.

De los compuestos identificados, destacar como la concentración de heptanal, octanal, E-2-decenal y (E)-2-undencenal es más elevada que el resto. Esto es debido a que estos compuestos surgen como subproductos de degradación de ácido oleico [13], uno de los ácidos grasos mayoritarios para este tipo de muestras de aceite (Tabla 3.1).

Al comparar los resultados obtenidos mediante GC-MS y el GC-FID modificado, en general concuerdan bastante bien, excepto la 3<sup>a</sup>etapa (>340°C)

en la cual la concentración de volátiles es menor de la esperada según la señal del FID. Esto podría ser explicado por la volatilización de los ácidos grasos de elevado peso molecular (ej. ácido oleico y linoleico), los cuales no pueden ser analizados por SPE-GC-MS [1, 2, 8].

Teniendo en cuenta que el PHV ha sido determinado a 325°C y 360°C para atmósfera de aire y nitrógeno respectivamente (Figura 3. 13), se puede afirmar lo siguiente:

- En atmósfera de aire el PHV coincide con la aparición mayoritaria de los compuestos generados por la degradación de los aceites, entre los cuales predominan los ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas.
- En atmósfera de nitrógeno no es posible identificar a una familia de compuestos específica, ya que como se ha comentado anteriormente, no es posible analizar por SPE-GC-MS los ácidos grasos de elevado peso molecular (ej. oleico y linoleico). No obstante, a partir de la información obtenida por TG y GC-FID, se podría pensar que es debido a la ebullición del triglicérido.

### **3.7. CONCLUSIONES**

A lo largo de este capítulo se ha seleccionado una muestra de aceite representativa del estudio a realizar, y se ha analizado a través de diversos métodos con el fin de determinar el PHV y correlacionarlo con algún tipo de parámetro no subjetivo.

Tras haber realizado las optimizaciones oportunas y diversos estudios, a continuación se muestra las conclusiones más relevantes de este capítulo:

- Con el fin de calcular el PHQ de una forma no subjetiva, y dotar de un determinado criterio (o señal umbral) a los sensores de gases, se definió el PHQ como el momento en el cual los volátiles generados por la degradación del aceite, muestran una señal, igual que 10 veces la desviación estándar (s) respecto la señal del blanco.

- Se ha comprobado cómo es posible detectar el PHQ a temperaturas inferiores del PHV, lo cual permitirá utilizarlo como una alternativa a éste, tal como se ideó al inicio de la Tesis.

- Se ha diseñado y puesto a punto un método nuevo de análisis térmico basado en un GC-FID modificado, para obtener una información similar a la obtenida por TG a través de los volátiles generados, y por tanto detectar el PHQ.

- A través del GC-FID se han observado perfiles muy similares a los termogramas, y un PHQ a la misma temperatura. A su vez, se realizó la determinación de los volátiles por GC-MS durante la degradación del aceite.

- Al estudiar los volátiles generados para dos tipos de atmósferas diferentes, se ha observado cómo:

- En atmósfera de nitrógeno se previene la degradación del aceite. No se aprecia una variación de señal hasta 300°C, momento en el cual se produce un aumento de señal acusado debido a la ebullición del TGC.
- En atmósfera de aire, en torno a 165°C se produce la degradación del aceite y formación de compuestos volátiles (siendo los ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas los mayoritarios). A partir de 300°C, se produce también la ebullición del TGC, obteniéndose una mezcla de volátiles.

- Al trabajar en diferentes tipos de atmósferas, se ha visto cómo en atmósfera de aire el PHV coincide con la aparición mayoritaria de los compuestos de degradación del aceite; mientras que en atmósfera de nitrógeno, podría ser debido a su ebullición.

- Para cantidades de muestra pequeñas, así como para rampas de calentamiento muy prologadas; se ha observado cómo apenas queda muestra para producirse su ebullición. A su vez, se ha comprobado como el PHQ parece independiente de ambos parámetros, haciéndolo más robusto que el PHV.

### 3.8. REFERENCIAS

1. Arora, S., R. Bagoria, and M. Kumar, *Effect of alpha-tocopherol (vitamin E) on the thermal degradation behavior of edible oils*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **102**(1): p. 375-381.
2. Vecchio, S., et al., *Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **91**(1): p. 51-56.
3. Dweck, J. and C.M.S. Sampaio, *Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **75**(2): p. 385-391.
4. de Souza, A.G., et al., *A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2004. **21**(2): p. 265-273.
5. Santos, J.C.O., et al., *Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry*. Journal of Food Science, 2002. **67**(4): p. 1393-1398.
6. Van Aardt, M., et al., *Effect of antioxidants on oxidative stability of edible fats and oils: Thermogravimetric analysis*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(3): p. 587-591.
7. R.C. Keith, L.H. Cameron, *Analysis of aroma-active components of light-activated milk, flavor analysis, Am. Chem. Soc. (1998) 343–358*.
8. Araujo, K., et al., *Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **106**(2): p. 557-561.
9. Vecchio, S., et al., *Thermal Decomposition Study of Monovarietal Extra Virgin Olive Oil by Simultaneous Thermogravimetry/Differential*

- Scanning Calorimetry: Relation with Chemical Composition.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(11): p. 4793-4800.
10. Ontañon, I., et al., *A modified commercial gas chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line solid phase extraction gas-chromatography-mass spectrometry characterization of released volatiles.* Journal of Chromatography A, 2015. **1388**: p. 52-59.
11. <http://www.plastem.com/versionuk/high-temperature-caps-plugs-TUBESTgb.html>.
12. Ignacio Ontañon. *Tesis doctoral "Estrategias analíticas basadas en técnicas cromatográficas para la determinación de volátiles y aromas generados durante la utilización de diferentes electrodomésticos".*
13. *Food Chemistry. 4th edition. H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle. Springer. 2009.*



# CAPÍTULO 4.

# DESARROLLO DE UNA

# METODOLOGÍA PARA

# EL ESTUDIO DE ACEITE

# EN FASE GAS POR EAM

# UV-VIS



## **CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR EAM UV-VIS**

<b>4.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>103</b>
4.1.1. Análisis de aceites por UV-Vis .....	104
<b>4.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>108</b>
4.2.1. Reactivos y disoluciones .....	108
A) Patrones .....	108
4.2.2. Instrumentación .....	108
<b>4.3. CARACTERIZACIÓN POR EAM UV-VIS EN FASE LÍQUIDA .....</b>	<b>108</b>
<b>4.4. DESARROLLO DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL PARA ANÁLISIS EN FASE GAS .....</b>	<b>113</b>
4.4.1. Dispositivo inicial .....	114
4.4.2. Diferencias frente al dispositivo inicial .....	115
4.4.3. Procedimiento de análisis de gases .....	116
4.4.4. Señales analíticas obtenidas .....	118
<b>4.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEITES POR EAM UV-VIS EN FASE GAS .....</b>	<b>118</b>
4.5.1. Patrones en fase gas .....	118
4.5.2. Análisis de las muestras objeto de estudio .....	122
A) Comparación con espectros en fase líquida .....	125
B) Comparación entre tipos de muestras en fase gas .....	126
C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas .....	127
D) Comparación con los patrones .....	130
E) Punto de Humo Químico .....	131
4.5.3. Efecto de la degradación del aceite en las señales .....	132
A) Comparación con espectros en fase líquida .....	132
B) Comparación entre tipos de muestras en fase gas .....	134
C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas .....	135

D) Interpretación de los resultados .....	136
<b>4.6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>137</b>
<b>4.7. REFERENCIAS.....</b>	<b>139</b>

## **4.1. INTRODUCCIÓN**

Una vez estudiado el proceso de degradación que sufre el aceite de consumo durante el cocinado, y con el objetivo del desarrollo del sensor, se planteó realizar un estudio de los volátiles generados. Una forma de hacerlo es, como se ha visto antes, recoger los compuestos en un adsorbente, eluirlos con un disolvente adecuado y obtener sus espectros de absorción. Sin embargo, si la información se puede obtener instantáneamente y en la propia fase gas, resultará mucho más eficaz, no solo por la rapidez, si no también porque se puede estudiar cómo la temperatura va modificando las especies que se forman, lo que permite un mejor diseño del sensor.

En la actualidad hay muy pocos dispositivos instrumentales que puedan obtener este tipo de información. Es posible encontrar en el comercio termobalanzas unidas a equipos de IR, pero tienen un elevado coste y además requieren de una línea de transferencia. Por ello, en esta parte de la Tesis se va a desarrollar un dispositivo más sencillo y versátil que permita hacer este tipo de medidas de una forma más rápida. A partir de él se obtendrá información muy valiosa para el desarrollo del sensor óptico. Para evaluar el dispositivo se utilizará, no solo el aceite de referencia del capítulo anterior, si no una pequeña colección de aceites, tanto limpios como tratados, que permita mostrar las capacidades del sistema.

Para ello, al inicio de este capítulo se mostrará una breve introducción sobre los análisis de aceites por técnicas espectroscópicas para así aportar unas nociones básicas. Seguido, se realizará una caracterización de las muestras objeto de estudio en fase líquida, para de esta forma lograr una mejor interpretación de los estudios realizados posteriormente en fase gas.

Finalmente, se presentará la caracterización de los VOCs generados durante la degradación del aceite. A lo largo de estos estudios, se mostrará la puesta a punto del dispositivo de análisis de gases por EAM UV-Vis al que se

ha aludido. Una vez optimizado, se mostrarán los diversos estudios que fueron realizados con el fin obtener los perfiles VOCs característicos durante la degradación de las muestras de aceite.

Gracias a estos estudios, se dispondrá de la información base para el posterior desarrollo de sensores, que puedan prevenir la auto-ignición del aceite, y mejoren la salubridad durante el proceso de cocinado.

#### **4.1.1. Análisis de aceites por UV-Vis**

Tal como se ha comentado en el Capítulo 2, existen un gran número de trabajos en los que se estudian los aceites por espectroscopia UV-Vis en fase líquida [1-12]. Estos análisis son de gran importancia, como por ejemplo para el control de calidad, evitar posibles adulteraciones, así como para asegurar unas determinadas propiedades y su consumo óptimo.

La técnica también es interesante en la Química Analítica de los aceites. Como se ha visto antes, para el análisis de los aceites, convencionalmente se suelen utilizar métodos estándar (mostrados en la Tabla 2.4); no obstante, cada vez más frecuentemente se están substituyendo por otros métodos de análisis, siendo la espectroscopia UV-Vis una de las más usadas. Esta técnica, aunque no ofrece una información analítica tan completa como la cromatografía, tiene también una serie de ventajas, ya que es sencilla, rápida, no destructiva y puede aportar gran cantidad de información mediante la puesta a punto de diversos métodos de análisis.

En general, el espectro de absorción molecular de un aceite de consumo muestra 3 bandas diferenciadas en la zona UV [1-13]: 1) una banda muy intensa en sobre 205-210 nm, que no se asigna específicamente a ningún tipo de compuesto; 2) otra, menos intensa, en torno a 232 que se relaciona con hidroperóxidos y dienos; y 3) una tercera en la zona de 270 nm, que se atribuye

especialmente a aldehídos insaturados. Además, en la zona visible [13] aparecen bandas, de menor absorbancia, que se asignan a las diferentes sustancias que dan color al aceite: carotenoides (410-490 nm), flavonoides (530-570 nm) y clorofilas (610-670 nm).

Por otro lado, durante la degradación del aceite se producen cambios en las bandas UV. En concreto, los parámetros que normalmente se suelen analizar por UV-Vis para determinar el nivel de degradación del aceite, son los Coeficientes de Extinción ( $K_\lambda$ ) a determinadas longitudes de onda ( $\lambda$ ). Estos valores se calculan como:

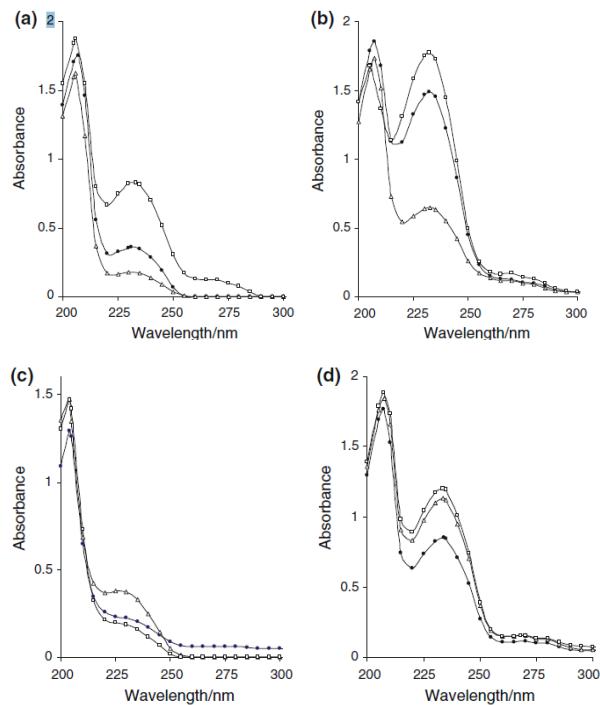
$$K_\lambda = \frac{E_\lambda}{c \cdot s} \quad \begin{array}{l} E_\lambda: \text{Abs medida a la longitud } \lambda \\ c: \text{es la concentración de la disolución en g/100ml} \\ s: \text{paso óptico en cm} \end{array} \quad (4.1)$$

Hay numerosos estudios [1-4, 7, 11] en los cuales se ha propuesto correlacionar diversas  $\lambda$  con los productos de degradación del aceite (Tabla 4.1). Por ejemplo, el  $K_{232}$  se suele asignar a los compuestos de oxidación primarios, mientras que el  $K_{270, 280}$  se asocia con los secundarios.

**Tabla 4. 1.** Correlación de  $K_\lambda$  con productos de descomposición del aceite

Coeficientes de extinción ( $K_\lambda$ )	Productos de descomposición
$K_{232}$	peróxidos, hidroperóxidos (compuestos de oxidación 1 <sup>os</sup> ), dienos conjugados
$K_{270, 280}$	aldehídos, cetonas, ácidos... (compuestos de oxidación 2 <sup>os</sup> ), trienos conjugados

A continuación se muestran los espectros UV-Vis de varios tipos de aceites, así como las distintas variaciones espectrales que sufren al degradarse. Los espectros con círculo relleno corresponden al aceite original, y los otros al obtenido al calentar el aceite con placa (cuadrado) o micro-ondas (triángulo).



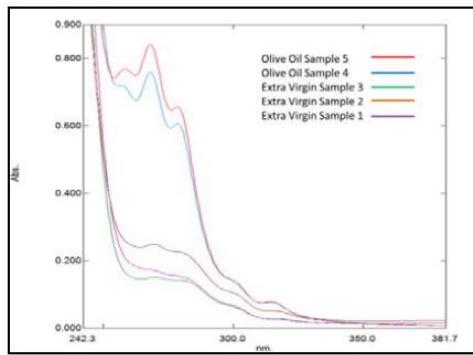
**Figura 4. 1.** Ejemplo de espectros UV en fase líquida de los aceites comerciales y tras su degradación. Aceite de A) mostaza, B) colza, C) oliva, D) maíz [13]

Además del nivel de degradación del aceite, también es posible determinar el tipo de aceite (autentificación) a partir del valor de un parámetro denominado Extinción Específica ( $\Delta K$ ), ya que se ha demostrado que existen unos determinados rangos característicos de  $\Delta K$  para cada familia de aceites [3, 14]. La Figura 4.2 y Tabla 4.2 muestran varios ejemplos de rangos calculados a partir de la expresión (4.2.).

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2} \quad (4.2)$$

donde  $m$  es la longitud de onda, en torno a 270 nm, a la que se observa el máximo de absorbancia. Por ejemplo, si  $m = 268\text{nm}$ , entonces

$$\Delta K = K_{268} - \frac{K_{264} + K_{272}}{2}$$



**Figura 4.2.** Ejemplo de espectros de aceite de oliva diluidos en iso-octano [3]

**Tabla 4. 2.** Clasificación de aceites según  $\Delta K$ . Extracto de EC2568/91

Categoría	$\Delta K$
Aceite de oliva virgen extra	0.010
Aceite de oliva virgen	0.010
Aceite de oliva refinado	0.160
Aceite de oliva	0.130
Aceite de orujo de oliva	0.200

Finalmente, cabe también destacar cómo existe otro parámetro espectroscópico que se suele utilizar para evaluar el nivel de degradación del aceite; es el Índice Fotométrico del color del aceite o *Photometric color index*, el cual viene dado por la siguiente ecuación según el método AOCS Cc 13c-50:

$$\text{Photometric color index} = 1.29\text{Abs}_{460} + 69.7\text{Abs}_{550} + 41.2\text{Abs}_{620} - 56.4\text{Abs}_{670} \quad (4.3)$$

Gracias a este parámetro, se ha visto en la bibliografía cómo es posible correlacionar el oscurecimiento del aceite, con una mayor formación de productos de degradación [6].

## **4.2. EXPERIMENTAL**

A continuación se muestran los materiales e instrumentación utilizados. Debido a que algunos elementos fueron ya descritos anteriormente en el Capítulo 3, se listarán únicamente aquellos nuevos.

### **4.2.1. Reactivos y disoluciones**

#### *A) Patrones*

- Trioleato de glicerilo (o Trioleina) (nº CAS 122-32-7, SIGMA T7140).
- Trimiristato de glicerilo (o Trimiristina) (nº CAS 555-45-3, SIGMA T5141).
- Disolución compuesta por una mezcla de aldehídos insaturados  $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (Z-2-hexenal, Z-2-heptenal, Z-2-octanal, Z-2-nonanal, (Z)-2-decenal, (Z)-2- undecenal) en hexano.
- Disolución de ácido hexanoico  $1000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  en MeOH.

### **4.2.2. Instrumentación**

- Espectrofotómetro de fototodiodos UV-Vis Agilent 8453A.
- Celda para análisis de gases a temperatura controlada.
- Ventanas ópticas de  $\text{SiO}_2$  cuarzo, de EdmundOptics.

En cuanto al resto de dispositivos que se utilizaron, durante los siguientes puntos se describirán los instrumentos que se vayan usando para una mayor claridad expositiva.

## **4.3. CARACTERIZACIÓN POR EAM UV-VIS EN FASE LÍQUIDA**

A pesar de que la caracterización en fase líquida está bien definida, tal como se ha descrito en el apartado anterior; se decidió realizar un estudio de las

muestras de aceite con las que se estaba trabajando. Este estudio servirá como método de validación del procedimiento de análisis de gases que se plantea, evaluar la descomposición de la muestra de aceite, así como la aparición de nuevas especies. En el caso de que las diferencias espectrales que se obtuvieran fueran muy acusadas, estos estudios permitirían diferenciar a través de los espectros obtenidos en fase gas, entre el proceso de degradación de la muestra, o el de su ebullición.

Para realizar el análisis en fase líquida, fue necesario optimizar ciertos parámetros y poner a punto el método de análisis. Esto fue debido a que no era posible analizar las muestras de aceite directamente por su elevada absorbancia. Para evitar la saturación de la señal del espectrofotómetro, tal como sucede en algunos trabajos citados en la bibliografía [1, 3, 5, 10], existe la posibilidad de diluir las muestras con algún tipo de disolvente (por ejemplo metanol, ciclohexano, acetonitrilo...), no obstante esto presenta una serie de desventajas:

- Requiere un trabajo experimental adicional, aunque mínimo. Es mejor realizar análisis directos de cara a simplificar procesos.
- Los disolventes podrían tener alguna contribución sobre los espectros y modificar las señales respecto a la muestra original (a pesar de que para algunos disolventes, la  $\lambda$  de corte -el *Cut Off*- es muy reducido. En el Anexo 4.1. se muestran algunos ejemplos.
- Se podrían producir reacciones anómalas (en fase líquida) entre el disolvente y la muestra de aceite (esterificaciones, hidrólisis, procesos redox...), lo que podría falsear las conclusiones.

Por todo ello se descartó la opción de utilizar disolventes. En su lugar se decidió analizar por UV-Vis una misma muestra de aceite, mediante tres configuraciones diferentes (Figura 4. 3 a Figura 4. 5).

- 3ml de muestra en una cubeta convencional de cuarzo.
- 1ml de muestra en una cubeta de cuarzo de volumen reducido.
- 2 $\mu$ L de muestra depositada entre dos ventanas ópticas de cuarzo.



**Figura 4. 3.** Cubeta de cuarzo

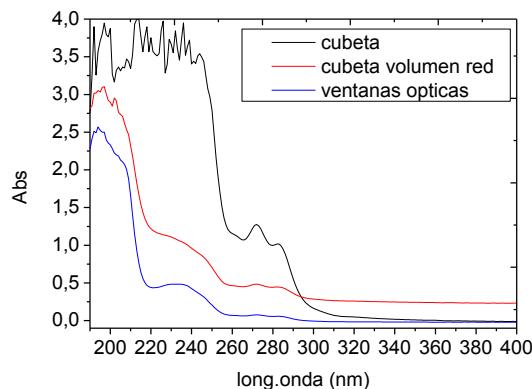


**Figura 4. 4.** Cubeta de cuarzo de volumen reducido



**Figura 4. 5.** Ventanas ópticas de cuarzo

Al obtener los espectros UV-Vis (Figura 4. 6), se aprecia cómo trabajando con la cubeta convencional se alcanza claramente la saturación del espectrofotómetro, mientras que con la cubeta de volumen reducido se consigue reducir el efecto en gran medida. No obstante, sigue siendo insuficiente para poder trabajar en unas condiciones adecuadas.

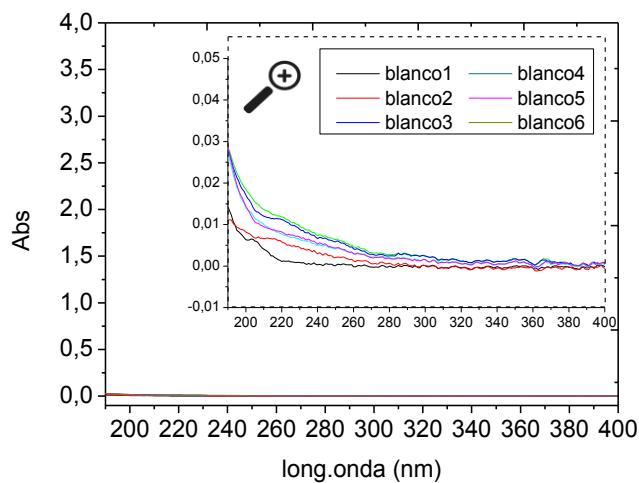


**Figura 4. 6.** Espectro en fase líquida de aceite de girasol alto oleico, con distintas configuraciones. A) 3ml en cubeta convencional B) 1ml en cubeta de volumen reducido, C) 2 $\mu$ L en ventanas ópticas

Al depositar una pequeña cantidad de muestra entre dos ventanas ópticas se consiguió obtener un espectro aceptable, con buena absorbancia, pero sin que llegara a producirse la saturación de la señal (hay que tener en cuenta que el límite de absorbancia por luz parásita del instrumento es de aproximadamente 3).

Por lo tanto, gracias a la fina capa de muestra que se depositó sobre las ventanas (aproximadamente un paso óptico de  $\mu\text{m}$ ), fue posible realizar el análisis directo de muestras de aceite, mostrándose como un método sencillo y rápido, como alternativa a las estrategias utilizadas comúnmente en la bibliografía.

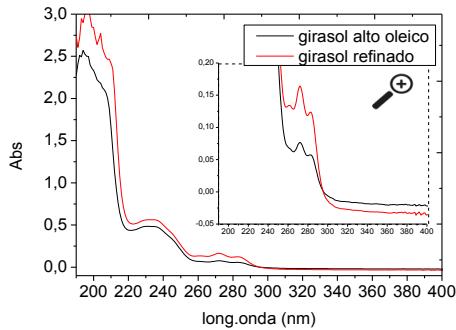
A su vez, se comprobó cómo tras realizar sucesivos ensayos y limpiar las ventanas ópticas, no existía una acumulación de señal de fondo significativa (Figura 4. 7).



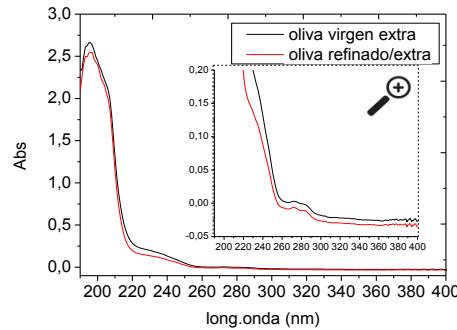
**Figura 4. 7.** Blancos de las ventanas ópticas tras realizar sucesivos ensayos

Una vez puesto a punto el método de análisis directo de las muestras en fase líquida, se analizaron diversas muestras de aceites para obtener sus

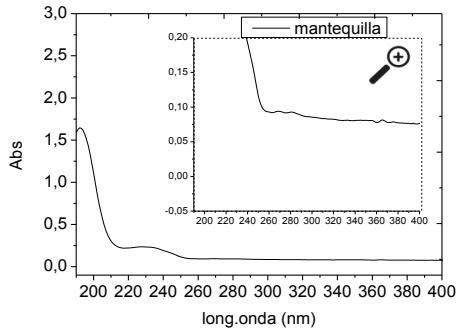
correspondientes espectros UV-Vis. En las Figura 4. 8 a Figura 4. 11 se muestran los resultados que fueron obtenidos.



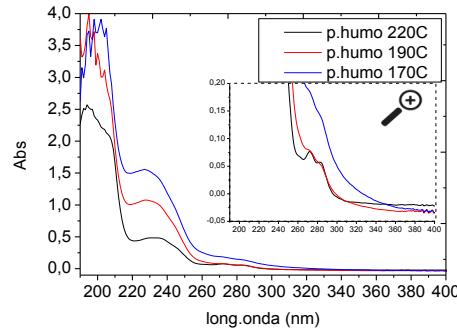
**Figura 4. 8.** Espectro en fase líquida de aceite girasol alto oleico y girasol refinado



**Figura 4. 9.** Espectro en fase líquida de aceite oliva virgen extra, y oliva refinado/extra



**Figura 4. 10.** Espectro en fase líquida de mantequilla



**Figura 4. 11.** Espectro en fase líquida de aceite de girasol alto oleico, degradado con distintos PHV

En función del tipo de muestra se observan distintas bandas espectrales, lo cual puede ser atribuido a su diferente composición de triglicéridos, así como a los compuestos minoritarios (ej. pigmentos, antioxidantes...); siendo capaces distinguir las siguientes categorías:

- aceite de oliva virgen extra, oliva refinado/extra.
- aceite de girasol alto oleico y girasol refinado.

- mantequilla.
- aceite de girasol alto oleico con varios niveles de degradación.

Se observa cómo cada familia de aceite muestra un espectro característico, y por lo tanto sería posible clasificarlos a partir de sus coeficientes  $\Delta K$  tal como se ha comentado anteriormente (Figura 4.2). Sin embargo, dado que el objetivo de esta Tesis doctoral es la caracterización de los compuestos volátiles, no se realizaron estudios adicionales. Esta información se utilizó como se verá posteriormente, para ver si era posible relacionarla con los volátiles generados.

En cuanto a las muestras de aceite con diferentes niveles de degradación, se observa cómo se produce un aumento de las bandas espectrales a 200, 230 y 270nm, lo cual concuerda con la literatura [1-4, 7, 11], pudiéndose atribuir a los productos de descomposición del aceite.

#### **4.4. DESARROLLO DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL PARA ANÁLISIS EN FASE GAS**

El dispositivo instrumental que se va a utilizar para poder detectar los volátiles que se producen durante la degradación, y por tanto determinar el PHQ y/o PHF, es una celda óptica en la que de forma simultánea se produce el calentamiento del aceite y se realiza la medida. Esta celda se coloca en el compartimento de muestras del espectrofotómetro, remplazando a la celda convencional. Para diseñarla se utilizó como punto de partida una celda de gases que fue diseñada, en el grupo de investigación, para otros estudios anteriores [15, 16]. No obstante, debido a que las condiciones de trabajo con aceites diferían del uso inicial de la celda, fue necesario realizar un gran número de modificaciones y optimizaciones, lo que dio lugar a un dispositivo prácticamente nuevo.

A lo largo del capítulo se mostrarán estas modificaciones hasta llegar finalmente a la puesta a punto del método, y poder obtener señales representativas, reproducibles y con la suficiente sensibilidad.

#### 4.4.1. Dispositivo inicial

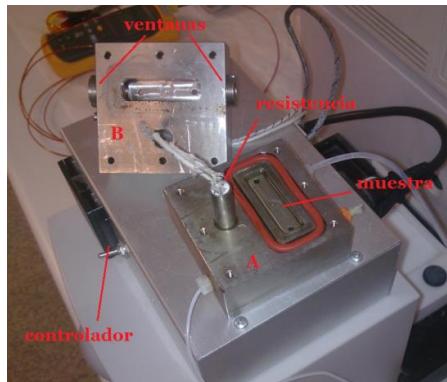
El dispositivo consta de dos elementos, una cámara de medida donde se introduce la muestra a analizar, y un controlador mediante el cual es posible regular la temperatura de la resistencia mediante un termopar. Dicha cámara a su vez se compone de otras dos:



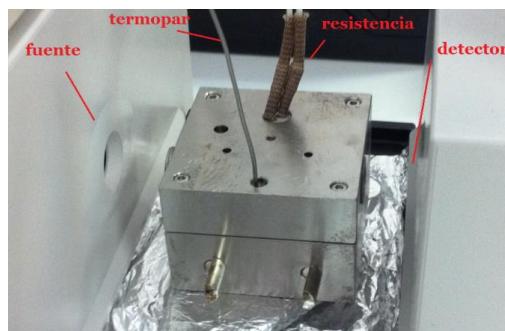
**Figura 4. 12.** Cámara de muestra



**Figura 4. 13.** Cámara de volátiles



**Figura 4. 14.** Dispositivo para análisis de gases. Controlador y cámara abierta



**Figura 4. 15.** Dispositivo para análisis de gases. Cámara cerrada, y en el compartimento de muestra del espectrofotómetro

**(A) Cámara de muestra (Figura 4. 12):** se trata de un bloque de acero mecanizado en la que se incorporan unas conducciones mediante las cuales es posible trabajar con un flujo continuo. Además, posee un pequeño compartimento de muestra en el caso de que se deseara trabajar en discontinuo. Esta cámara puede ser calentada a través de la resistencia eléctrica, anteriormente indicada, que va colocada en el orificio diseñado para tal efecto.

**(B) Cámara de volátiles (Figura 4. 13):** es un bloque de acero similar a la cámara de muestra, de 15ml de volumen y un paso óptico de 5cm, en el cual hay una obertura donde se retienen los volátiles generados para su análisis por técnicas espectroscópicas. Esta cámara posee dos orificios que alojan las ventanas ópticas, sellando la cavidad mediante el uso de unas juntas tóricas y así evitar la fuga de los volátiles.

Ambas cámaras, la de muestra y la de volátiles, van unidas y cerradas a través de unos tornillos, y una junta tórica, mediante los cuales se asegura una cierta estanqueidad (Figura 4. 14 y Figura 4. 15).

#### **4.4.2. Diferencias frente al dispositivo inicial**

Como se ha comentado, para fabricar el dispositivo de análisis de aceites se partió de uno, que fue diseñado inicialmente para otro uso diferente al que se le quería dar, así como para unas sustancias de diferente naturaleza a los aceites de consumo [15]. Por esta razón, el dispositivo presentaba una serie de características que no eran adecuadas a la aplicación que se le quería dar en este trabajo:

- Había sido diseñado para volatilizar analitos a bajas temperaturas ( $<150^{\circ}\text{C}$ ), inferior a la temperatura que se desea alcanzar con las muestras de aceites.

- Las muestras objeto de estudio eran disoluciones químicas acuosas, de fácil limpieza. Algo totalmente distinto a los aceites, y especialmente difícil tras someterlos a su degradación.

- El método de trabajo era en continuo (pasando un flujo de muestra). En nuestro caso, las medidas se quieren realizar en un sistema totalmente cerrado.

Todo esto obligó a tener que rediseñar el dispositivo inicial. En el Anexo 4.2 y 4.3 se describen las diversas modificaciones y mejoras que fueron realizadas para poder adecuarlo a la metodología que se quería aplicar en este trabajo. Cabe destacar entre estos estudios, el estudio de blancos, así como el efecto sobre la señal según la cantidad de muestra; a través de los cuales es posible obtener el límite de detección y de cuantificación:

**Tabla 4. 3.** Valores calculados de LD y LC

	<b>195nm</b>	<b>250nm</b>
<b>Límite de detección</b>	$0,024\mu\text{L} = 0,022\text{mg}$	$0,11\mu\text{L} = 0,10\text{mg}$
<b>Límite de cuantificación</b>	$0,081\mu\text{L} = 0,073\text{mg}$	$0,37\mu\text{L} = 0,33\text{mg}$

\* valores con la correspondiente DER del método

#### 4.4.3. Procedimiento de análisis de gases

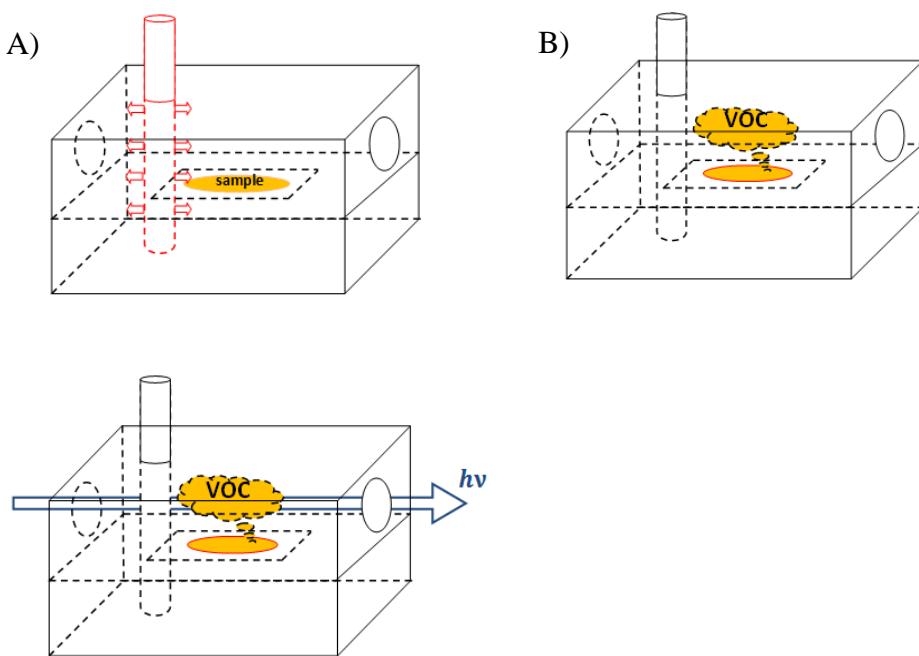
El procedimiento para analizar los gases generados es muy sencillo e intuitivo (Figura 4. 16):

- se deposita la muestra objeto de análisis en la cámara de muestra;
- se coloca la cámara de volátiles, cerrando el dispositivo de gases;
- se sitúa el dispositivo en el compartimento de muestra de un espectrofotómetro mediante un soporte hecho a medida (diseñado a tal efecto para soportar elevadas temperaturas);
- se comienza a calentar con la resistencia eléctrica (A);

- conforme se produce el calentamiento de la celda, se generan los VOCs llegando hasta la cámara de volátiles (B) donde son simultáneamente analizados por espectroscopia UV-Vis (C);

- en todos los casos los ensayos se hicieron sin purgar con N<sub>2</sub> previamente la cámara, por lo que las condiciones de volatilización se corresponden con una atmósfera de aire convencional. Esto implica que de forma simultánea a la ebullición, se producirá también la degradación del compuesto.

A través del uso de este dispositivo se quiso simular el proceso de degradación que sufren los aceites durante el cocinado y analizar los volátiles generados mediante UV-Vis. Esto fue posible gracias a la doble utilidad de la cámara de medida: por un lado permite generar los volátiles mediante calentamiento de la muestra, y a su vez, permite analizarlos in-situ por técnicas espectroscópicas.



**Figura 4. 16.** Esquema ilustrativo de la cámara de medida. A) Calentamiento de muestra; B) generación de VOC; C) análisis de los VOC por EAM UV-Vis

#### **4.4.4. Señales analíticas obtenidas**

El espectrofotómetro que se utiliza tiene un detector de fotodiodos, lo que permite obtener espectros casi instantáneos (cada 0,1 s), en función del tiempo, por lo que se puede seguir con facilidad el proceso que ocurre dentro de la cámara; la única limitación es el número de datos que el equipo puede registrar. De forma simultánea se va midiendo con el termopar la temperatura en el interior de la celda, lo que permite relacionar los espectros con la temperatura.

Una vez obtenidos los espectros, es posible también representar cómo varia la absorbancia a cualquier  $\lambda$  en función del tiempo que, usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, son fácilmente transformables en temperaturas. En todos los casos, se mostrarán los resultados obtenidos solamente a dos longitudes de onda (195 nm y 250 nm) que, como luego se explicará, se consideran representativas del proceso de degradación del aceite.

### **4.5. CARACTERIZACIÓN DE ACEITES POR EAM UV-VIS EN FASE GAS**

En primer lugar, para la mejor interpretación de los resultados, se analizaron diversas disoluciones de composición conocida y patrones de triglicéridos, para poder contrastar los espectros obtenidos con los de las muestras objeto de estudio.

#### **4.5.1. Patrones en fase gas**

A partir de la información que se obtuvo de la literatura (Capítulo 2) y el trabajo experimental por GC-MS (Capítulo 3), se ha visto que los VOCs mayoritarios que se generan durante la degradación del aceite son: aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.

Por lo tanto, teniendo en cuenta los compuestos mayoritarios que se esperaban obtener, así como la información que permite obtener la técnica de Espectroscopia UV-Vis, se analizó el espectro en fase gas de dos disoluciones de composición conocida: aldehídos insaturados y ácidos carboxílicos (se decidió no incluir cetonas ya que los espectros UV-Vis de estas sustancias son muy similares a los aldehídos).

Las disoluciones analizadas fueron:

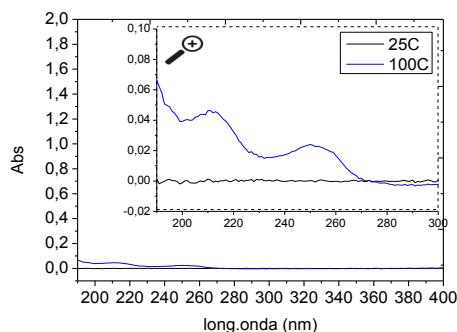
- La disolución compuesta por una mezcla de aldehídos, detallada en el Apartado 4.2.1 (Z-2-hexenal, .... Z-2-undecenal) en una concentración final en fase gas<sup>1</sup> de 1 mg·l<sup>-1</sup>.
- Una disolución de ácido hexanoico en fase gas<sup>1</sup> de 100 mg·l<sup>-1</sup>.

A continuación se muestran los espectros obtenidos (Figura 4. 17 y Figura 4. 18). Conforme se aumenta la temperatura para volatilizar la muestra y obtener su espectro en fase gas, se observa cómo:

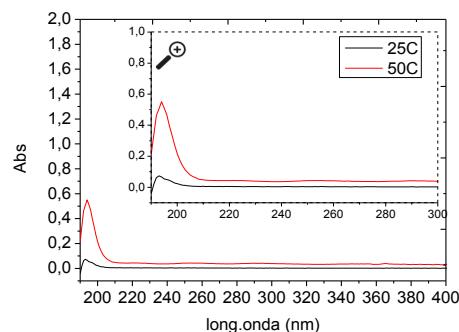
- \* Los aldehídos presentan dos máximos de absorción a 210 y 250 nm; este último máximo aparece desplazado respecto de lo que se observa en los espectros en fase líquida para estos compuestos (270 nm).
- \* El ácido carboxílico muestra un máximo en torno a 195nm, que es consistente con lo indicado anteriormente.

---

<sup>1</sup> Partiendo del stock de 10 mg·l<sup>-1</sup>, se depositó 1,5ml en la celda de muestra y se dejó que se evaporara el hexano (para reducir interferencias espectrales). De esta forma, al calentar y volatilizarse los 0,015mg de muestra en 15ml de volumen, se obtuvo una concentración final en fase gas de 1mg·l<sup>-1</sup>. De forma similar para la disolución de ác. carboxílico, se obtuvo 100mg·l<sup>-1</sup> en fase gas.



**Figura 4. 17.** Espectros en fase gas de  $5\mu\text{L}$  de la mezcla de aldehídos  $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

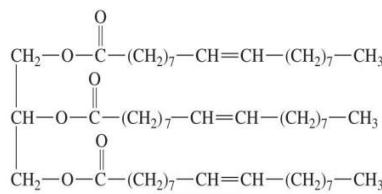


**Figura 4. 18.** Espectros en fase gas de  $5\mu\text{L}$  de ácido hexanoico  $100\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

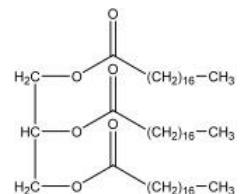
Como se puede ver en estos estudios, la longitud de onda de 195 nm permite realizar el seguimiento de los ácidos carboxílicos, mientras que la de 250 nm monitoriza la de los aldehídos (se decidió seleccionar 250nm porque era más específica que 210 nm), razones por las cuales fueron las longitudes de onda elegidas.

Además de la disolución de aldehídos y del ác. carboxílico, se analizaron dos patrones de TGC con el fin de obtener los espectros de VOCs de una muestra lo más similar posible al aceite de consumo utilizado, pero de composición totalmente conocida. Estos patrones fueron seleccionados teniendo en cuenta los TGC mayoritarios de las muestras seleccionadas (Tabla 3.1), así como la facilidad de su adquisición a través de los proveedores de reactivos químicos:

- Trioleato de glicerilo (o Trioleina), se trata de un TGC simple formado por tres moléculas de ácido oleico.
- Trimiristato de glicerilo (o Trimiristina), es un TGC simple formado por tres moléculas de ácido Mirístico.

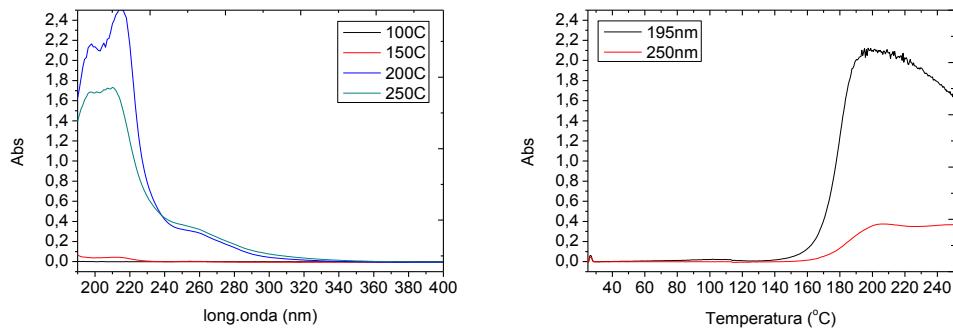


**Figura 4. 19.** Trioleato de glicerilo (o Trioleina)

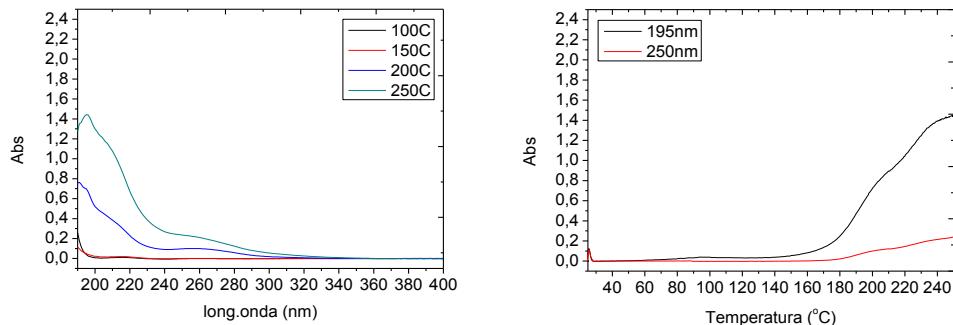


**Figura 4. 20.** Trimiristato de glicerilo (o Trimiristina)

Al observar los espectros UV-Vis y los registros a las dos longitudes de onda de referencia (Figura 4. 21 y Figura 4. 22), se pueden obtener las siguientes conclusiones:



**Figura 4. 21.** Espectro UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  Trioleina



**Figura 4. 22.** Espectro UV-Vis en fase gas de  $5\text{mg}$  Trimiristina

- Se aprecia cómo en torno a  $150\text{-}160^\circ\text{C}$  comienzan a generarse los VOCs y aparecen los primeros espectros UV-Vis.

- Dichos VOCs muestran bandas de absorción en torno a 195, 210 y 250nm, mostrando un perfil característico en función de la temperatura y el tipo de TGC.

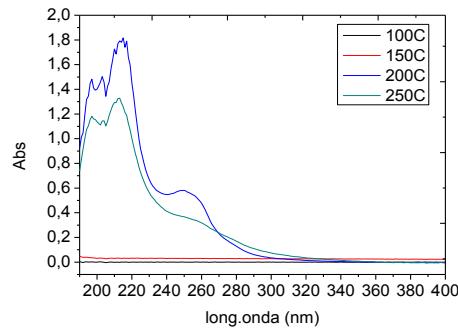
- A su vez, en función del tipo TGC se puede observar una determinada cinética. Para la Trioleína se aprecia cómo alcanza un máximo y posteriormente decrece, y lo que es más significativo, se modifica a su vez la forma espectral. En cambio, para la Trimiristina se produce un aumento progresivo sin apenas modificación de los espectros.

Estos resultados se tomaron como base para la comparación con las muestras de aceite estudiadas.

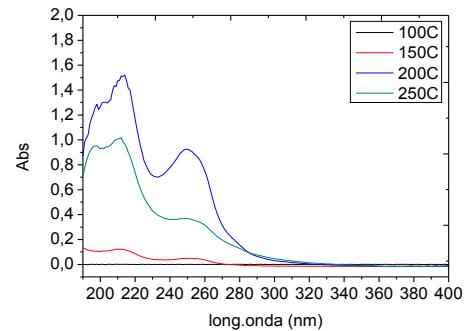
#### **4.5.2. Análisis de las muestras objeto de estudio**

Tras analizar los patrones, se obtuvieron los perfiles espetrales en fase gas de los diferentes tipos de muestras de aceite seleccionadas.

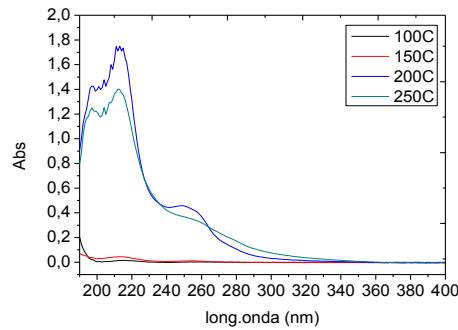
En las Figura 4. 23 a Figura 4. 28 se muestran los espectros y registros cinéticos que se obtuvieron.



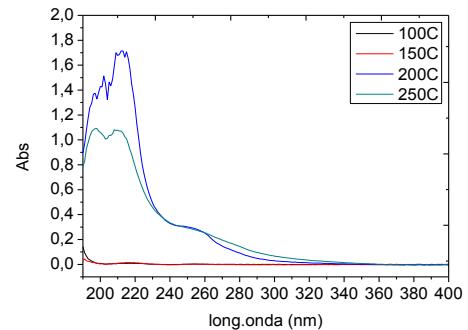
**Figura 4. 23.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  girasol alto oleico



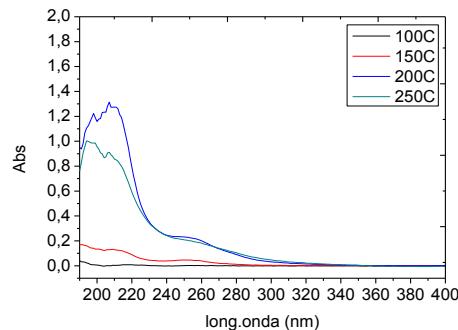
**Figura 4. 24.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  girasol refinado



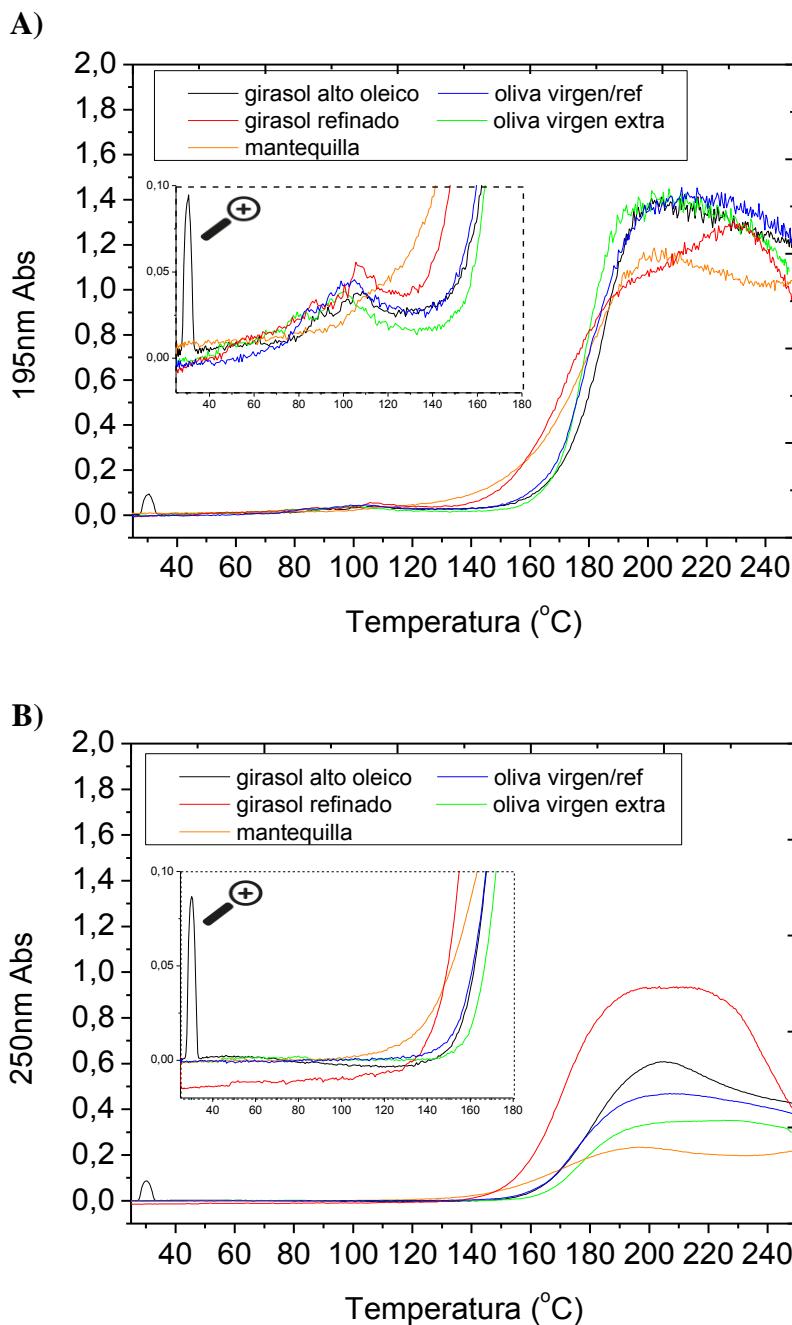
**Figura 4. 25.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  oliva extra/refinado



**Figura 4. 26.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  oliva virgen extra



**Figura 4. 27.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\text{mg}$  mantequilla



**Figura 4. 28.** Comparativa de registros cinéticos para diferentes tipos de muestras.  
A) 195nm, B) 250nm

**Tabla 4. 4.** Comparativa de resultados (PHQ, área) para diferentes tipos de aceites, y longitudes de onda

Muestra	PHV (°C)	195nm		250nm	
		PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
Girasol alto oleico	220	160	94,319	156	39,231
Girasol refinado	220	152	96,097	155	69,556
Oliva extra/refinado	190	162	100,2	148	33,54
Oliva virgen extra	190	165	96,477	165	24,413
Mantequilla	110	122	88,772	130	19,299

\* valores con la correspondiente DER del método

Estos resultados se han estudiado sobre la base de diferentes criterios:

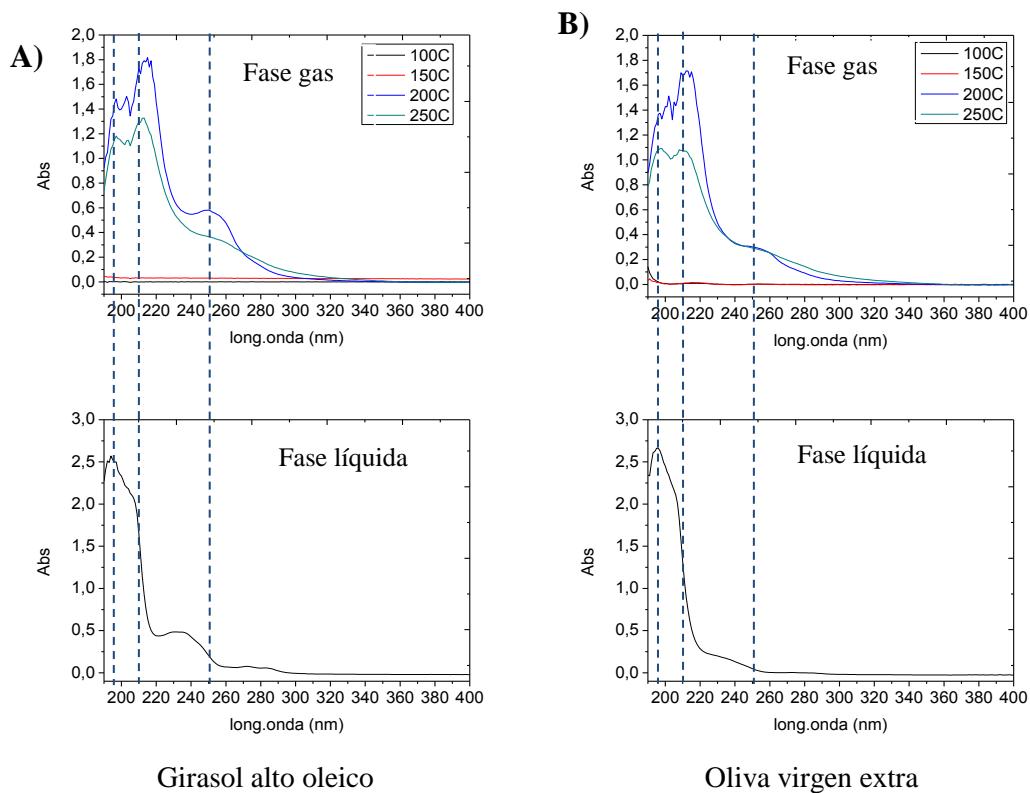
*A) Comparación con espectros en fase líquida*

Uno de los estudios que se realizaron fue el de contrastar de nuevo los espectros en fase gas con los obtenidos anteriormente en fase líquida (Figuras 4.8 a 4.11); esto permite corroborar con este dispositivo que no se está observando la ebullición de la muestra, si no su descomposición.

Al comparar los espectros en ambas condiciones (Figura 4.29), a pesar de que sean espectros muy similares (hay que tener en cuenta que son zonas espectrales poco específicas), se puede apreciar cómo los espectros en fase gas no corresponden con los obtenidos en fase líquida ya que las proporciones espectrales son diferentes.

Además, tal como se vio anteriormente en el Capítulo 3 tras haber realizado diversos estudios por TG y GC-FID, al trabajar en atmósfera de aire, la señal es debida principalmente a los productos de descomposición del aceite.

Por lo tanto, a la vista de estos resultados, se puede concluir que es posible detectar la degradación del aceite a través de los volátiles generados y logrando de esta forma detectar el PHQ a través de EAM UV-Vis.



**Figura 4. 29.** Diferencias espectrales entre fase gas y fase líquida para dos tipos de aceites. A) Girasol alto oleico, B) oliva virgen extra

*B) Comparación entre tipos de muestras en fase gas*

Al comparar los espectros y registros obtenidos en fase gas para distintos tipos de muestras, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Se aprecia cómo en torno a 120-160°C (en función del tipo de aceite), comienzan a surgir los espectros de VOCs generados.
- En general, se observan cómo los espectros obtenidos son similares entre si, mostrando máximos de absorción a 195, 210 y 250nm. En función del tipo de muestra se aprecian algunas discrepancias, por ejemplo la mayor contribución a 250nm de los aceites de girasol.

- A elevadas temperaturas (250°C) los espectros obtenidos son muy similares entre sí, homogenizándose las posibles diferencias espectrales que se habían observado a menores temperaturas.

- Al observar cómo evolucionan los espectros mediante los registros cinéticos (Figura 4. 28), así como sus áreas calculadas (Tabla 4. 4), se aprecia cómo:

- La temperatura de inicio a la cual se liberan VOCs (PHQ a 250nm), presentan el siguiente orden: mantequilla > oliva extra/refinado > girasol refinado > girasol refinado alto oleico > oliva virgen extra.
- El aceite girasol refinado, es el aceite que libera mayor cantidad de VOC, seguido del girasol alto oleico y el de oliva extra/refinado.

### *C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas*

Anteriormente en la literatura, se vio cómo algunos autores analizaban los aceites en fase líquida por UV-Vis y determinaban ciertos parámetros, como el nivel de degradación a partir del  $K_\lambda$  (4.1), o el tipo de aceite mediante el  $\Delta K$  (4.2). De forma similar, se quiso calcular estos parámetros a partir de los espectros UV-Vis en fase gas, para comprobar si era posible realizarlo y ver si existían algunas similitudes con los obtenidos en fase líquida.

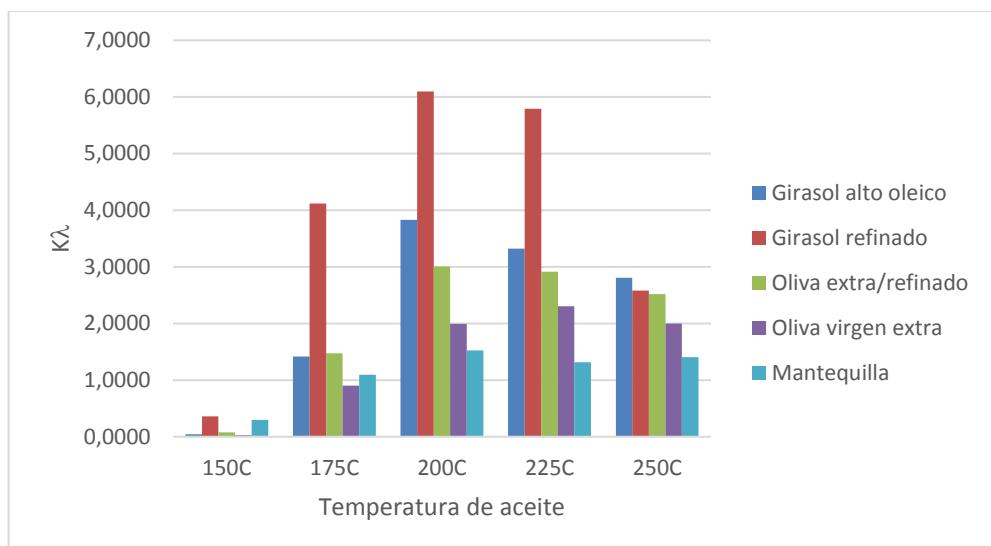
A continuación se muestra los valores obtenidos a partir de los espectros UV-Vis en fase gas:

#### Coeficiente de extinción ( $K_\lambda$ )

Par el cálculo de  $K_\lambda$  según (4.1), se seleccionaron las Abs a 250nm para diferentes temperaturas, con el fin de evaluar cómo evolucionaba. En cuanto a

la concentración (c), se calculó la concentración de aceite en fase gas (g/100ml) para dar un valor acorde al ya definido para los estudios en fase líquida.

En la Figura 4.30 se muestran los resultados que se obtuvieron. A partir de estos, se pueden concluir que:



**Figura 4. 30.** Evolución del coeficiente  $K_{250}$  con la temperatura a partir de los espectros UV-Vis en fase gas de diferentes tipos de aceites

- Es posible discernir el nivel de degradación de los aceites a partir de  $K_{\lambda}$  obtenido en fase gas; observándose claras diferencias en función del tipo de aceite.

- A partir de  $K_{\lambda}$ , es posible obtener conclusiones similares a las vistas anteriormente:

- El aceite de girasol y la mantequilla son los aceites que comienzan a degradar antes, mostrando mayor  $K_{\lambda}$  a 150°C.
- Los aceites de oliva, liberan menor cantidad de volátiles que los aceites de girasol (muestran menor  $K_{\lambda}$ ).

- Se observa un mayor nivel de degradación (mayor  $K_\lambda$ ) conforme el % en ácido oleico es menor. No para la mantequilla, ya que es una excepción al tratarse de una matriz completamente diferente a los aceites de girasol, o de oliva.

- Desde el punto de vista del desarrollo del sensor, y con vistas a su implementación, se podría definir un determinado nivel de  $K_\lambda$ , o valor límite, en el cual la degradación del aceite fuera muy elevado y se recomendara su reemplazo.

#### Coeficiente de extinción específica ( $\Delta K$ )

Par el cálculo de  $\Delta K$  según (4.2), se seleccionaron únicamente las Abs a 200°C, debido a que es la temperatura en el cual se pudieron apreciar las mayores diferencias espectrales según el tipo de aceite analizado.

En la Tabla 4.5 se observa cómo se pueden obtener diferentes tipos de  $\Delta K$  en función del tipo de aceite, concretamente:

- Se aprecian mayores valores para los aceites de girasol, que para los de oliva. A su vez, se aprecia un aumento de  $\Delta K$  conforme mayor es el % en ácido oleico (como por ejemplo al pasar de oliva virgen extra a extra/refinado)

- Los valores  $\Delta K$  obtenidos en fase gas, concuerdan de forma cualitativa con los obtenidos en fase líquida (Tabla 4.2).

**Tabla 4. 5.** Comparativa de  $\Delta K$  para distintos tipos de aceites

Muestra	$K_\lambda$ a 250nm	$K_\lambda$ a 246nm	$K_\lambda$ a 254nm	$\Delta K$
<b>Girasol alto oleico</b>	3,831	3,765	3,653	<b>0,122</b>
<b>Girasol refinado</b>	6,099	5,895	5,829	<b>0,237</b>
<b>Oliva extra/refinado</b>	3,007	2,987	2,862	<b>0,082</b>
<b>Oliva virgen extra</b>	1,991	2,031	1,919	<b>0,016</b>
<b>Mantequilla</b>	1,523	1,543	1,477	<b>0,013</b>

*D) Comparación con los patrones*

Si se tiene en cuenta los TGC patrón que fueron analizados, tanto su composición en ácidos grasos, como los espectros UV-Vis de los VOCs generados al degradarse, se plantea la hipótesis de que los espectros VOCs de las muestras de aceite con elevada proporción de ácido oleico, tendrán un comportamiento muy similar a la del patrón puro de Trioleina. En cuanto a las posibles diferencias que se pudieran observar, podrán ser atribuidas a la restante composición en ácidos grasos (sin tener en cuenta los compuestos minoritarios).

Teniendo en cuenta la anterior premisa, se procede a interpretar los espectros VOCs obtenidos:

- Aceites con elevado % en ácido oleico

Se observa cómo el girasol alto oleico, oliva extra/refinado y oliva virgen extra, muestran unos espectros VOCs muy similares.

Se aprecia una mayor proporción a 250nm para el caso del girasol alto oleico y el de oliva extra/refinado, lo cual podría ser indicativo de una mayor liberación de aldehídos causada por su diferente composición en ácidos grasos.

- Aceites con reducido % en ácido oleico

Se puede observar cómo para el caso de la mantequilla y el girasol refinado se obtienen espectros VOCs significativamente diferentes.

Como se ha comentado previamente, esto es debido a su diferente composición en ácidos grasos y por ello, las diversas reacciones de descomposición. En concreto, para el caso del girasol refinado, se aprecia un aumento notable a 250nm, lo cual puede ser atribuido a una mayor liberación de aldehídos.

- Evaluación de los registros cinéticos

En cuanto a los registros cinéticos, se observa cómo comienzan antes a liberarse VOCs por aquellas muestras con menor proporción en ácido oleico (mantequilla y girasol refinado).

A elevadas temperaturas (250°C), se aprecian similares espectros para todos los tipos de muestras, lo cual podría ser debido a que:

- Se ha producido el consumo del resto de especies diferenciadoras, quedando únicamente aquellas comunes para todos los tipos de triglicéridos.
- Se ha producido el consumo total de la muestra, de forma que estamos viendo otros tipos de reacciones (ej. combustión de residuos carbonáceos).

#### *E) Punto de Humo Químico*

Los resultados experimentales obtenidos indican que mediante medidas de absorción molecular, tanto espectros como medidas a longitudes de onda concretas, es posible observar la descomposición química del aceite (PHQ) a temperaturas inferiores a las que se observa el PHV, de igual forma que pudo verse anteriormente mediante TG y el prototipo GC-FID, obteniéndose unos valores de PHQ muy similares. Estos valores se indican en la Tabla 4.4. Esto valida el uso de medidas de absorción UV-Vis, a las longitudes de onda indicadas, como base de un sensor de PHQ.

Como ya ha sido comentado, la definición que se daría para el PHQ, sería el momento en el cual se aprecia la degradación del aceite a través de la formación de compuestos volátiles; es decir, al observar los primeros espectros UV-Vis que fueran detectados con una señal 10s superior a la desviación del blanco.

De las longitudes de onda estudiadas, la de 250 nm es la más adecuada por ser específica a los aldehídos (con menores interferencias espectrales), por lo que sería la  $\lambda$  a la cual se diseñaría el sensor.

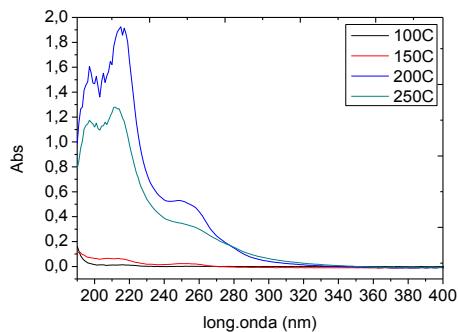
Por otro lado, cabe destacar como no hay correlación exacta entre el PHV y el PHQ (ver Tabla 4.4).

#### 4.5.3. Efecto de la degradación del aceite en las señales

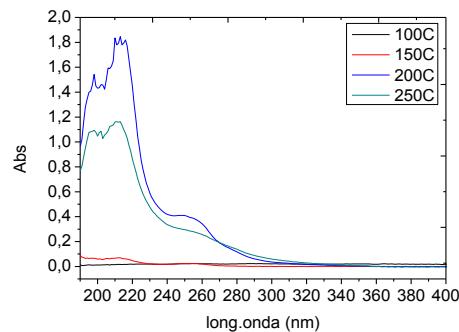
En el Capítulo 2 se ha visto como un menor punto de humo visual está correlacionado principalmente con un mayor contenido en ácidos grasos libres. De igual forma que se analizó en fase líquida, una misma muestra de aceite con diferentes PHV (la cual había sido previamente degradada), se analizó también en fase gas.

##### A) Comparación con espectros en fase líquida

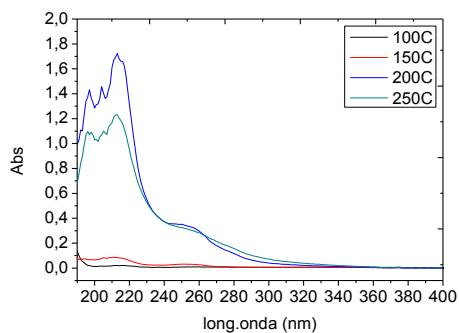
En las Figura 4. 31 a Figura 4. 34 se muestran los espectros y registros obtenidos para las muestras de aceite con diferente nivel de degradación.



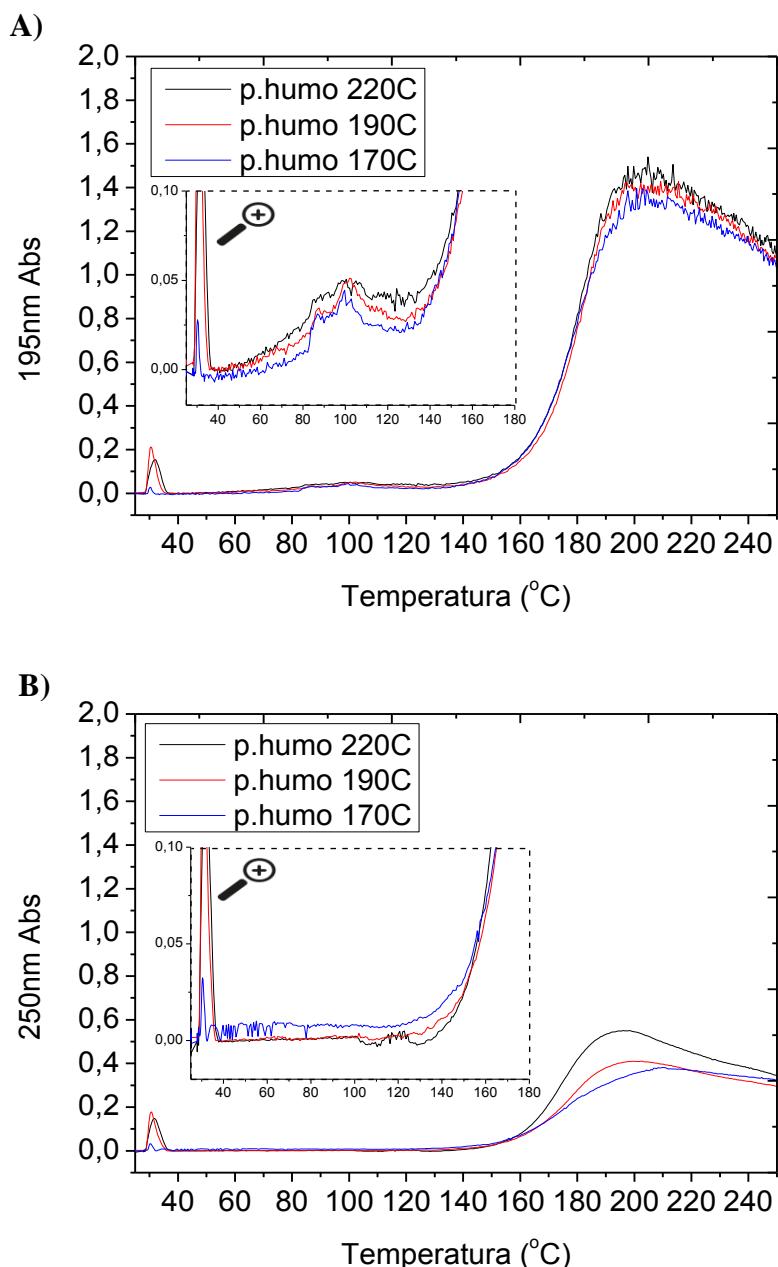
**Figura 4. 31.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  de aceite de girasol alto oleico, con PHV  $220^\circ\text{C}$



**Figura 4. 32.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  de aceite de girasol alto oleico degradado, con PHV  $190^\circ\text{C}$



**Figura 4. 33.** Espectros UV-Vis en fase gas de  $5\mu\text{L}$  de aceite de girasol alto oleico degradado, con PHV  $170^\circ\text{C}$



**Figura 4. 34.** Comparativa de registros cinéticos para muestras con diferentes PHV.  
A) 195nm, B) 250nm

**Tabla 4. 6.** Comparativa de resultados (PHQ, área) para aceites con diferente nivel de degradación

<b>Muestra</b>	<b>195nm</b>		<b>250nm</b>	
	<b>PHQ (°C)</b>	<b>Área</b>	<b>PHQ (°C)</b>	<b>Área</b>
girasol algo oleico, con PHV 220C	160	105,75	130	38,751
girasol algo oleico, con PHV 190C	159	99,033	125	29,088
girasol algo oleico, con PHV 170C	159	97,435	120	28,599

\* valores con la correspondiente DER del método

A partir de los espectros en disolución (Figura 4. 11), se observó cómo al aumentar el grado de degradación del aceite (y por tanto reducir su PHV), los espectros UV-Vis aumentaban debido a la descomposición de los triglicéridos (según la literatura, debido a los hidroperóxidos y/o dienos conjugados).

Si comparamos los espectros en fase líquida con los obtenidos en fase gas, se aprecia cómo los espectros UV-Vis difieren. Lo cual confirma que en fase gas se están obteniendo los espectros UV-Vis de los compuestos volátiles que se forman durante la degradación del aceite.

#### *B) Comparación entre tipos de muestras en fase gas*

Al comparar los espectros obtenidos para diferentes niveles de degradación:

- El punto de inicio al cual se generan los VOC (PHQ) cambia para 250nm en función de la degradación del aceite, tendiendo a disminuir con la degradación (desde 130 hasta 120°C).

- Los espectros obtenidos son muy similares entre sí, mostrando máximos de absorbancia a 195, 215 y 250nm. La diferencia entre muestras radica en una pequeña disminución de la banda de 250nm conforme mayor es la degradación del aceite.

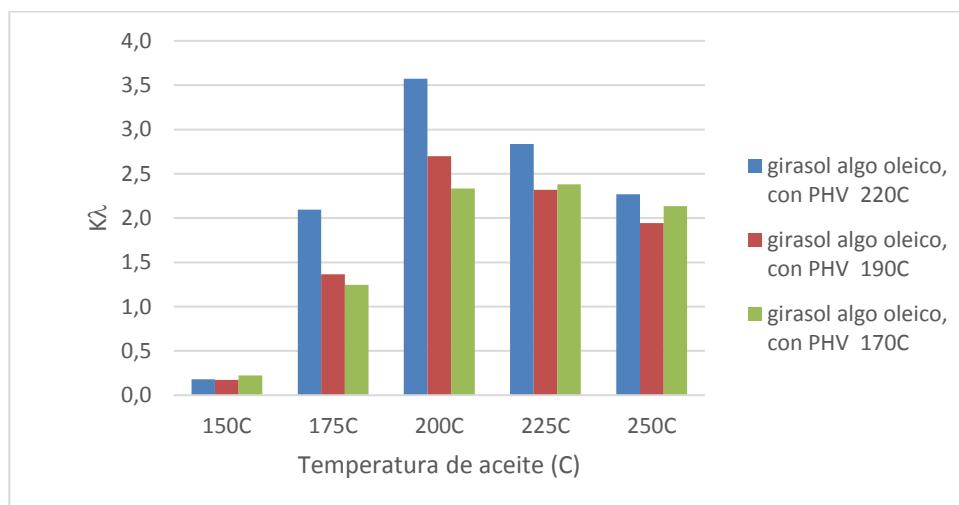
- A 250nm, se aprecia cómo la cantidad y la velocidad con la que se liberan gases es menor.

### *C) Evaluación de $K_\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas*

De igual forma que se hizo para los distintos tipos de aceites, se calculó los coeficientes  $K_\lambda$  y  $\Delta K$  para los distintos aceites degradados.

#### Coeficiente de extinción ( $K_\lambda$ )

A partir de la Figura 4.20, se puede concluir cómo:



**Figura 4. 35.** Evolución del coeficiente  $K_{250}$  con la temperatura a partir de los espectros UV-Vis en fase gas de diferentes tipos de aceites

-  $K_\lambda$  disminuye conforme aumenta el estado de degradación del aceite, lo cual puede ser indicativo de un agotamiento de las especies volátiles.

- No obstante, para elevadas temperaturas (225 y 250°C), se aprecia cómo se produce un cambio de tendencia para el aceite más degradado (con PHV170C); el cual posee un  $K_\lambda$  superior, o muy próximo, a los aceites menos degradados. Esto podría ser debido a que se estén liberando otros tipos de volátiles diferentes a los convencionales (probablemente compuestos acumulados tras los sucesivos ciclos de degradación del aceite).

#### Coeficiente de extinción específica ( $\Delta K$ )

Tras haber calculado el  $\Delta K$  (Tabla 4.7), se observa cómo al aumentar el estado de degradación del aceite, se produce un ligero aumento de  $\Delta K$ ; obteniéndose curiosamente el mismo valor para los dos aceites con mayor nivel de degradación.

Para poder averiguar si estas variaciones son significativas, habría que realizar sucesivas réplicas de cada tipo de aceite y comprobar si estas  $\Delta K$  son realmente características de estos aceites.

**Tabla 4. 7.** Comparativa de  $\Delta K$  para aceites con diferente nivel de degradación

Muestra	$K\lambda$ a 250nm	$K\lambda$ a 246nm	$K\lambda$ a 254nm	$\Delta K$
girasol algo oleico, con PHV 220C	3,468	3,475	3,303	<b>0,079</b>
girasol algo oleico, con PHV 190C	2,697	2,644	2,585	<b>0,082</b>
girasol algo oleico, con PHV 170C	2,327	2,334	2,156	<b>0,082</b>

#### *D) Interpretación de los resultados*

Al comparar los espectros obtenidos con la mayor degradación de los aceites, se puede concluir lo siguiente:

- El PHQ cambia para los tres tipos de aceites. Al aumentar el grado de degradación del aceite, disminuye el PHV y también el PHQ, aunque no hay una relación directa entre ambos, sí que la hay cualitativa, tal como se podrían esperar en función de lo descrito en la literatura [17-19].

- Mediante la banda de 250nm se ha visto cómo se produce un decaimiento conforme la degradación del aceite es mayor. Se podría pensar que esto es un indicativo de que las especies responsables de formación de aldehídos durante la descomposición se han reducido (por ejemplo ácido oleico). No obstante, esta hipótesis se deberá confirmar con estudios adicionales.

#### **4.6. CONCLUSIONES**

Aunque a lo largo del capítulo se han comentado y discutido los resultados, puede resultar más claro hacer un resumen y presentarlas de forma conjunta.

- En primer lugar, destacar como se logró poner a punto un dispositivo y un método para el análisis por UV-Vis de los VOCs generados durante la degradación de los aceites. El dispositivo permite realizar de forma sencilla este tipo de estudios y puede ser una alternativa a otros dispositivos más complejos.

- A partir de los espectros obtenidos en fase líquida, no se observan grandes diferencias entre las diferentes muestras y los patrones usados.

- Los estudios en fase gas han permitido obtener conclusiones interesantes. A partir de 120°-160C los triglicéridos comienzan a degradarse y generar productos de descomposición (principalmente aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) que son detectados mediante UV-Vis. Además, en función de la composición en TGCs, se obtienen unos espectros y cinéticas característicos.

- En general para todas muestras de aceite se observan espectros UV-vis de los volátiles con máximos a 195, 210 y 250nm. La medida a 195 permite el seguimiento de la degradación de los TGC a través de los ác. carboxílicos, mientras que la banda a 250 nm permite la detección de los aldehídos, siendo esta una de las bandas más importantes.

- A temperaturas muy elevadas se aprecia un cierto agotamiento de la muestra y una posible degradación de los residuos carbonáceos, lo cual hace que se obtengan espectros UV-Vis similares para todas muestras de aceite. La banda del ácido empieza a decrecer mientras que la de los aldehídos se mantiene.

- A partir de la caracterización UV-Vis de los volátiles del aceite, se ha definido el parámetro de “Punto de Humo Químico (PHQ)” como el momento en el cual se detectan las primeras señales (espectros) UV-Vis debidas a la degradación del aceite. Mediante la detección del PHQ se ha dado solución a uno de los problemas que pretendía abordar esta Tesis doctoral, que era la de caracterizar la descomposición del aceite a través de un parámetro no subjetivo, en concreto a través de EAM UV-Vis. Además, de las siguientes ventajas: A) es capaz de anticiparse al PHV; B) permite obtener información química en función del espectro UV-Vis característico.

- La absorbancia a 250 nm (aldehídos) puede ser una buena señal analítica para establecer la degradación del aceite y por tanto el PHQ, por lo que podría ser de interés construir un sensor óptico basado en ella.

- A raíz de los resultados obtenidos con distintas muestras de aceite, no se ha visto una correlación exacta entre el PHV y el PHQ, aunque sí hay, en algunos casos, una cierta relación cualitativa. De hecho, para algunos aceites se observan valores inversos, conforme mayor su PHV, el PHQ es menor.

- A través de diversos parámetros, como el PHQ,  $K_\lambda$ , y la cantidad de volátiles generados; se ha visto un mayor nivel de degradación conforme el % en ácido oleico es menor.

- Gracias a la puesta a punto de esta metodología para el análisis espectroscópico de gases por EAM UV-Vis, se han sentado las bases para realizar futuros estudios y caracterizaciones de muestras para evaluar los VOCs generados durante su degradación y evaluar los diversos fenómenos que puedan sufrir.

#### **4.7. REFERENCIAS**

1. Antolin, I.P. and M.M. Meneses, *Application of UV-visible spectrophotometry to study of the thermal stability of edible vegetable oils*. Grasas Y Aceites, 2000. **51**(6): p. 424-428.
2. Guillen, M.D. and N. Cabo, *Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils*. Food Chemistry, 2002. **77**(4): p. 503-510.
3. Jeff Head, M.S., *Evaluating the Purity of Olive Oil using the Shimadzu UV-1800 Spectrophotometer. Application news*. 2014.
4. Navas, J.A., et al., *Optimization of analytical methods for the assessment of the quality of fats and oils used in continuous deep fat frying*. Grasas Y Aceites, 2007. **58**(2): p. 154-162.
5. Xu, X.Q., *A new spectrophotometric method for the rapid assessment of deep frying oil quality*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000. **77**(10): p. 1083-1086.
6. Paul, S. and G.S. Mittal, *Dynamics of fat/oil degradation during frying based on optical properties*. Journal of Food Engineering, 1996. **30**(3-4): p. 389-403.
7. Marmesat, S., et al., *Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation*. Grasas Y Aceites, 2009. **60**(2): p. 155-160.
8. Torrecilla, J.S., et al., *Spectroscopic determination of the photodegradation of monovarietal extra virgin olive oils and their binary mixtures through intelligent systems*. Talanta, 2015. **144**: p. 363-368.
9. Goncalves, R.P., P.H. Marco, and P. Valderrama, *Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics*. Food Chemistry, 2014. **163**: p. 83-86.

10. Zhang, W.L., et al., *A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV-Vis spectrometry*. Food Chemistry, 2015. **185**: p. 326-332.
11. Armenta, S., et al., *The Use of Near-Infrared Spectrometry in the Olive Oil Industry*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010. **50**(6): p. 567-582.
12. Xu, X.Q., *A chromametric method for the rapid assessment of deep frying oil quality*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003. **83**(13): p. 1293-1296.
13. Khan, M.N., A. Sarwar, and M.F. Wahab, *Chemometric assessment of thermal oxidation of some edible oils*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **102**(1): p. 369-374.
14. *Reglamento CEE Nº2568/91 de la Comisión, relativo a las características de los aceites de oliva y sobre sus métodos de análisis*
15. Galban, J., et al., *Integrated analytical pervaporation-gas-phase absorptiometry: theoretical aspects and applications*. Analytica Chimica Acta, 2001. **434**(1): p. 81-93.
16. *P200101529. Cubeta de gases con separador de membrana para la medida directa por espectrometría de absorción molecular UV-VIS en fase gas de compuestos volátiles y/o volatilizables*. Universidad de Zaragoza.
17. Yen, G.C. and S.C. Wu, *Reduction of mutagenicity of the fumes from cooking oil by degumming treatment*. Food Science and Technology, 2003. **36**(1): p. 29-35.
18. Yen, G.C., et al., *Effects of antioxidant and cholesterol on smoke point of oils*. Food Science and Technology, 1997. **30**(7): p. 648-652.
19. Kochhar, S.P., *"Security" in industrial frying processes*. Grasas Y Aceites, 1998. **49**(3-4): p. 296-302.

CAPÍTULO 5.  
DESARROLLO DE UNA  
METODOLOGÍA PARA  
EL ESTUDIO DE ACEITE  
EN FASE GAS POR EAM  
UV-VIS EN  
CONDICIONES REALES  
DE COCINADO



**CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA  
PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR EAM  
UV-VIS EN CONDICIONES REALES DE COCINADO**

<b>5.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>143</b>
<b>5.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>144</b>
5.2.1. Selección y caracterización de la sartén .....	144
<b>5.3. CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL .....</b>	<b>145</b>
5.3.1. Descripción del prototipo de partida .....	145
5.3.2. Estudios de optimización del sistema instrumental .....	150
5.3.3. Estudios de los espectros .....	155
A) Descripción de los espectros .....	155
B) Origen de los espectros .....	158
5.3.4. Detección del PHQ y PHF .....	162
A) Interpretación de los resultados .....	162
B) Espectros en distintas atmósferas .....	164
<b>5.4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>166</b>
<b>5.5. REFERENCIAS .....</b>	<b>169</b>



## **5.1. INTRODUCCIÓN**

En el anterior capítulo se ha llevado a cabo el seguimiento de los volátiles generados durante el calentamiento del aceite a escala de laboratorio, pero teniendo en cuenta el objetivo final de la Tesis, el siguiente paso es la comprobación de los resultados obtenidos en situaciones reales de cocinado.

Debido a que los procesos de degradación del aceite dependen de diversos parámetros (descritos en Capítulo 2); en este capítulo se va a mostrar un nuevo sistema para trabajar en unas condiciones más próximas a la realidad y así evaluar las capacidades de un sensor UV-Vis para detectar el PHQ u obtener información sobre la degradación del aceite. La diferencia fundamental entre el dispositivo que se usará aquí y el mostrado en el Capítulo 4 es que ahora se trabajará con cantidades de muestra más elevadas, el dispositivo es abierto (dando una cierta opción a que se produzca la pérdida de compuestos formados) y habrá una presencia de aire más influyente y notoría que la observada anteriormente.

Antes de comenzar los estudios, fue necesario diseñar y poner a punto un sistema que permitiera detectar los VOCs generados mediante espectroscopia UV-Vis en unas condiciones similares al proceso de cocinado.

A lo largo de este capítulo se mostrará el diseño del dispositivo, así como las sucesivas modificaciones y mejoras que se realizaron con el fin de optimizar el método, poder obtener señales representativas, así como reproducibles.

Para finalizar, se compararán los resultados obtenidos con los estudios previos realizados a escala de laboratorio, con el fin de valorar las posibles similitudes o diferencias que pudieran existir, así como dar una interpretación a las señales.

## 5.2. EXPERIMENTAL

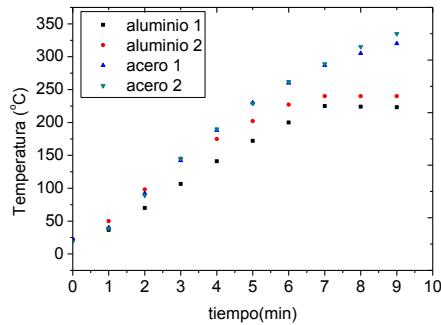
Los materiales que fueron utilizados son los ya descritos en anteriores capítulos (muestras de aceites, reactivos e instrumentación). En cuanto al resto de dispositivos, a lo largo del capítulo se irán describiendo para una mayor claridad expositiva.

### 5.2.1. Selección y caracterización de la sartén

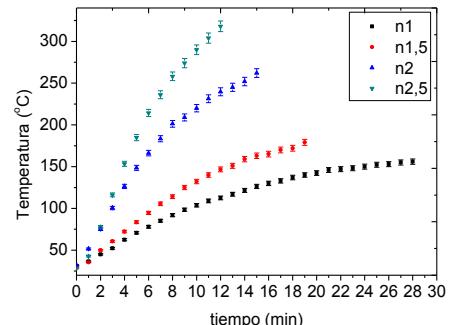
Con el objetivo de trabajar en unas condiciones similares a un proceso de cocinado, lo primero que se hizo fue seleccionar unos útiles representativos de una cocina real: una placa calefactora, y sartenes de diferentes materiales y marcas locales:

- Material de la sartén: primero de todo, se calentó una muestra de aceite girasol alto oleico, a máxima potencia de calentamiento, con diferentes tipos de sartenes (Figura 5. 1). A la vista de los resultados, se decidió seleccionar una sartén de acero ya que permitía alcanzar mayores temperaturas y por tanto sobrepasar el PHV de aceite (las sartenes de aluminio dispersan el calor rápidamente).

- Velocidad de calentamiento: se comprobó cómo afectaba la velocidad de calentamiento ya que la placa calefactora permitía elegir determinados valores discretos que iban desde “n1” hasta “n3”, de menor a mayor potencia de calentamiento respectivamente. Tras realizar 3 réplicas para cada rampa y registrar la temperatura del aceite (Figura 5. 2), se decidió seleccionar “n2.5” como óptima ya era posible alcanzar temperaturas elevadas en el menor tiempo posible, y sin resultar ser peligroso (“n3” fue descartado para evitar aproximarse al punto de auto-ignición del aceite).



**Figura 5. 1.** Temperatura del aceite con distintos tipos de sartenes. 30ml aceite girasol alto oleico. Calentamiento “n3”



**Figura 5. 2.** Temperatura del aceite para distintas potencias de la placa. 30ml de aceite alto oleico. Sartén de acero 1

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO INSTRUMENTAL

#### 5.3.1. Descripción del prototipo de partida

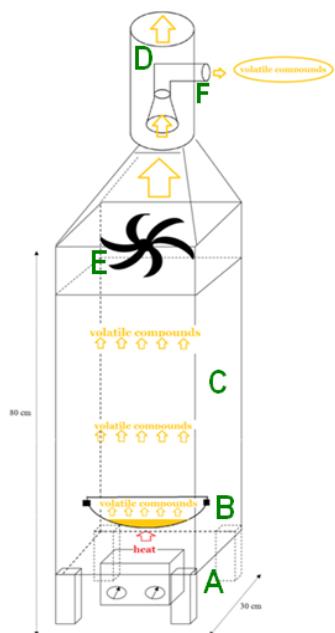
Tal como se ha comentado, se requiere el diseño de un dispositivo apropiado que simule el funcionamiento de una cocina convencional, y un dispositivo que simule el comportamiento de un sensor basado en medidas de EAM UV-Vis de una manera representativa.

Por todo ello, se planteó el diseño de un dispositivo que cumpliera con los siguientes requerimientos:

- Debía permitir calentar aceite de la forma más fielmente posible a como ocurre en una cocina convencional.
- A su vez, tenía que servir para captar los VOCs generados, de tal forma que fuera posible su análisis directo mediante espectroscopia UV-Vis.
- En el caso de que el análisis directo no fuera posible, este prototipo debería permitir realizar una toma de muestra para posteriormente analizarla mediante diversas técnicas.

- Debía ser un dispositivo de tamaño reducido, que permitiera el trabajo a escala de laboratorio, o su traslado a otras ubicaciones.

Teniendo en cuenta estos requerimientos, se realizaron diversos bocetos y diseños. La idea fundamental del dispositivo era que las lecturas se realizaran directamente en el compartimento de muestras de un espectrofotómetro usando una cubeta de flujo convencional, o el dispositivo de gases mostrado en el Capítulo 4. Para evitar condensaciones, la mayoría de los humos generados durante el proceso (que se producen en gran cantidad, sobre todo al final) serían expulsados al exterior, y solo una pequeña fracción de los mismos alcanzaría el espectrofotómetro. Todo ello llevó a construir el dispositivo mostrado en las Figura 5. 3 y Figura 5. 4, el cual consta de los siguientes componentes:



**Figura 5. 3.** Diseño esquemático del prototipo de cocina. A) Placa calefactora; B) sartén; C) estructura central; D) chimenea; E) ventilador; F) baipás



**Figura 5. 4.** Prototipo de cocina

- Una placa calefactora (A) dimensionada al de un fuego de cocina convencional y al de una sartén estándar (B). En esta parte se calientan las muestras y se generan los VOCs durante la degradación del aceite.

- Un cuerpo central en forma de ortoedro (C), construido a base de metacrilato y perfiles de aluminio, diseñado de tal forma que permita dirigir todos los VOCs que se producen durante el calentamiento del aceite a un punto deseado siguiendo un principio similar al de una chimenea. Como se ve en la figura, este cuerpo central no llega hasta el suelo, sino que hay una pequeña separación para permitir la circulación de los VOCs hacia la parte superior.

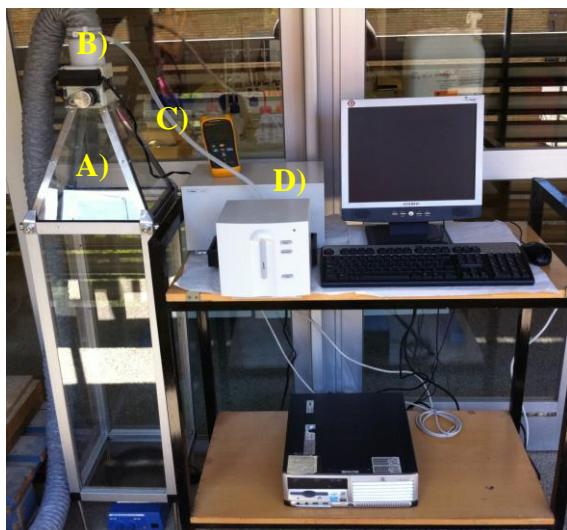
- Un dispositivo de captación de los VOCs generados para su expulsión por la parte superior (D). Dispone de un ventilador axial de 12cm de diámetro (E) para favorecer su focalización sobre el conducto de salida. Estos ventiladores fueron seleccionados acorde a los utilizados en campanas extractoras comerciales (posee un caudal máximo de  $160\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , siendo posible su regulación de forma manual).

- Un baipás (F) para poder realizar la toma de muestra de los gases. Esta salida se puede acoplar a diversas celdas y accesorios de Espectroscopia UV-Vis (Figura 5. 5), o incluso ofrece la opción de realizar una toma de muestra mediante extracción en fase sólida (SPE) para posteriormente analizar los volátiles por GC-MS.



**Figura 5. 5.** Ejemplo celdas y útiles para la toma de muestra de VOCs  
A) Celda de flujo convencional; B) dispositivo de análisis de gases; C) cartucho y bomba para toma de muestra mediante extracción en fase sólida (SPE)

Como se aprecia en la Figura 5.6, el dispositivo se acopló al espectrofotómetro UV-Vis a través de una pequeña tubería de silicona, que actuaba como bifurcación. Como útil para realizar la toma de muestra, se seleccionó el dispositivo de análisis puesto ya a punto en el Capítulo 4 (Figura 5. 5B); al cual se le había incorporado unas conexiones de gases 1/8" en la parte superior de la celda de volátiles (Figura 5.7) para poder conectarlo a la tubería de silicona. De forma adicional, se usó una pequeña bomba para gases (conectada a la segunda conexión 1/8") con el fin de favorecer la toma de muestra, aumentar la concentración de VOCs y así conseguir una mayor sensibilidad.



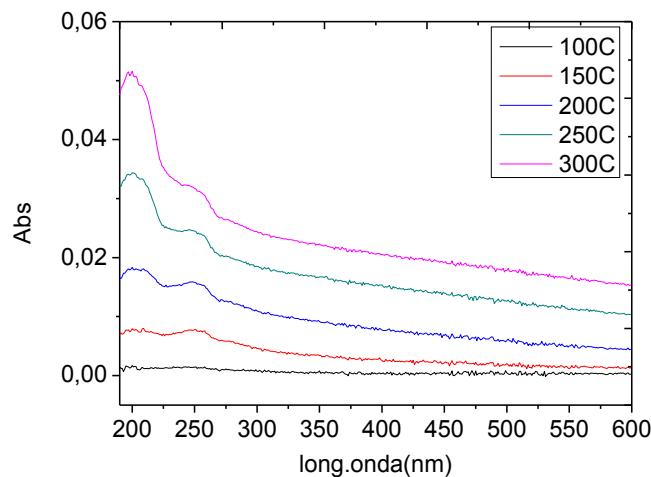
**Figura 5. 6.** Montaje prototipo acoplado al espectrofotómetro UV-Vis. A) Prototipo de cocina; B) baipás; C) tubería de silicona; D) espectrofotómetro con dispositivo de análisis de gases



**Figura 5. 7.** Cámara de volátiles con dos conexiones de gases 1/8"

En la Figura 5. 8 se observan los espectros UV-Vis que se obtuvieron durante el calentamiento del aceite. Se puede apreciar cómo las señales

espectrales fueron relativamente pequeñas (en torno a 0,05Abs). Además, se puede distinguir cómo aparecen unos picos espectrales con máximos a 200nm y 250nm, presentando una cierta similitud con los espectros UV-Vis ya vistos anteriormente en el Capítulo 4.



**Figura 5.8.** Espectros UV-Vis al calentar 100ml de aceite de girasol alto oleico

Además de los picos de Abs UV-Vis, se aprecia un incremento relativamente grande de la línea base con una contribución cercana al 50% sobre la señal total. Este efecto es debido, al menos en parte, al fenómeno de dispersión de luz producido por la formación de partículas de elevado tamaño, durante el calentamiento del aceite. Esta señal que, de alguna manera era esperable, es muy interesante para los objetivos de la Tesis; y sobre ella se discutirá en detalle más adelante.

Tras evaluar el tipo de señales que permite obtener el dispositivo, se llegó a la conclusión de que el sistema debía mejorarse debido a que:

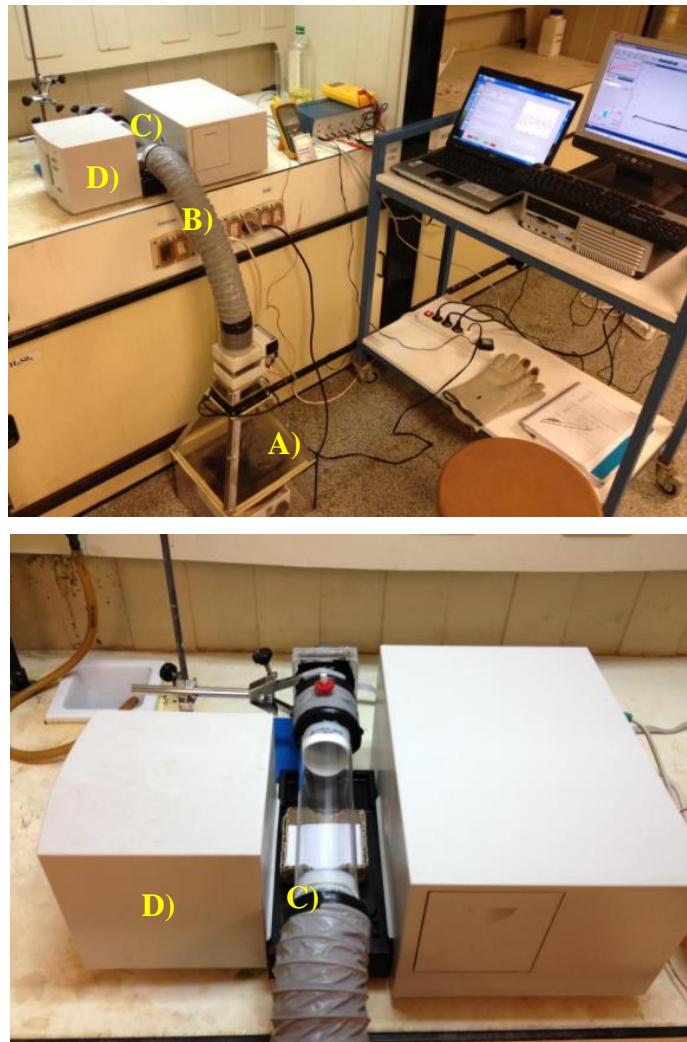
1) Se obtenían señales muy bajas. Esto se atribuyó a que se estaba desfavoreciendo el llenado de la celda de gases, donde posteriormente se realizaba el análisis por UV-Vis; no solamente porque se recoge una pequeña fracción de la mezcla de volátiles, sino también porque esa fracción, que de acuerdo con la sección relativa del tubo debería ser de 15%, no parece ser (a la vista del comportamiento hidrodinámico observado visualmente) enteramente captada hacia la celda de medida, por lo que la proporción de gas muestreado es menor (y probablemente muy irreproducible). Por lo tanto, a pesar de haber colocado una bomba para favorecer la toma de muestra, se consideró necesario realizar algún tipo de mejora o modificación del prototipo con el objetivo de favorecer este flujo de gases hasta la celda, y de esta forma aumentar la sensibilidad del método.

2) Se obtenían señales de fondo muy altas. El desplazamiento de la línea base observado podría ser debido al arrastre de una gran cantidad de partículas, o a fenómenos de condensación de los volátiles. No obstante, no se tenía claro si era debido a un defecto de diseño.

3) Aunque no se muestra en la figura, las señales fueron poco reproducibles.

### **5.3.2. Estudios de optimización del sistema instrumental**

Partiendo del dispositivo anterior, se realizaron una serie de mejoras tendentes a corregir los problemas de sensibilidad y reproducibilidad anteriormente comentados. Los ensayos, que se describen de forma pormenorizada en el Anexo 5.1, dieron lugar a un dispositivo mejorado que se muestra en la Figura 5. 9. Las modificaciones se resumen a continuación:



**Figura 5.9.** Nuevo prototipo de cocina; A) Prototipo de cocina; B) boca de salida; C) celda de cuarzo; D) espectrofotómetro

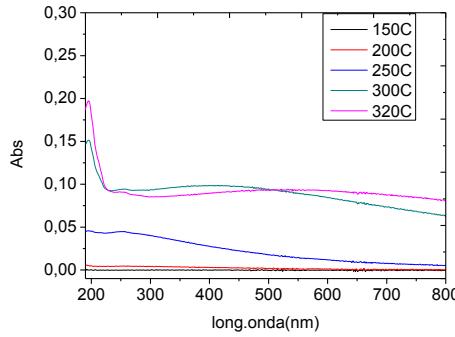
**1.- Eliminación del muestreo.** Se eliminó el tubo muestreador (Figura 5.6C), y en su lugar se decidió enfocar la boca de la salida hacia el espectrofotómetro (Figura 5.9B) mediante un tubo de cuarzo. El paso óptico que proporcionó este tubo de cuarzo fue el máximo disponible en el compartimento de muestras y muy homogéneo en toda su extensión. Permitió mejorar la sensibilidad unas tres veces.

Un aspecto que resultó esencial fue la longitud del tubo que unía el prototipo de cocina con el tubo de cuarzo (B en la figura 5.9).

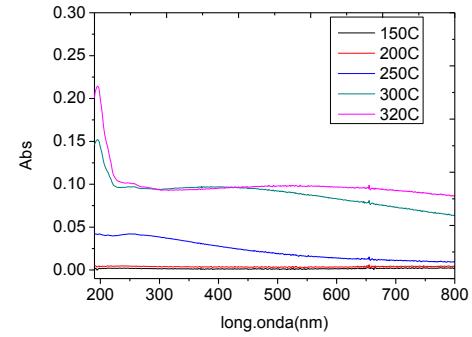
**2.- Uso de campana extractora.** Los anteriores ensayos se realizaron trabajando al aire libre, lo cual suponía que podría existir una cierta irreproducibilidad en función de las condiciones climatológicas, que se podrían transmitir a las señales. Con el uso de la campana se consiguió trabajar en un ambiente más controlado, evitando posibles variaciones debidas a corrientes de aire, o bajas temperaturas que hicieran condensar los VOCs (en los sistemas de trabajo reales, como en las cocinas, se consiguen situaciones equivalentes a esta). Esto contribuyó notablemente a mejorar la reproducibilidad de las medidas.

**3.- Rediseño del prototipo.** Se incluyeron dos nuevas modificaciones en el diseño. Por un lado se estudió la distancia óptima entre la sartén y el espectrofotómetro, tanto desde el punto de vista de sensibilidad como de reproducibilidad. Se ensayaron diferentes distancias y como consecuencia del estudio se eliminó la parte inferior ortoédrica del prototipo (parte C en la figura 5.4), por no ser ya necesaria al estar trabajando con la distancia óptima entre la sartén-espectrofotómetro (la posición nº1 según la Figura A5.11).

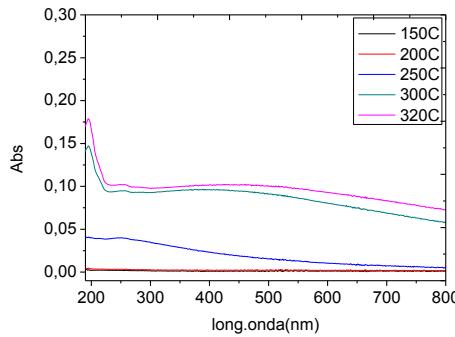
Tras realizar las modificaciones, se comprobó la reproducibilidad del dispositivo. A continuación, se muestran los espectros UV-Vis obtenidos para diversas réplicas (Figura 5. 10 a Figura 5. 12), el registro de la temperatura (Figura 5. 13) y la comparativa de los registros cinéticos para las longitudes de onda representativas de 195 y 250nm (Figura 5. 14).



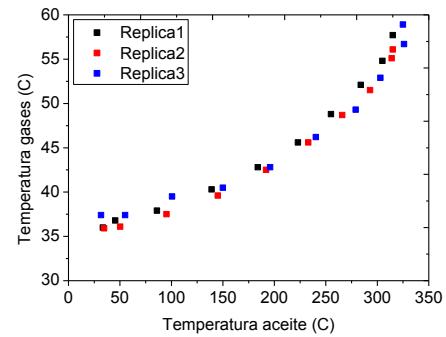
**Figura 5. 10.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº1



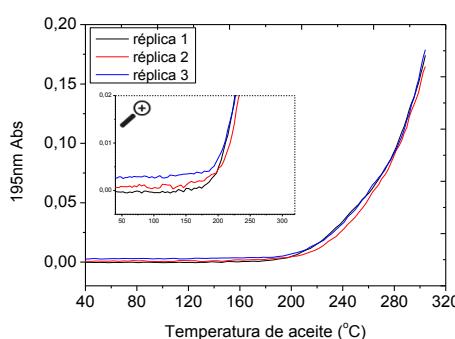
**Figura 5. 11.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº2



**Figura 5. 12.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº3



**Figura 5. 13.** Temperaturas de gases



**Figura 5. 14.** Comparativa registros cinéticos para varias réplicas

A partir de los resultados obtenidos, se observa cómo la reproducibilidad ha mejorado notablemente en comparación con los anteriores resultados. De hecho, se aprecia cómo es mucho más reproducible con la última versión del dispositivo, logrando reducir la DER del 30% (Tabla A5.1) hasta valores del 6% (Tabla 5.1).

Al calcular el PHQ, que tal como es explicó anteriormente corresponde con los primeros volátiles generados por la degradación del aceite; se observa cómo también se obtiene una buena reproducibilidad entre distintas réplicas.

**Tabla 5. 1.** Comparativa de resultados (PQH, área) para distintas réplicas de un tipo de aceite, a dos longitudes de onda

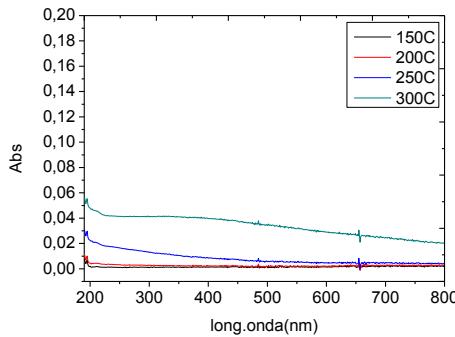
<b>Muestra</b>	<b>195nm</b>		<b>250nm</b>	
	<b>PHQ (°C)</b>	<b>Área</b>	<b>PHQ (°C)</b>	<b>Área</b>
Réplica 1	186	5,789	180	4,792
Réplica 2	203	5,284	200	4,443
Réplica 3	208	5,951	200	4,903
DER	5,79%	<b>6,13%</b>	5,97%	<b>5,09%</b>

Se consideró que, en estas condiciones, el dispositivo de cocina estaba optimizado desde un punto de vista de reproducibilidad de las medidas.

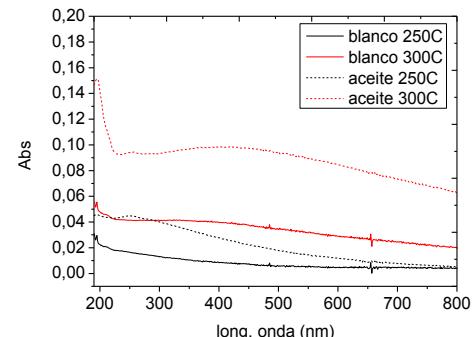
Para comprobar si las anteriores modificaciones afectaban a la señal de fondo del sistema, se realizó un estudio de blancos.

Al observar la señal (Figura 5. 15), se aprecia cómo los espectros UV-Vis del blanco poseen Abs superiores a los obtenidos con anteriores versiones del dispositivo (Figura A5.18). En cuanto a la forma de los espectros obtenidos, se aprecia una señal bastante característica. La señal se compone de principalmente de una señal de dispersión que produce el desplazamiento de la línea base.

Con el fin de evaluar las señales obtenidas al trabajar sin aceite, en la Figura 5. 16 se muestra una comparativa de los espectros obtenidos. Se aprecia cómo la señal de fondo es bastante significativa, ya que se encuentra en torno a 1/3 de la señal producida por el aceite.



**Figura 5. 15.** Espectros UV-Vis del blanco



**Figura 5. 16.** Comparativa entre el blanco, y un aceite de girasol alto oleico

Se realizaron diversos protocolos para intentar conseguir eliminar esta señal de blanco (limpieza de la sartén, componentes del prototipo de cocina...); no obstante, no se logró mejorar. Aunque no se pudo elucidar con total seguridad, se piensa que era producida por la señal acumulada en algún elemento del dispositivo.

A pesar de ser unas señales de fondo elevadas, se decidió continuar ya que probablemente en una situación real de cocinado se obtengan señales de fondo inferiores, debido a que al no existir el prototipo de cocina, la condensación sea menor y se evite su acumulación en el dispositivo.

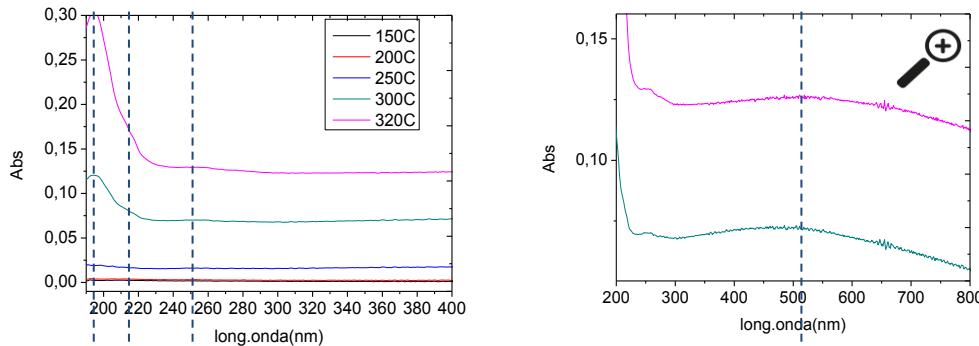
### 5.3.3. Estudios de los espectros

#### A) Descripción de los espectros

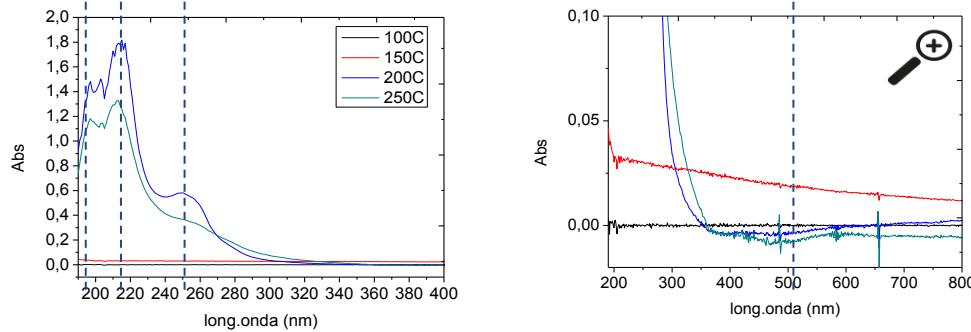
Al analizar en detalle los espectros UV-Vis de los VOCs obtenidos al calentar aceite (mostrados anteriormente), se observa la gran diferencia que

hay entre estos y los que se obtuvieron empleando el dispositivo de laboratorio del Capítulo 4. Llama la atención especialmente, la aparición de absorción en la zona visible del espectro, ya que puede ser muy importante para el posterior diseño de un sensor óptico.

A) Espectros obtenidos con el prototipo de cocina



B) Espectros con el dispositivo de laboratorio



Espectros

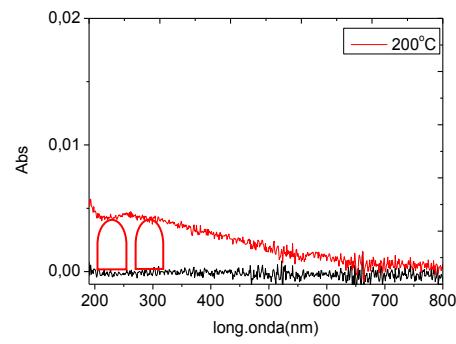
Espectros ampliados

**Figura 5. 17.** Diferencias espectrales entre el prototipo de cocina, y el dispositivo de laboratorio, para girasol alto oleico

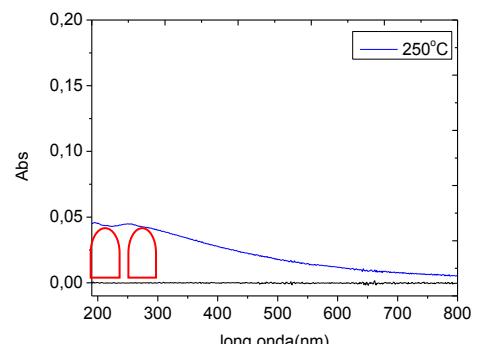
Con el fin de intentar esclarecer a qué eran debidas estas señales características, se realizó un estudio más detallado. Si analizamos la evolución de los espectros a distintas temperaturas, se pueden identificar diferentes etapas y contribuciones sobre la señal:

1<sup>a</sup> etapa entre 150-250°C

Surgen los primeros espectros con unos máximos en torno a 195 y, especialmente, a 250nm (se han resaltado los máximos de Abs para una mejor explicación). Ya se había apreciado en los espectros obtenidos con el dispositivo sin optimizar (ver Figuras 5.8 y A5.3), y en los estudios mostrados en el Capítulo 4 (asociándose 250nm con los aldehídos), lo que reafirma su uso como señal de descomposición del aceite. A su vez, surge una mínima señal de dispersión que se superpone sobre las señales de absorción UV-Vis (Figura 5.18 y Figura 5.19).



**Figura 5. 18.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico. Réplica 1



**Figura 5. 19.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico. Réplica 1

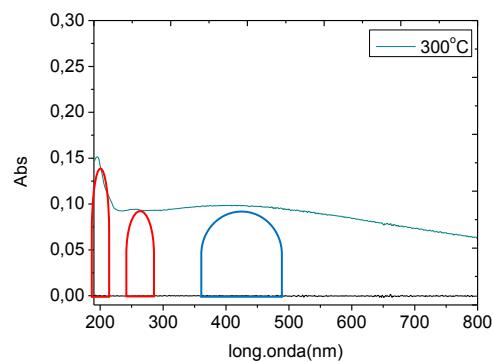
2<sup>a</sup> etapa entre 250 y 300°C

Se observa un fuerte incremento de la línea base en torno a la zona visible, con una contribución cerca del 75% sobre la señal total (Figura 5. 20), lo cual podría ser debido a la dispersión de radiación producida por las

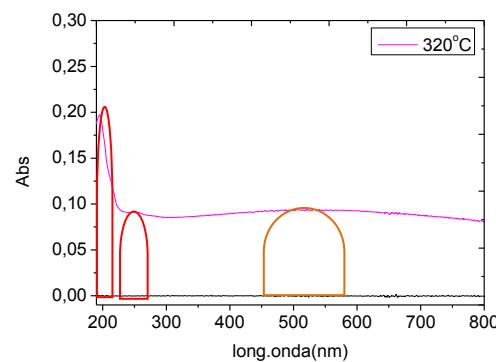
partículas de elevado tamaño (pudiéndose tratar de gotas del propio aceite, tal como se comentó en el Capítulo 2).

También se puede apreciar cómo se produce un cambio espectral al aumentar la relación de señal ( $\text{Abs}_{195\text{nm}}/\text{Abs}_{250\text{nm}}$ ). Esta mayor contribución espectral a 195nm, podría deberse a una mayor liberación de ácidos carboxílicos durante la degradación del aceite, tal como se vio en el Capítulo 4.

Al mismo tiempo, surgen nuevos compuestos que absorben en torno a 400nm, produciéndose un pequeño desplazamiento en el espectro. Sobre el origen de estas señales, se hablará en detalle en el siguiente apartado.



**Figura 5. 20.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico. Réplica 1



**Figura 5. 21.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico. Réplica 1

### 3<sup>a</sup> etapa en torno a 320°C

Se produce un pronunciado aumento de la Abs a 195nm. Simultáneamente, sigue produciéndose el desplazamiento espectral de la señal de 400nm, hasta aproximadamente los 550nm (Figura 5.21).

### *B) Origen de los espectros*

Inicialmente, los espectros a 400 y 500 nm se contemplaron como unas señales anómalas; no obstante, al realizar varias réplicas se observó cómo eran

reproducibles. Por ello, se barajaron las siguientes hipótesis como las más probables:

\* Dispersión de la luz: de acuerdo con la Teoría de Mie, los fenómenos de dispersión pueden dar lugar a falsos máximos. Más adelante en el Capítulo 8, se comentará en detalle estos fenómenos de dispersión Mie.

\* Especies moleculares del aceite. Ya se comentó en el Capítulo 2 que el aceite contiene una cierta concentración de moléculas orgánicas responsables del color [1]. Los carotenoides ( $\beta$ -carotenos, en particular) son los responsables de los tonos amarillos y las clorofilas de los tonos verdes. Los primeros presentan absorción (a temperatura ambiente) en el intervalo de 400-500 nm; los segundos, en la zona de 300-400 nm. Estos compuestos son moléculas orgánicas que a temperaturas elevadas descomponen, sin embargo la degradación depende mucho de la temperatura y del entorno en el que se encuentran [2]. Así, por ejemplo, se han realizado estudios de degradación de carotenoides a 230°C, en aceites, y se ha visto que es necesario un tiempo de unos 15-20 minutos para la degradación total.

Además de estos dos tipos de compuestos, la degradación del aceite conduce (mediante procesos de Maillard [3] entre azúcares y aminoácidos) a la formación de Melanoidinas que son los responsables del oscurecimiento del aceite al cocinarlo. Estos compuestos presentan absorción en una zona amplia, dependiendo del compuesto formado, pero abarca desde los 350 hasta por encima de 500 nm [4].

Teniendo en cuenta que estas bandas no se observaron durante los estudios del Capítulo 4, es razonable pensar que van asociadas a la presencia del O<sub>2</sub> y por lo tanto cobra más fuerza la hipótesis de que sean Melanoidinas.

Todos estos compuestos no son muy volátiles, pero si pueden volatilizar y aparecer arrastrados por las gotas que se forman durante el cocinado, por lo

que podrían ser responsables, junto con la dispersión de la luz, del espectro de absorción y de su modificación con el tiempo.

\* Acumulación de suciedad. Es posible que las señales fueran debidas a la acumulación de suciedad en distintos componentes, por ejemplo la sartén o la celda de cuarzo.

Se realizaron varias extracciones mediante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con el fin de comprobar si quedaba algún tipo de suciedad tras llevar a cabo los protocolos de limpieza. Tras realizar el espectro UV-Vis de los extractos obtenidos, no se observó ninguna banda espectral en la zona de 400-550nm, por lo que se descartó esta hipótesis.

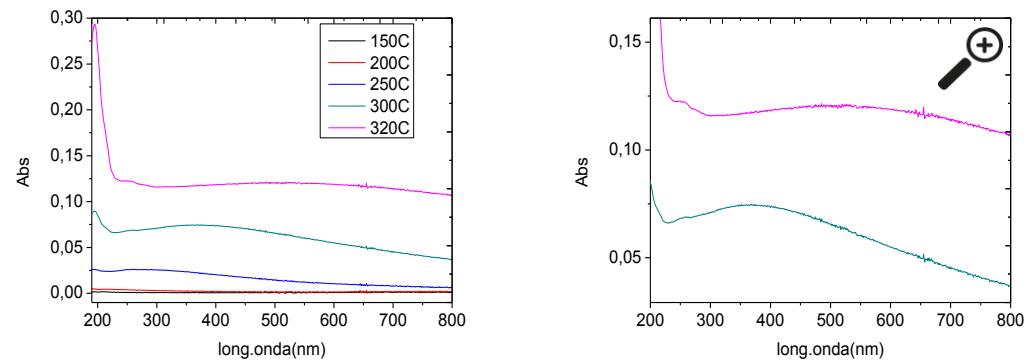
\* Restos de jabón o humedad: a pesar de que la sartén se limpió y se secó, es posible que quedaran algunos restos adsorbidos, posiblemente debidos a los compuestos anteriormente citados.

Tras realizar diversas comprobaciones, se observó cómo los desplazamientos espectrales anómalos surgían de forma periódica. Curiosamente, no se observaban en los primeros ensayos de cada día, lo cual dio a pensar la hipótesis de que podrían ser debidos, en parte, a los restos de jabón o humedad (ya que al inicio del día la sartén se encuentra limpia del día anterior y lista para hacer el ensayo). Para comprobar esta hipótesis, se realizó previamente una purga, calentando la sartén unos minutos, para eliminar todos posibles restos que pudiera contener. Se observó que al purgar el efecto del desplazamiento espectral disminuía (Figura 5.22 y Figura 5.23), pero no cambiaba esencialmente.

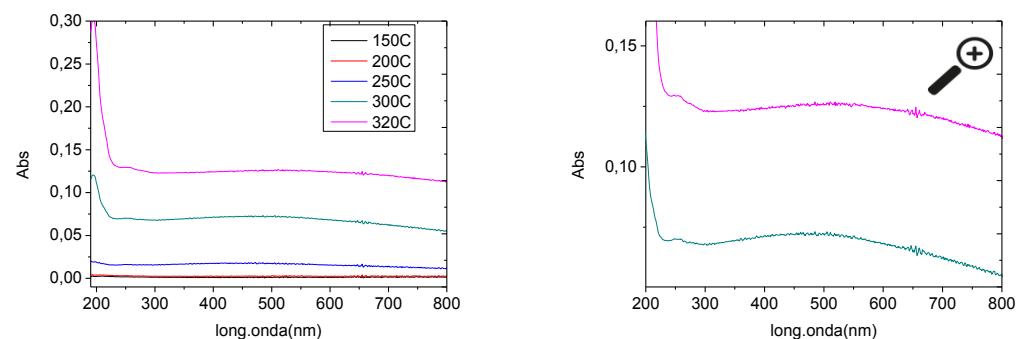
Este fenómeno puede ser explicado si se tienen en cuenta las posibles reacciones de degradación oxidativa que sufre el aceite durante su calentamiento, especialmente para este caso, la hidrólisis del aceite. La presencia de humedad puede desencadenar que se generen distintos VOCs y de

ahí que se obtengan diferentes espectros UV-Vis. No obstante, la forma del espectro sugiere también que restos de jabón puedan quedar adsorbidos sobre la superficie de la sartén cuando esta no es purgada.

Estas variaciones espectrales son interesantes porque podrían ser utilizadas en un futuro para la detección de una mayor degradación del aceite, o incluso para comprobar la presencia de estos restos durante el proceso de cocinado.



**Figura 5. 22.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico, sin purga (con posibles restos de jabón o humedad)



**Figura 5. 23.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol alto oleico, con purga (sin restos)

Desde el punto de vista del diseño del sensor, estos resultados son muy importantes ya que pueden usarse como base, tanto las señales debidas a

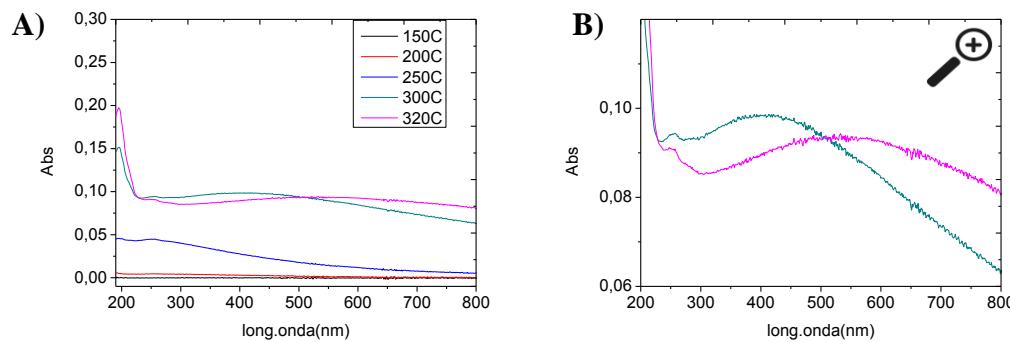
dispersión como las debidas a absorción. Incluso se podría estimar la presencia de uno o ambos fenómenos, seleccionando dos  $\lambda$  y calculando la señal relativa (por ejemplo, 300 y 500nm). Cuando se produzcan fenómenos de dispersión anómalos, el cociente de ambas Abs tenderá a desviarse de 1 (o del valor límite que se definiera).

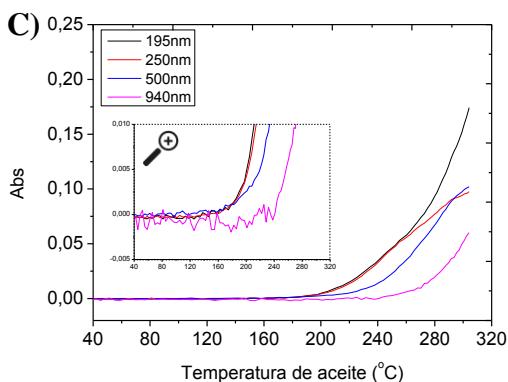
No obstante, habrá que comprobar si se obtienen estas señales en una situación real.

#### 5.3.4. Detección del PHQ y PHF

##### A) Interpretación de los resultados

Una vez clarificada la razón por la cual surgían los desplazamientos espectrales anómalos, se pueden estudiar los espectros UV-Vis obtenidos considerando el objetivo de detectar el PHQ. A partir de las siguientes figuras se pueden obtener las siguientes conclusiones:





**Figura 5. 24.** Espectros UV-Vis y registros de 50ml de aceite girasol alto oleico.  
A) Espectros UV-Vis; B) Espectros ampliados; C) Registros cinéticos

**Tabla 5. 2.** Comparativa de PHQ a diferentes  $\lambda$  para una muestra de aceite

	195nm	250nm	500nm
PHQ (°C)	186	180	192

\* valores con la correspondiente DER del método

\* Se observa como surgen los primeros espectros UV-Vis en torno a 180-190°C, lo que permite calcular el PHQ (Tabla 5.2), y por tanto se logaría anticiparse a la detección PHV (220°C).

En cuanto a la forma de los espectros, tal como se ha comentado anteriormente, se observan dos tipos de contribuciones:

\* Bandas espectrales con máximos a 195 y 250nm, que son asociadas a la generación de compuestos volátiles por la degradación del aceite (mayoritariamente ácidos carboxílicos y aldehídos).

\* Un desplazamiento de la línea base producida, en principio, tanto por la dispersión debida a las partículas del humo, probablemente aquellas con mayor tamaño de partícula y que produzcan dispersión de la radiación (por ejemplo PM); como por la presencia de melanoidinas, extremo este sin confirmar.

\* Tras superar el PHV y aproximadamente a partir de 250°C, se observa cómo se produce una mayor degradación del aceite, a través de aumento notable en la contribución espectral a 195nm.

\* Es posible obtener el PHQ a 500nm, a una temperatura ligeramente superior a las de 195 y 250nm. A pesar de que 500nm no corresponda con los productos de descomposición mayoritarios del aceite, el poder hacerlo a 500nm resultará ser de gran interés con vistas a su implementación, tal como se verá más adelante durante el desarrollo del sensor.

\* Además de poder detectar el PHQ, es posible obtener el PHF a partir de los espectros UV-Vis. Debido a que el espectrofotómetro detecta la dispersión de la radiación, como si fuera una falsa absorbancia, se detecta en forma de un desplazamiento de la línea base. Por lo tanto, para calcular el PHF basta con seleccionar una longitud de onda en la cual no se produzca ninguna absorción por parte de los volátiles, como por ejemplo a 940 nm:

**Tabla 5. 3.** PHF calculado a partir de los espectros AM UV-Vis

	<b>940nm</b>
<b>PHF(°C)</b>	260

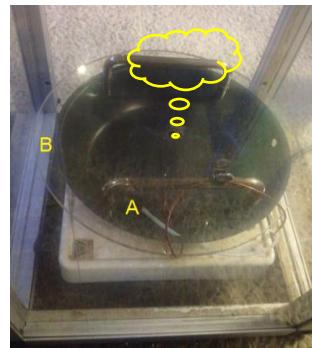
\* valores con la correspondiente DER del método

#### *B) Espectros en distintas atmósferas*

Se han identificado diversos factores que afectan a la descomposición del aceite, como por ejemplo el tipo de aceite, temperatura, la concentración de oxígeno... Haciendo referencia a este último parámetro, se planteó la posibilidad de trabajar en atmósfera de nitrógeno para evitar (o reducir) la descomposición del aceite, y de esta forma obtener las señales UV-Vis debidas exclusivamente a la ebullición del aceite.

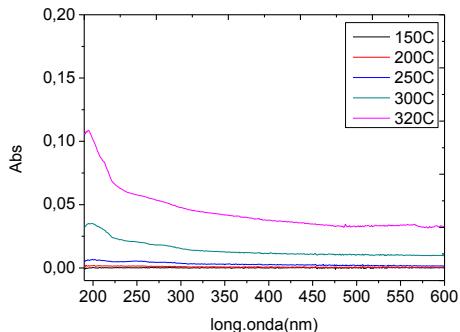
Para comprobarlo se diseñó el siguiente experimento. Se utilizó el prototipo de cocina ya optimizado, con las siguientes modificaciones (Figura 5. 25):

- Se incorporó una conducción de teflón (A), con la cual poder borbotear el gas en la sartén y así generar el tipo de atmósfera deseada.
- Se incluyó una tapa de vidrio cerámico con un pequeño orificio en el centro (B) con el fin de favorecer la formación de la atmósfera deseada.
- A su vez, se retiraron las patas del prototipo, para lograr un mayor cerramiento y así favorecer la generación de la atmósfera.
- Se trabajó sin el flujo de aire del ventilador. En realidad, el propio gas que se introdujo en el sistema actuaba de portador. De esta forma se pensaba evitar diluir los gases y así poder obtener mayores señales UV-Vis.

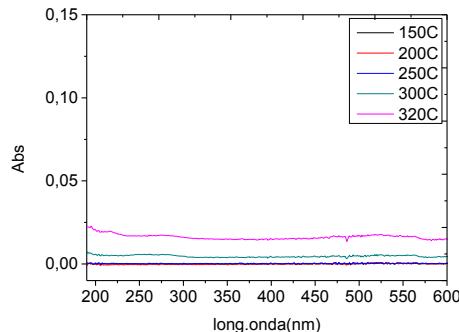


**Figura 5. 25.** Descripción del montaje de la sartén para crear la atmósfera deseada. A) Conducción de teflón; B) Tapa con orificio en el centro

Al comparar los espectros obtenidos en atmósfera de aire (Figura 5. 26) y de nitrógeno (Figura 5. 27), se observa cómo en presencia de nitrógeno no aparecen los espectros de absorción en la zona UV que hasta el momento se habían estado observando, y los cuales se habían asignado a los productos de descomposición del aceite. Lo cual confirma las anteriores asignaciones y conclusiones.



**Figura 5. 26.** Espectros UV-Vis de 10ml de aceite girasol alto oleico, en atmósfera de aire



**Figura 5. 27.** Espectros UV-Vis de 10ml de aceite girasol alto oleico, en atmósfera de nitrógeno

También se observa el pequeño incremento de la línea base, el cual podría ser atribuido a los fenómenos de dispersión producidos por la ebullición del aceite.

Por lo tanto, a la vista de los resultados se puede afirmar que al calentar el aceite en presencia de aire se están observando ambos fenómenos, la descomposición del aceite, así como su ebullición.

#### 5.4. CONCLUSIONES

A lo largo del capítulo se ha descrito el desarrollo y puesta a punto de un dispositivo que permite el análisis de los volátiles generados durante la degradación del aceite, mediante el análisis directo por espectroscopia UV-Vis y bajo unas condiciones representativas de un proceso de cocinado real.

Durante la optimización del dispositivo hubo que realizar diversas mejoras para conseguir una señal representativa, reproducible y con suficiente sensibilidad.

De los estudios UV-Vis realizados, estas son las conclusiones más relevantes:

- A partir de 180-190°C fueron detectados los primeros espectros UV-Vis de los volátiles generados por la degradación del aceite. Se confirma así el uso de la UV-Vis para detectar el PHQ.
  
- Los espectros obtenidos mostraban varias contribuciones espetrales:
  - Bandas UV-Vis a 195 y 250nm asociadas a los productos de descomposición del aceite.
  - Un desplazamiento de la línea base producida por la dispersión producida por las partículas de elevado tamaño.
  - Aparición de una cierta absorción en la zona visible del espectro, que podría ser debida a la presencia de productos coloreados (melanoidinas) formados durante la oxidación temperaturas más altas, y/o fenómenos de dispersión tipo Mie.
  
- Tras superar el PHV se observó cómo se producía un aumento notable en la degradación del aceite debido a un aumento de la contribución espectral a 195nm.
  
- Ha sido posible detectar el PHQ en el rango del visible (a 500nm), lo cual facilitará en gran medida el posterior desarrollo de un sensor que permita su detección y monitorización.

- Además del PHQ, ha sido posible detectar el PHF a través de los espectros UV-Vis, ya que la señal de dispersión es detectada por el espectrofotómetro en forma de una falsa absorbancia.

- Al estudiar los VOCs generados en distintas atmósferas, se ha concluido cómo durante el calentamiento del aceite, se está detectando por UV-Vis la descomposición y ebullición del aceite.

## **5.5. REFERENCIAS**

1. *Comprehensive reviews in food science and food safety. Volumen 9. 2010. Pp 278-291 The color of olive oils: the pigments and their likely health benefits and visual and instrumental methods of analysis. M.J. Moyano, F.J. Heredia, A.J. Meléndez-Martínez.*
2. *Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil. J. Am. Oil. Chem. Soc. 2013, 90, 191-198. KA Sampaio, JV Ayala, SM Silva, R Ceriani, R. Verhé, AJA Merielles.*
3. *Melanoidins in food and health, European Commission, Cost Action 919, Vol. 4, Ed. G. Vegerud, FJ Morales, EUR 20722, 2003.*
4. *Kinetics of color development in glucose/amino acid model systems at different temperatures. AP Echevarria, J Pagan and A Ibarz, Sci.Agropec. 2016, 7, 15-21*



CAPÍTULO 6.

DESARROLLO DE UNA

METODOLOGÍA PARA

EL ESTUDIO DE

ACEITES EN FASE GAS

POR IR



## **CAPÍTULO 6. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE ACEITES EN FASE GAS POR IR**

<b>6.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>173</b>
<b>6.1.1 Análisis de aceites por IR .....</b>	<b>173</b>
A) Zona 3700 – 3100cm <sup>-1</sup> .....	175
B) Zona 3100 – 2700cm <sup>-1</sup> .....	177
C) Zona 1800 – 1600cm <sup>-1</sup> .....	178
D) IR cercano .....	179
<b>6.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>179</b>
<b>6.2.1. Instrumentación .....</b>	<b>179</b>
<b>6.3. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE LÍQUIDA .....</b>	<b>179</b>
<b>6.3.1. Patrones en fase líquida.....</b>	<b>179</b>
<b>6.3.2. Espectros IR de las muestras de consumo .....</b>	<b>181</b>
<b>6.4. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE GAS.....</b>	<b>185</b>
<b>6.4.1. Puesta a punto del Dispositivo.....</b>	<b>185</b>
A) Seleccionar unas ventanas ópticas adecuadas .....	185
B) Adaptar el dispositivo al compartimento de muestra.....	185
<b>6.4.2. Patrones en fase gas.....</b>	<b>186</b>
A) Comparativa entre triglicéridos .....	188
B) Comparativa fase gas - fase líquida .....	188
<b>6.4.3. Estudios analíticos preliminares de la muestra.....</b>	<b>196</b>
A) Espectro del aceite.....	196
B) Blanco.....	199
C) Reproducibilidad: Señales analíticas .....	200
D) Cantidad de muestra: Calibración .....	203
<b>6.4.4. Caracterización IR de las muestras .....</b>	<b>208</b>
A) Muestras de consumo .....	208
B) Muestras con diferente grado de degradación .....	213
C) Evaluación de K $\lambda$ y $\Delta K$ en fase gas.....	217
<b>6. 5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>218</b>

**6. 6. REFERENCIAS.....220**

## **6.1. INTRODUCCIÓN**

Una vez que se han evaluado las posibilidades de la espectroscopía EAM UV-Vis, se continuará con el estudio por IR ya que se tratan de técnicas que se complementan entre sí.

A pesar de su menor sensibilidad, los espectros IR presentan un mayor número de bandas que el UV-Vis, lo cual puede facilitar la caracterización de los VOCs e incluso puede discernir entre diferentes familias de compuestos químicos (lo cual se ha visto que no es posible mediante UV-Vis).

A su vez, estos estudios abrirán un gran abanico de posibilidades ya que permitirá la utilización de sensores comerciales de IR, que se encuentran muy extendidos, y son fáciles de adquirir a un precio muy competitivo; esto facilitará su posible implementación en electrodomésticos.

Al inicio de este capítulo se mostrará una breve introducción sobre los análisis de aceites por IR, para aportar unas nociones básicas y lograr una mayor compresión de los resultados.

De forma similar a los anteriores estudios, fue necesario diseñar y poner a punto un sistema que permitiera analizar los VOCs por espectrometría IR. Para ello, se partió del dispositivo de análisis de gases utilizado para UV-Vis, y sobre el cual se realizaron unas modificaciones menores con el fin de adaptarlo para trabajar en el IR. Tras realizar las optimizaciones oportunas, se mostrarán los estudios que fueron realizados y se comentarán los resultados obtenidos.

### **6.1.1 Análisis de aceites por IR**

Al igual que con los estudios de aceites mediante UV-Vis, en la literatura existe un gran número de trabajos en los que se utiliza la técnica de espectrometría IR en fase líquida [1-16], no sólo para su caracterización, sino también para estudiar su degradación ya que ésta provoca interesantes cambios

espectrales. Dichos cambios afectan a toda la zona del IR, aunque los más significativos (sobre todo para extraer criterios sencillos) son los que surgen en la zona de las frecuencias de grupo (por encima de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), que serán las que se usarán en este trabajo.

Tal como se ha comentado anteriormente, los métodos de análisis tradicionales para evaluar la degradación de los aceites están basados en métodos físicos/químicos, y la determinación de parámetros como Compuestos Polares Totales (TPC), Ácidos Grasos Libres (FFA), Valor de Carbonilo (CV), Valor Yodo (IV), viscosidad....

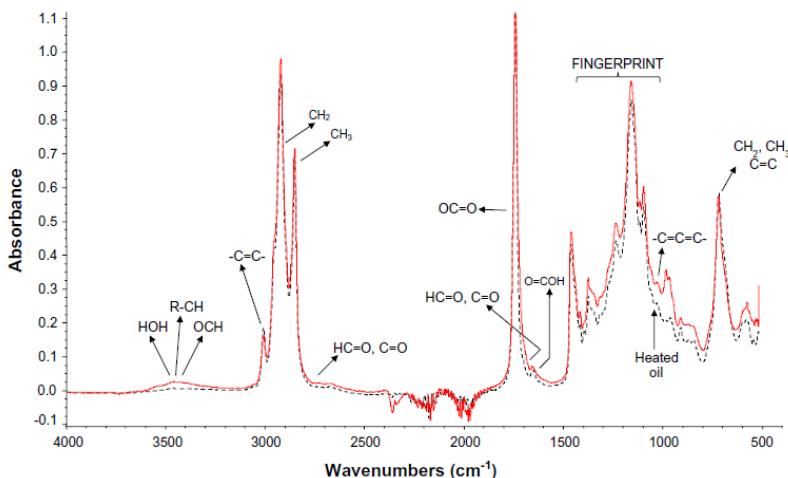
Las anteriores variables están relacionadas en cierta medida con la determinación de los productos de degradación primarios, secundarios, la cantidad de oxígeno consumido durante el proceso, u otros parámetros; razón por la cual es posible relacionar algunos de estos con determinadas bandas espectrales. Por ejemplo, diversos autores han sido capaces de correlacionar el espectro IR con parámetros como el TPC [1], Valor de peróxidos [7], CV [7] o FFA [4]; e incluso se afirma que el TPC es el mejor parámetro a usar debido a que tiene una gran correlación con el deterioro del aceite, además de encontrarse regulado en diversos países (Tabla 6. 1)[1].

**Tabla 6. 1.** Ejemplo de valores regulados para aceites de consumo por legislaciones de diversos países

Law/recommendations (Year of establishment)	Austria	Belgium	France	Germany	Spain
	Recommendations (1990)	Law (1988)	Law (1986)	Recommendation (1973, 1979)	Law (1989)
Max. frying temperature (°C)	180	180	180	—	—
Smoke point (Min. °C)	170	—	—	170	—
Free fatty acids (max. %)	—	2.5	—	—	—
Acid value (max)	2.5	—	—	2	—
Polar Compounds (max. %)	27	25	25	24	25
Polymers (Max. %)	—	10	—	—	—
Viscosity at 50°C (max. mPa.S)	—	27 for frying oils/37 for frying fats	—	—	—

Source: Firestone et al. (1991), Fox (2001).

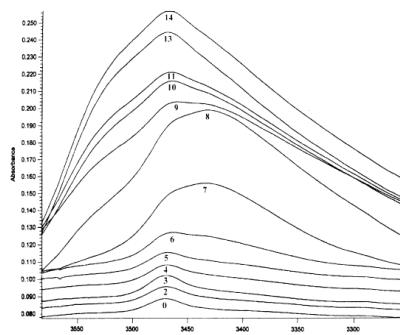
A modo de ejemplo, la Figura 6. 1 muestra un espectro IR de aceite en fase líquida. Además, en el Anexo 6.1 se han resumido diversos estudios IR que fueron encontrados en la bibliografía, algunos de los cuales hacen también referencia a la degradación del aceite, así como la correspondiente asignación que realizaron los autores. A partir de estos es posible apreciar las siguientes conclusiones:



**Figura 6. 1.** Espectro ATR-FIR de aceite de girasol [3]

#### A) Zona $3700 - 3100\text{cm}^{-1}$

En esta zona espectral (Figura 6. 2, Tabla 6.2), es posible apreciar una serie de variaciones producidas durante la degradación del aceite.



**Figura 6. 2.** Espectros de aceite de girasol para diferentes días bajo condiciones de degradación oxidación[7]

Inicialmente a tiempo 0, se observa una banda en torno a  $3470\text{cm}^{-1}$  debida a un sobretono C=O de los TGC. Conforme se produce la degradación, se observa la siguiente evolución:

- Al comenzar la degradación, se produce la disminución de la banda  $3470\text{cm}^{-1}$  (pérdida de TGC).

- Simultáneamente, se produce la formación de hidroperóxidos como productos de oxidación primarios, generando una señal en torno a  $3444\text{cm}^{-1}$ . A su vez, esta señal disminuye a lo largo de los días debido a la descomposición de los hidroperóxidos.

- Tras varios días, surgen unas nuevas bandas sobre  $3520\text{cm}^{-1}$  debido a la formación de productos de oxidación secundarios (alcoholes o ácidos carboxílicos).

- Finalmente, en torno a  $3330\text{cm}^{-1}$  es posible que aparezca también una banda nueva, la cual se atribuye a grupos hidróxido en alcoholes, glicerol, TGC parcialmente hidrolizados, o FFA.

**Tabla 6.2.** Resumen. Asignación de bandas en la zona IR  $3700 - 3100\text{cm}^{-1}$

$3520\text{cm}^{-1}$	$-\text{O}-\text{H} \rightarrow$ alcoholes, ácidos carboxílicos (productos de oxidación 2 <sup>os</sup> )
$3470\text{cm}^{-1}$	$-\text{C}=\text{O} \rightarrow$ Sobretono C=O de los TGCs
$3444\text{cm}^{-1}$	$-\text{O}-\text{H} \rightarrow$ Hidroperóxidos (productos de oxidación 1 <sup>os</sup> )
$3330\text{cm}^{-1}$	$-\text{O}-\text{H} \rightarrow$ grupos hidróxido (alcoholes, glicerol, TGC hidrolizados, FFA)

A lo largo de la revisión bibliográfica que se realizó, se vio como diversos autores utilizan la zona espectral  $3700-3100\text{cm}^{-1}$  como indicador de la generación de hidroperóxidos, y de esta forma monitorizar el nivel de degradación de los aceites. No obstante, como se verá más adelante, estas señales serán muy difíciles de obtener en fase gas, de forma similar a lo observado anteriormente por UV-Vis (probablemente por la elevada

reactividad de los hidroperóxidos, o su posible degradación por la temperatura).

*B) Zona 3100 – 2700cm<sup>-1</sup>*

Inicialmente en el espectro IR aparecen tres bandas espectrales que corresponden mayoritariamente a los TGC (Tabla 6.3).

**Tabla 6.3.** Resumen. Asignación de bandas en la zona IR 3100– 2700cm<sup>-1</sup>

3006cm <sup>-1</sup>	– C=C- cis → TGC <sup>1</sup>
2953cm <sup>-1</sup>	– C-H (CH <sub>3</sub> ) → TGC
2924cm <sup>-1</sup>	– C-H (CH <sub>2</sub> ) asym → TGC
2854 cm <sup>-1</sup>	– C-H (CH <sub>2</sub> ) sym → TGC
2813, 2709cm <sup>-1</sup>	– C = O → Banda de resonancia de Fermi de TGC (u otros grupos carbonilos como aldehídos, cetonas)

Se aprecia también como surge una banda doble ~2700cm<sup>-1</sup>, muy débil, que corresponde con la banda de resonancia de Fermi de C=O de los grupos carbonilos de los TGC (o también debidos a aldehídos, cetonas).

Durante la degradación se produce la disminución de los TGC, lo que produce que la banda -C=C- cis a 3006cm<sup>-1</sup> decaiga. Además de por la degradación de los TGC, es posible que disminuya por el efecto de isomerización cis-trans generada por los hidroperóxidos. Los cambios que se producen en las bandas mayoritarias (debidas a C-H) no son determinantes.

Normalmente para estudiar la degradación del aceite a partir del IR, los autores utilizan la banda -C=C- cis a 3006cm<sup>-1</sup>, correlacionando su disminución con la extensión del proceso [1, 2, 4, 6]. Hay quien suele trabajar

---

<sup>1</sup> En un espectro IR convencional la banda del C=C aparece en la zona de 1600 cm<sup>-1</sup> con muy baja intensidad. En una molécula con carbonilo insaturado esta banda suele quedar tapada por la del carbonilo; sin embargo es frecuente observar una banda en la zona de 3000-3100 cm<sup>-1</sup>.

con el cociente  $\text{Abs3006 cm}^{-1}/\text{Abs2854cm}^{-1}$  con el fin de obtener así señales normalizadas [4].

Destacar también cómo el grado de insaturación está muy correlacionado con el IV, el cual puede determinarse a través del espectro IR y las correspondientes calibraciones [5].

### C) Zona $1800 - 1600\text{cm}^{-1}$

Las muestras de aceite sin degradación, inicialmente muestran una banda intensa a  $\sim 1746\text{cm}^{-1}$  debida al grupo C=O de los TGC.

Durante el proceso de degradación del aceite, los hidroperóxidos generados reaccionan para dar productos de oxidación secundarios, como por ejemplo aldehídos y cetonas, lo cual hace que surjan nuevas bandas espectrales en esta zona del IR.

A su vez es posible que se generen FFA a través de la degradación parcial del TGC y su liberación, o también como subproducto de degradación de los hidroperóxidos. Por todo ello, en la zona de C=O es posible apreciar diversas contribuciones espectrales y solapamientos:

**Tabla 6. 4.** Resumen. Asignación de bandas en la zona IR  $1800 - 1600\text{cm}^{-1}$

$1745\text{cm}^{-1}$	$\text{C} = \text{O} \rightarrow$ éster (TGC)
$1728\text{cm}^{-1}$	$\text{C} = \text{O} \rightarrow$ aldehídos, cetonas
$1711\text{cm}^{-1}$	$\text{C} = \text{O} \rightarrow$ ácidos carboxílicos

Sin embargo, algunos autores indican cómo el análisis directo de las bandas C=O no es muy adecuado para monitorizar el nivel de degradación del aceite, ya que pueden surgir resultados anómalos por el solapamiento espectral de todas estas bandas [9, 12].

*D) IR cercano*

Aunque también existen diversos estudios en el IR cercano (NIR) [3, 17, 18], en esta Tesis doctoral nos centraremos en el uso del IR medio (MIR). El MIR posee mayor sensibilidad y limpieza espectral, y además proporciona información relacionada con las frecuencias moleculares vibracionales fundamentales. El NIR contiene información sobre sus sobretonos y bandas de combinación, lo cual hace más difícil su interpretación.

## **6.2. EXPERIMENTAL**

A continuación se muestran los materiales e instrumentación utilizados. Debido a que algunos elementos fueron ya descritos en anteriores capítulos, se listarán únicamente aquellos nuevos.

### **6.2.1. Instrumentación**

- Espectrómetro FT-IR Bruker Vertex 70, con accesorio ATR.
- Ventanas ópticas de CaF<sub>2</sub> de EdmundOptics.

## **6.3. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE LÍQUIDA**

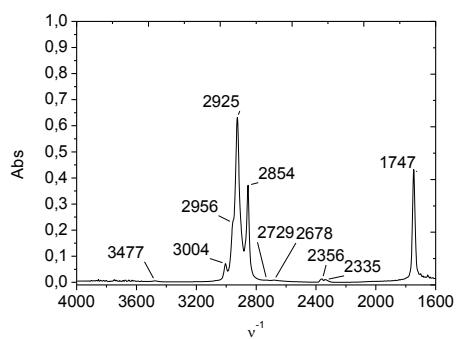
### **6.3.1. Patrones en fase líquida**

Al igual que mediante UV-Vis, se realizó un estudio previo de IR en fase líquida, analizando tanto los patrones correspondientes a las sustancias que se esperan mayoritariamente en las muestras de consumo, como de los propios aceites. Gracias a estos estudios se podrá:

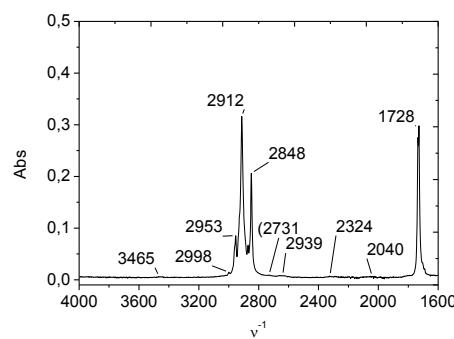
- Evaluar si el IR da información adicional sobre compuestos no mayoritarios en el aceite.

- Tener una referencia para comparar con los espectros de los VOCs generados.

Los patrones son los estudiados anteriormente por UV-Vis, el Trioleato de glicerilo (o Trioleina) y Trimiristato de glicerilo (o Trimiristina) (Figuras 4.19-4.20). Con el fin de llevar a cabo los análisis en fase líquida, se utilizó el accesorio IR-ATR mediante el cual es posible realizar el análisis directo de muestras líquidas/sólidas.



**Figura 6.3.** Espectro IR en fase líquida de Trioleina (patrón insaturado)



**Figura 6.4.** Espectro IR en fase líquida de Trimiristina (patrón saturado)

La información obtenida experimentalmente concuerda en gran medida con lo encontrado en la literatura. A partir de la información de la bibliografía, y los resultados experimentales fruto de analizar los patrones TGC, en la Tabla 6. 5 se realiza la asignación de las bandas IR a los diversos grupos funcionales del aceite.

**Tabla 6. 5.** Asignación de bandas IR para espectros del aceite en fase líquida

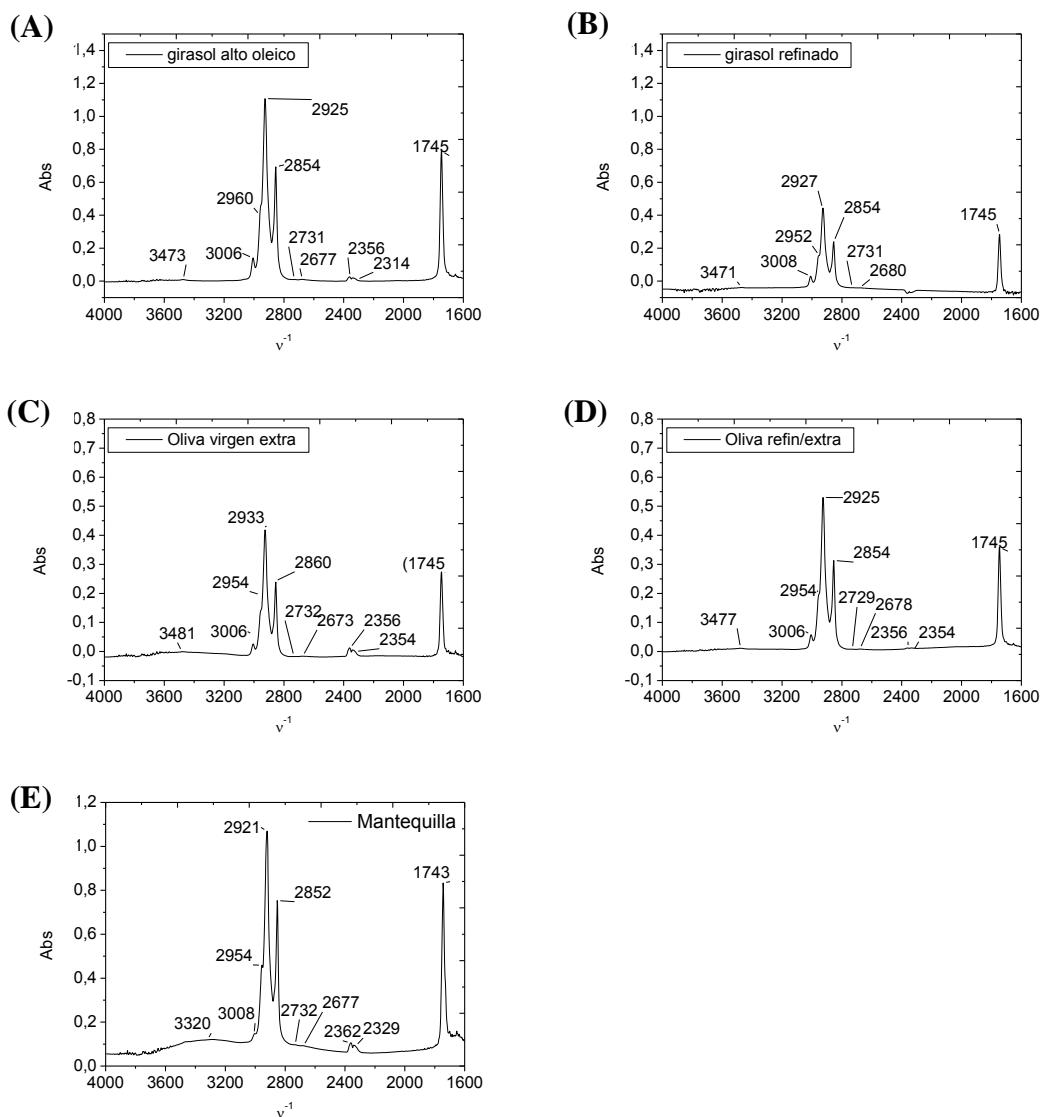
Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3470	- C=O → TGA	2813, 2709	-C=O → Banda de Resonancia de Fermi → TGC, aldehídos, cetonas, esteres
3004	-C=C-H cis → TGC	2360, 2335	CO <sub>2</sub>
2954	-C-H (CH <sub>3</sub> ) → TGC		
2925	-C-H (CH <sub>2</sub> asym) → TGC		
2854	-C-H (CH <sub>2</sub> sym) → TGC	1745	C=O → TGC

Cabe destacar lo siguiente:

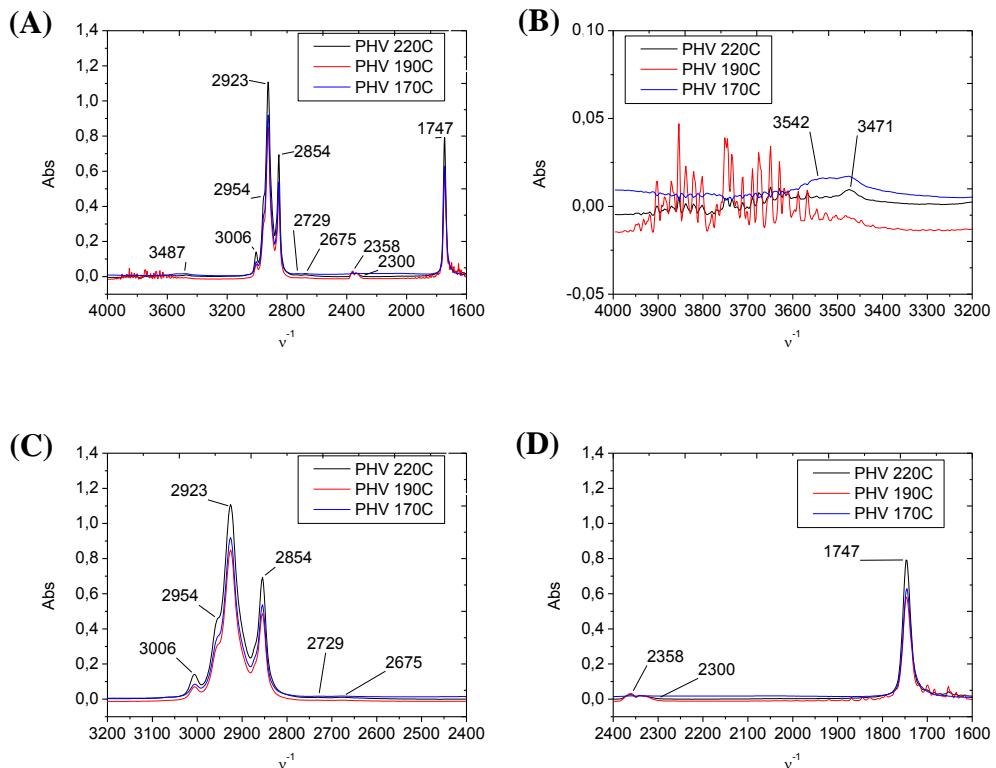
- La principal diferencia que existe entre la Trioleína y el Trimiristina, es la pequeña banda a 3004cm<sup>-1</sup>, la cual se atribuye a los C=C y por lo tanto desaparece para el patrón saturado.
- A 2356 y 2335cm<sup>-1</sup> surgen dos pequeñas bandas que corresponden con el espectro característico de CO<sub>2</sub>. Más adelante se hablará en detalle sobre este tema.

### 6.3.2. Espectros IR de las muestras de consumo

Tras haber analizado los patrones de triglicérido, se procedió a analizar las muestras objeto de estudio. En la Figura 6. 5 y Figura 6. 6 se muestran los espectros que se obtuvieron.



**Figura 6.5.** Espectros IR en fase líquida de A) girasol alto oleico, B) girasol refinado, C) oliva virgen extra, D) oliva extra/refinado, E) mantequilla



**Figura 6.6.** Espectros IR en fase líquida de aceite de girasol alto oleico con diferente nivel de degradación. Espectro A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

A la vista de los resultados, no se aprecian grandes diferencias espectrales entre tipos de muestras, ya que en general presentan espectros IR muy similares entre sí (o con un pequeño desplazamiento). Por esa razón, se calcularon las intensidades relativas respecto a la banda más intensa (~2925cm<sup>-1</sup>) para diversas bandas, con el fin de encontrar algún patrón o señal característica en función del tipo de aceite.

Estudiando con más en detalle los anteriores espectros IR, así como las intensidades relativas (mostrado en el Anexo 6.2), se pueden apreciar varias conclusiones:

- La información experimental concuerda con la información de la literatura.

- No se observan grandes diferencias en función del tipo de aceite. Al comparar las absorbancias relativas, no se aprecia una tendencia marcada como para sacar conclusiones robustas. Sería necesario un mayor número de análisis, lo cual queda fuera del ámbito de esta Tesis.

- La mantequilla muestra una banda difusa a  $3320\text{cm}^{-1}$  debida a su contenido en agua (en general se compone de 80% de lípidos y 20% de agua).

- Al aumentar el nivel de degradación del aceite (Figura 6. 6), se aprecia cómo surge una señal  $\sim 3542\text{cm}^{-1}$  debida a los productos de descomposición por oxidación secundaria (alcoholes, ácidos carboxílicos), confirmando lo anteriormente observado en la bibliografía.

- Para la zona característica de los C=O, no se aprecia ninguna señal adicional a la de  $1745\text{cm}^{-1}$ , la cual podría ser indicativo de la presencia de algún producto de descomposición por oxidación secundaria. Esto podría ser debido a que tras la degradación del aceite y su posterior análisis, pasó un determinado tiempo de forma que los compuestos habían podido degradarse.

- Al contrastar los resultados con la composición típica de los ácidos grasos mostrados en el Capítulo 3 (mayoritariamente formados por ácido oleico), y considerar las pequeñas diferencias espectrales que fueron encontradas para los distintos tipos de muestras, se desprende que prácticamente en todos los casos se está viendo el espectro IR del ácido graso mayoritario (ácido oleico o su TGC la Trioleina), con su banda característica insaturada en torno a  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

## **6.4. CARACTERIZACIÓN POR IR EN FASE GAS**

### **6.4.1. Puesta a punto del Dispositivo**

En el Capítulo 4 se mostró un dispositivo de análisis de gases que permite simultáneamente calentar una determinada muestra y adquirir los espectros UV-Vis de los VOCs generados. Otra ventaja adicional de éste es que puede ser utilizado también para Espectrometría IR, simplemente haciendo una serie de modificaciones y comprobaciones menores que se describen a continuación:

#### *A) Seleccionar unas ventanas ópticas adecuadas*

Debido a que se va a trabajar en una zona del espectro diferente al UV-Vis, fue necesario sustituir las ventanas ópticas de cuarzo por otras diferentes que poseyeran una elevada transmitancia en la zona del MIR. En el Anexo 6.3. se muestra la prospección de materiales que se realizó, seleccionando finalmente unas ventanas ópticas de CaF<sub>2</sub>.

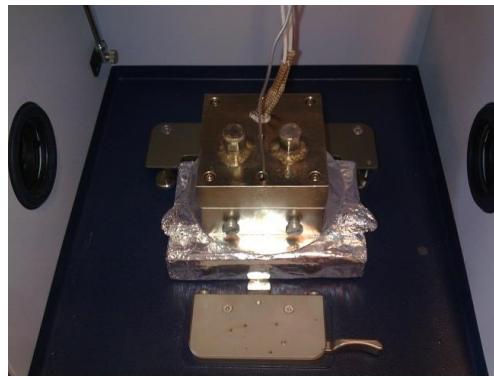
#### *B) Adaptar el dispositivo al compartimento de muestra*

De igual forma que con el Espectrofotómetro UV-Vis, hubo que adaptar el dispositivo de gases al compartimento de muestra del equipo de IR.

Tras realizar una serie de comprobaciones y evaluar el grado de focalización del haz del equipo en su interior, se colocó el dispositivo tal como se muestra en las Figura 6. 7 y Figura 6. 8.



**Figura 6.7.** Espectrómetro FT-IR Bruker vertex 70 con el dispositivo de análisis de gases

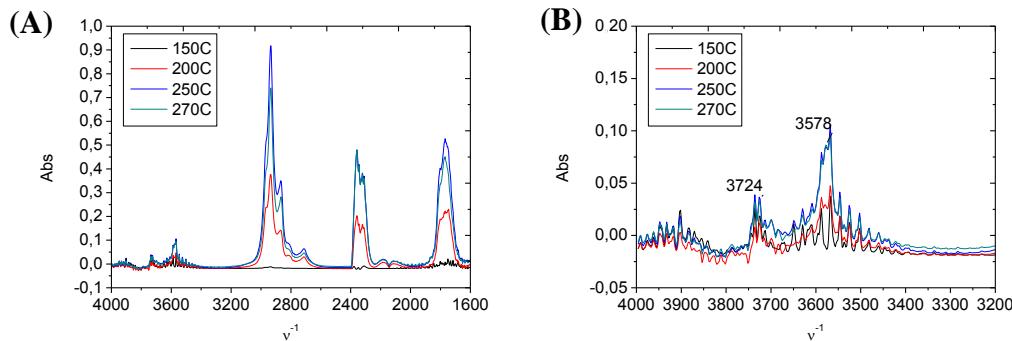


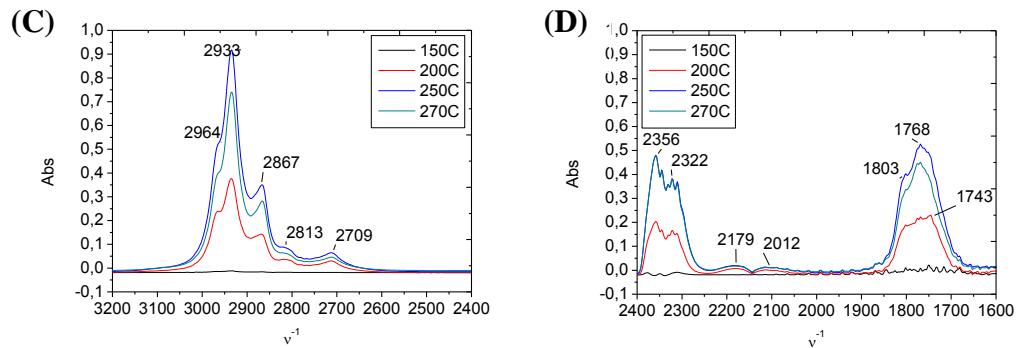
**Figura 6.8.** Dispositivo para análisis de gases en el compartimento de muestra

#### 6.4.2. Patrones en fase gas

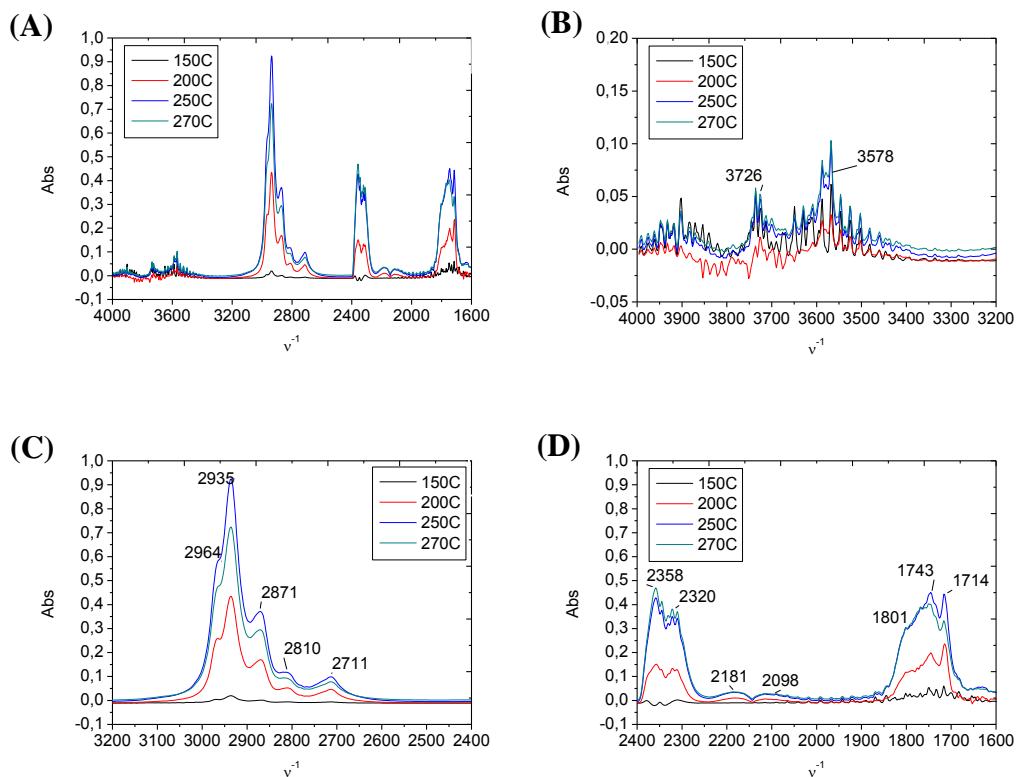
Se comenzó por obtener los espectros en fase gas de los dos patrones de TGC con el fin de observar posibles degradaciones y, en su caso, interpretar los volátiles generados durante la misma; permitiendo obtener una información muy valiosa para los posteriores ensayos. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Las Figura 6. 9 corresponden a la Trimiristina. Para una mejor interpretación, se muestra el espectro completo y tres zonas ampliadas. Para la Trioleina se hace lo mismo en la Figura 6. 10.





**Figura 6.9.** Espectros IR en fase gas 50μl de Trimiristina. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>



**Figura 6.10.** Espectros IR en fase gas 50μl de Trioleina. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

Estos resultados se pueden interpretar bajo dos puntos de vista:

- Diferencias entre los dos triglicéridos.
- Diferencias con los resultados obtenidos en fase líquida.

#### *A) Comparativa entre triglicéridos*

En cuanto a las diferencias entre TGC, las figuras muestran espectros muy similares para ambos casos. Se pueden detectar pequeñas diferencias en la zona del C=O. Para el patrón insaturado (Figura 6. 10D) se aprecia que la banda se desdobra en otras tres a los números de onda marcados en la figura; con el patrón insaturado (Figura 6. 9D) se observan también las tres bandas, pero la progresión temporal de las mismas y el tamaño relativo, es diferente; esto parece indicar la distinta naturaleza y proporción de derivados carboxílicos en ambas.

#### *B) Comparativa fase gas - fase líquida*

Más interesante resulta comparar las bandas obtenidas en fase líquida y fase gas. Es importante indicar que la interpretación de las bandas en fase gas resulta más problemática por diferentes motivos:

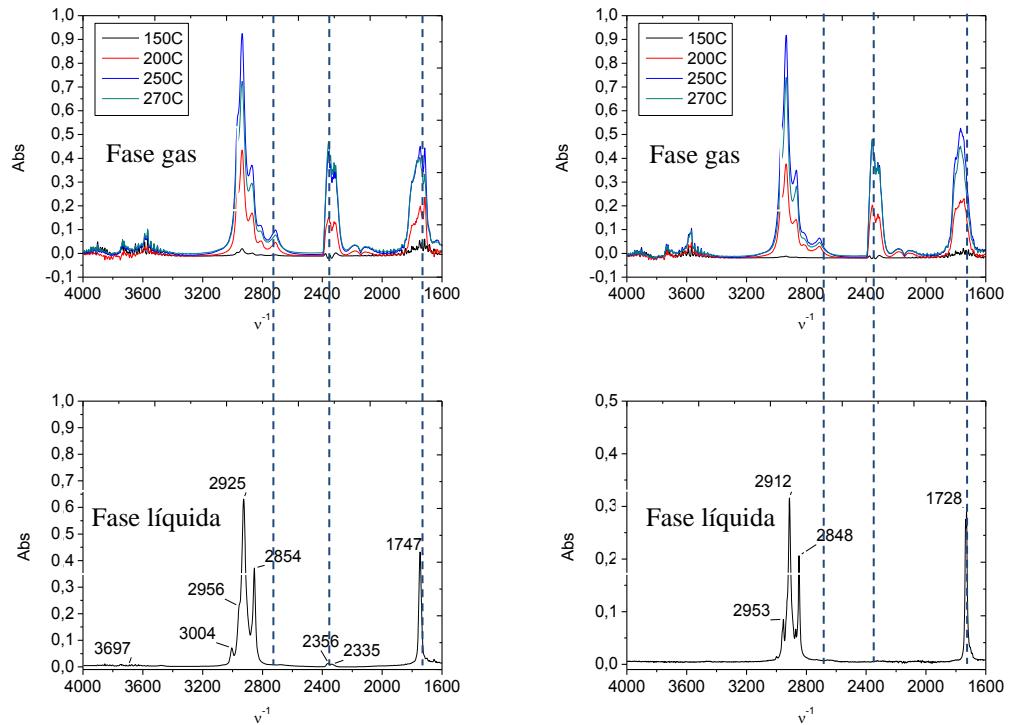
1) A pesar de que hay diferentes tablas de frecuencias y asignaciones a grupos funcionales, no existe un único consenso. Son tablas generales con rangos amplios, que en ocasiones aportan diferente información.

2) La mayoría de información está disponible para disolución y no en fase gas a temperatura superior a la ambiental. Las diferencias que pueden surgir como consecuencia de ello son, además de la degradación:

- Bandas calientes. Al usar altas temperaturas, parte de las moléculas se encuentran ya en el primer estado excitado antes de la absorción por lo que se puede observar bandas debidas a transiciones desde ese primer estado excitado a niveles superiores. Estas bandas se sumarán a las bandas obtenidas a temperatura ambiente.

- Ensanchamiento. El aumento de temperatura también puede provocar un ensanchamiento colisional de las bandas.

Para una mejor deducción, la Figura 6. 11 muestra una comparativa de los espectros en fase gas y líquida obtenidos para ambos patrones.

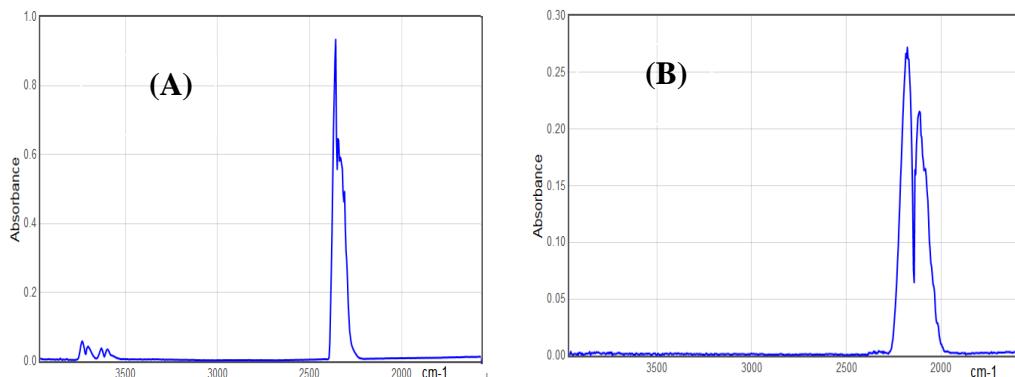


**Figura 6.11.** Diferencias espectrales entre fase gas y fase líquida de los patrones

Las diferencias se pueden concretar en los siguientes puntos:

1) En ambas sustancias, el paso de fase líquida a gas produce la aparición de dos bandas nuevas centrales situadas en torno a 2358 y 2322  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas no aparecen hasta que la muestra no se ha calentado a una temperatura de unos 200°C, es decir, cuando aproximadamente empieza la

degradación (si se tiene en cuenta el PHQ encontrado en el Capítulo 4). De las diferentes asignaciones que se podrían proponer a la luz de las tablas de espectros IR, lo mas razonable (considerando también la forma de las bandas) es atribuirlas a la aparición de CO<sub>2</sub> consecuencia de la “combustión” parcial del aceite; la presencia de otras bandas menos intensas en la zona de 3600 cm<sup>-1</sup> corroborarían este hallazgo (en la Figura 6. 12A se observa el espectro del CO<sub>2</sub>). Estas bandas han sido también apreciadas en la literatura [6].



**Figura 6. 12.** Espectros IR del CO<sub>2</sub> (A) y CO (B). (NIST IR database)

Igualmente, la presencia de una pequeña banda similar en el espectro de la Trioleína líquida, también apoyaría la asignación. Finalmente, como se puede ver también al ampliar la zona en torno a los 3500 cm<sup>-1</sup> (Figura 6. 9B y Figura 6. 10B), se aprecia que en realidad el espectro está constituido por un gran número de líneas igualmente espaciadas; esto es compatible con una estructura hiperfina rotacional del espectro del CO<sub>2</sub>, que es visible por la baja presión en el interior de la cámara.

2) Siguiendo con la inspección de los espectros, también se aprecia la existencia de dos pequeñas bandas situadas en la zona de 2100 cm<sup>-1</sup>, concretamente a 2180 y 2100 cm<sup>-1</sup>, que además tienen un aspecto muy característico. Esta doble banda se puede atribuir a la presencia de CO

procedente de la combustión incompleta del lípido (ver espectro del CO en la Figura 6. 12B).

3) Es importante considerar la diferencia que se observa en la zona correspondiente al carbonilo, banda que en fase líquida aparece muy bien definida a  $1728\text{ cm}^{-1}$  para el saturado y a  $1747\text{ cm}^{-1}$  para el insaturado. En fase gas esa banda muestra un fuerte ensanchamiento que visto en detalle (Figura 6. 10D y Figura 6. 9D) corresponde, en realidad, a la superposición de tres bandas situadas a  $1800$ ,  $1770$ ,  $1740$  y  $1714\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente; estos desplazamientos se pueden interpretar como que la fase gas contiene carbonilos con diferentes entornos (aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres) lo que es explicable por la aparición de estas moléculas durante el proceso degradativo.

4) Finalmente, los espectros en fase gas muestran otro fuerte ensanchamiento en la zona en torno a  $2800\text{ cm}^{-1}$ . De nuevo, al ampliar los espectros (Figura 6. 9C y Figura 6. 10C) se deduce la aparición de dos bandas, muy débiles, en torno a  $2810$  y  $2710\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estas bandas son compatibles con diferentes interpretaciones, pero considerando los procesos que han provocado el espectro, se pueden asignar con cierta fiabilidad a bandas de resonancia de Fermi. De acuerdo a la bibliografía consultada, estas bandas podrían ser debidas a los grupos carbonilos, es decir, el propio TGC volatilizado, o productos de descomposición como los aldehídos, cetonas, ésteres. No obstante, si observamos los espectros en fase líquida (Figura 6.11), se aprecia como esta banda es muy pequeña comparada con la banda obtenida en fase gas, de lo cual se desprende que la contribución de los TGC es minoritaria o despreciable. Por lo tanto, las bandas de Fermi en fase gas se deben principalmente a los productos de descomposición, aldehídos, cetonas o ésteres.

Esta apreciación es importante porque tal como se ha comentado en la introducción, no hay una clara asignación de esta banda en la literatura y existen diversas interpretaciones.

5) No se observa la banda correspondiente al doble enlace (zona de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), lo que podría indicar un posible mecanismo de degradación. En la zona de  $2900\text{ cm}^{-1}$  (debida a los enlaces C-H) no hay tampoco grandes modificaciones.

En resumen:

- Son muy notorias las bandas correspondientes a CO y CO<sub>2</sub>.

- Los volátiles generados durante la degradación del aceite se tratan mayoritariamente de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos [19, 20]. Más del 50% de la señal es debida a los aldehídos, siendo en menor medida para ác. carboxílicos, cetonas e hidrocarburos.

- Las anteriores premisas están basadas en la información de la literatura, las intensidades relativas, y los estudios complementarios mediante GC-MS mostrados en el Capítulo 3. A continuación en la Tabla 6. 6 se concretan las asignaciones realizadas.

**Tabla 6. 6.** Asignación de bandas IR para espectros de aceite en fase gas

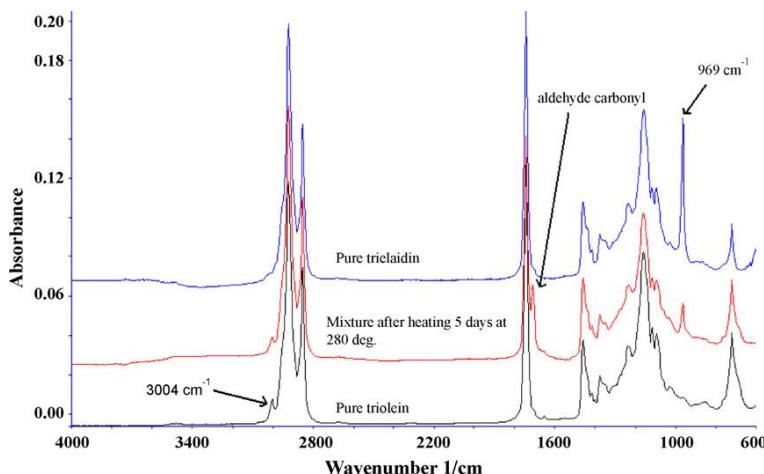
Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Asignación	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Asignación
3700-3500	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	2358, 2322	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
3577	-O-H	Alcohol, ácido carboxílico	2179, 2012	CO	CO
2962	-C-H (CH <sub>3</sub> )	Inespecífica	1801	C=O	Ester, aldehído, cetona
2935	-C-H (CH <sub>2</sub> asym)	"	1769	C=O	"
2869	-C-H (CH <sub>2</sub> sym)	"	1745	C=O	Éster (TGC)
2813, 2709	-CHO (R. Fermi)	Aldehído, cetona, éster*	1728	C=O	Éster (TGC), aldehído, cetona
			1715	C=O	Ácido carboxílico

\*como productos de descomposición, no TGC volatilizados

Esta interpretación global cobra más fuerza cuando se compara con resultados de la bibliografía. En un artículo Christy y colaboradores [21] estudian la degradación de la Trioleína por IR, pero obteniendo los espectros de la fase líquida resultante de calentar el compuesto a unos 300°C durante varios días. El espectro que obtienen se indica en la Figura 6. 13.

El procedimiento de degradación/medida era de tipo discontinuo: se calentaba el aceite en una ampolla de vidrio sellada y en ausencia de O<sub>2</sub>, se enfriaba el contenido y posteriormente medían el líquido resultante utilizando también ATR, a temperatura ambiente. Lógicamente, los compuestos producidos durante el proceso que son gaseosos o no recondensan a temperatura ambiente, no se observarán. Esto explica que no aparezcan las bandas asignadas al CO<sub>2</sub> y CO, dado que ambos compuestos desaparecen debido a la forma de trabajo usada. Sí que se aprecia una banda que los autores atribuyen a aldehídos (en la zona del carbonilo) y no aprecian las bandas

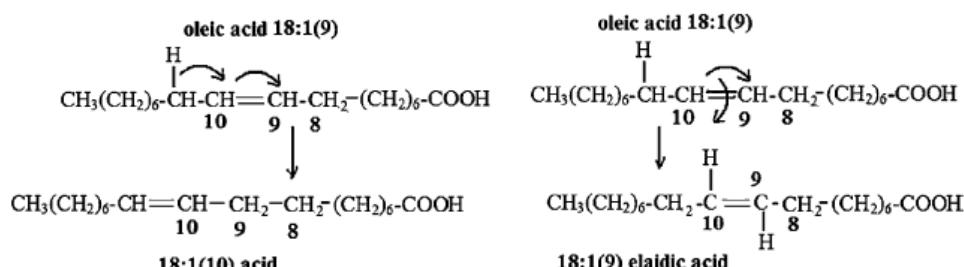
asignadas a Resonancia de Fermi, probablemente debido a pérdidas de los compuestos durante el procedimiento, a posteriores recondensaciones o simplemente que al no haber O<sub>2</sub> los procesos degradativos son diferentes.



**Figura 6. 13.** Espectro IR de degradación de la Trioleina según Christy [21]

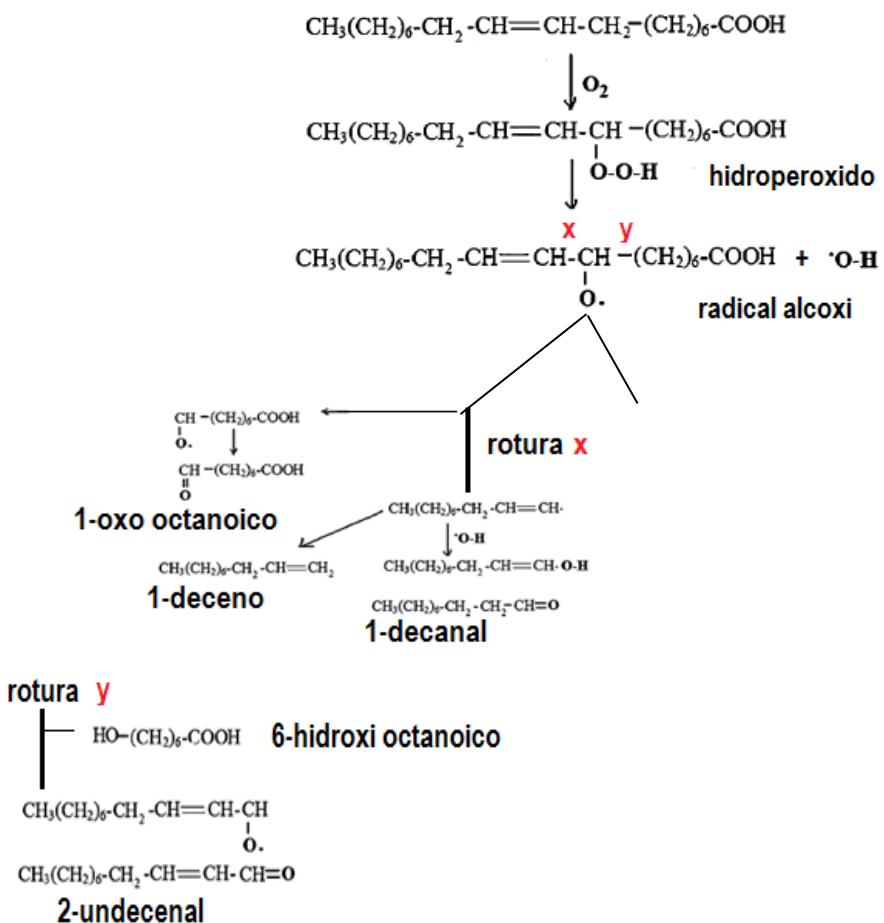
Estos autores también discuten posibles tipos de reacciones (degradativas o no) que puede sufrir la Trioleina:

**A) Procesos de Isomerización.** En este caso, hay una transferencia de la posición del doble-enlace (del carbono 9 al 10) o una isomerización cis-trans en el mismo carbono (Figura 6. 14).



**Figura 6. 14.** Isomerización de la Trioleina

**B) Procesos de degradación oxidativa.** El proceso más inmediato se refiere a la oxidación a alta temperatura por el O<sub>2</sub> del aire. De acuerdo con los autores, el mecanismo más probable responde a la secuencia indicada en la Figura 6. 15 que supone la formación de un hidroperóxido, seguido de la formación de un radical alcoxi, que después puede degradarse a través de dos caminos, en función de si se rompe el enlace “x” o “y” del radical:



**Figura 6. 15.** Degradación por el O<sub>2</sub>

Esta vía de degradación justifica la aparición de ácidos, aldehídos y alquenos en el proceso. Los autores indican, sin embargo, que el proceso de

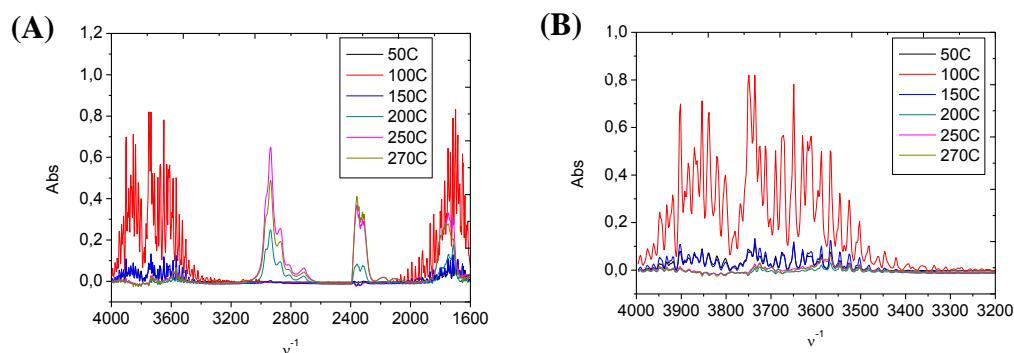
degradación lo llevaron a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub> y no pueden explicar la presencia de las bandas observadas.

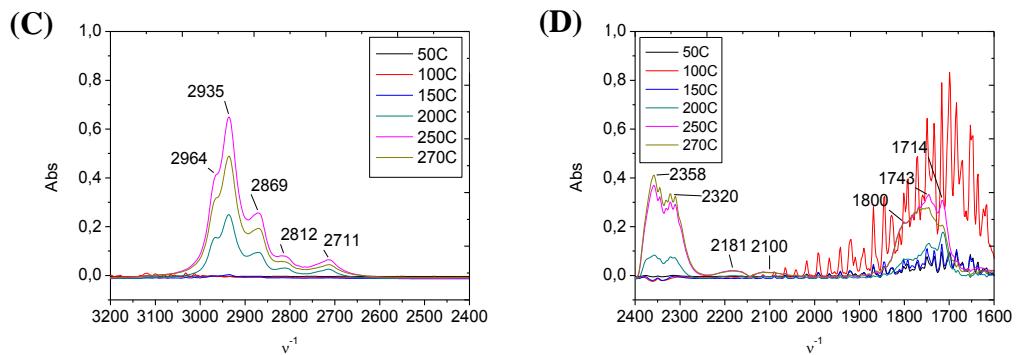
#### 6.4.3. Estudios analíticos preliminares de la muestra

##### A) Espectro del aceite

En el Apartado 6.4.4 se hará un estudio detallado de las muestras objeto de estudio, y los espectros que aparecen en fase gas. Aquí sólo se hará un primer estudio con objeto de establecer posibles diferencias con los patrones, y de elegir los números de onda que merecen una caracterización analítica más detallada.

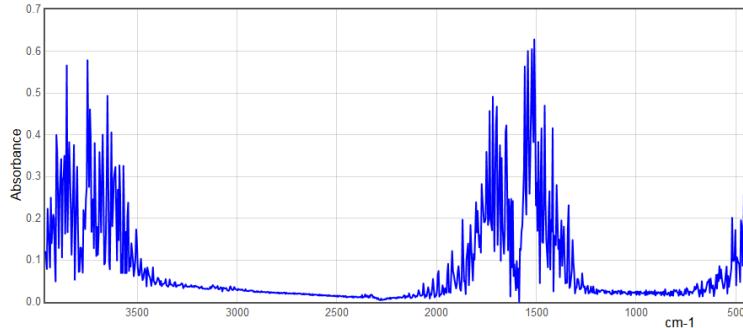
Estos primeros ensayos se realizaron con el aceite de girasol alto oleico. Los resultados obtenidos, inyectando 50 µL de muestra en la cámara de análisis de gases, se indican en las siguientes figuras. A la vista de ellos, se pueden apreciar las siguientes conclusiones al compararlos con los espectros de los patrones:





**Figura 6. 16.** Espectros IR en fase gas de 50 $\mu$ l de aceite girasol alto oleico. Réplica 1. Espectro A) Global, y ampliado en B) 4000-3200 $\text{cm}^{-1}$ , C) 3200-2400 $\text{cm}^{-1}$ , D) 2400-1600 $\text{cm}^{-1}$

1.- Conforme se calienta la muestra de aceite, se aprecia cómo surge sobre 50-100°C unas bandas de absorción muy intensas a 3800 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas espectrales son muy características y pueden corresponder a  $\text{H}_2\text{O}$  (ver Figura 6.17); la estructura hiperfina rotacional observada es debida a la baja presión existente en la cámara. El origen de esta señal puede estar en la humedad propia que contiene el aceite. En los análisis de los patrones también fue observado, pero no fue comentado con el fin de explicarlo después.



**Figura 6. 17.** Espectro IR del  $\text{H}_2\text{O}$  en fase gas. (NIST IR database)

2.- Tras alcanzar un máximo a temperaturas relativamente bajas (unos 100°C), las señales del  $\text{H}_2\text{O}$  van decreciendo paulatinamente hasta desaparecer

por completo, tras lo cual se aprecia cómo en torno a 150-200°C surgen unas bandas espectrales muy parecidas a las observadas en los patrones:

- \* Aparición de las bandas debidas al CO<sub>2</sub>, en la zona de 2350 cm<sup>-1</sup> como en la de 3600 cm<sup>-1</sup>. Fue descartada la posible contribución de ác. carboxílicos y alcoholes, en la zona de 3600cm<sup>-1</sup> porque las bandas eran características del espectro de CO<sub>2</sub> (Figura 6.12); así como la cinética, ya que como se verá más adelante, el registro de 2578cm<sup>-1</sup> aumenta con la temperatura (si se tratara de los ácidos, debería de alcanzar un máximo y decaer debido a su agotamiento).
- \* Presencia de las pequeñas bandas del CO en la zona de 2100 cm<sup>-1</sup>.
- \* El desdoblamiento de la banda del carbonilo en torno a 1730 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a las diferentes formas.
- \* Las bandas de Resonancia de Fermi (debidas a los grupos carbonílicos de los productos de descomposición) en la zona de 2700-2800 cm<sup>-1</sup>.
- \* Bandas similares a las de los espectros observados en fase líquida originadas por el TGC a C-H (sobre 2900 cm<sup>-1</sup>) y al C=O (en torno a 1700 cm<sup>-1</sup>).

**3)** También se observa un cierto efecto diferenciador de la temperatura en la aparición de las bandas, aunque más sutil que en el caso de los patrones.

Como consecuencia de este estudio previo se eligieron los siguientes números de onda para el trabajo posterior:

- \* 3578 cm<sup>-1</sup> → Se observa al principio la señal del H<sub>2</sub>O y posteriormente la del CO<sub>2</sub>.
- \* 2935 cm<sup>-1</sup> → Se ve la señal del C-H.
- \* 2710 cm<sup>-1</sup> → Se ve la banda de resonancia de Fermi de los compuestos carbonílicos generados al degradarse el aceite.

\*  $2358\text{ cm}^{-1}$  → Se observa el nivel de  $\text{CO}_2$ .

\*  $2180\text{ cm}^{-1}$  → se ve el nivel de CO.

\*  $1745\text{ cm}^{-1}$  → Se observa al principio la señal del  $\text{H}_2\text{O}$  y posteriormente la debida al grupo carbonilo.

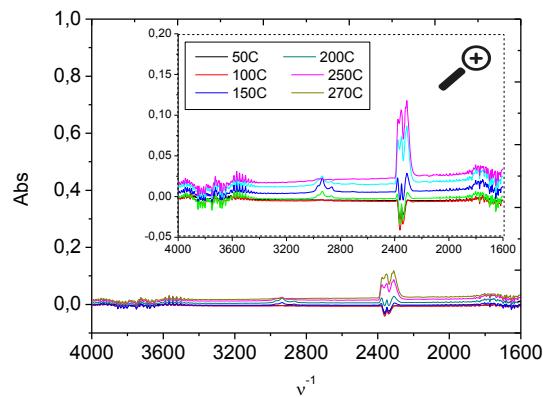
### *B) Blanco*

Una vez elegidas las bandas espectrales de medida, se hizo un pequeño estudio analítico de la metodología.

De igual forma que en anteriores estudios, se procedió a analizar la señal del fondo del sistema con el fin de evaluar si era significativa y cómo podía afectar a las conclusiones posteriores.

En la Figura 6. 18. se muestran los espectros IR obtenidos al realizar el blanco. Al observar los espectros obtenidos conforme se produce el calentamiento del dispositivo, se aprecia cómo surgen unas bandas espectrales en torno a  $2900$  y  $2350\text{cm}^{-1}$ .

Estas señales probablemente sean debidas a posibles restos de suciedad en la celda. Comparada esta señal de fondo con las obtenidas mediante la degradación de los patrones, se observa cómo son señales poco significativas. Más adelante al comprobar la reproducibilidad del método al realizar las réplicas, se constatará si es así, o resultan ser señales con una elevada contribución sobre la señal total.



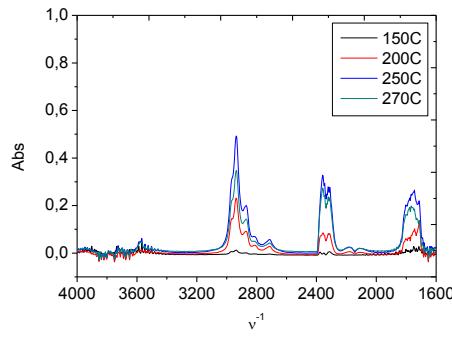
**Figura 6. 18.** Espectros IR en fase gas del blanco

### C) Reproducibilidad: Señales analíticas

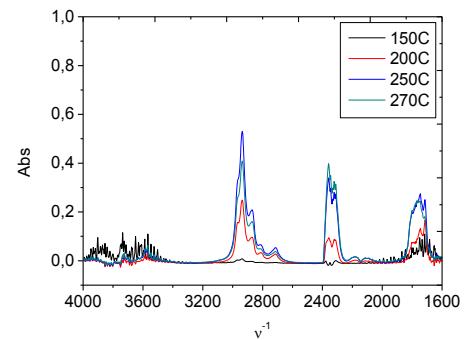
Para comprobar la precisión del método, se hicieron dos réplicas adicionales de la misma muestra (aceite de girasol alto oleico) analizando en todos los casos 50  $\mu$ L de la misma en la celda de gases.

A continuación en las Figuras 6.19 y Figura 6.20 se muestran las otras réplicas que se analizaron (por simplificar se mostrará únicamente el espectro global), así como la comparativa de los registros cinéticos.

Como se ha dicho, el trabajo en fase gas con IR da lugar a la aparición de estructuras hiperfinas o semi-hiperfinas; estas últimas se manifiestan como “líneas” (señales tipo “spikes”) combinadas con señales continuas, lo que genera irreproducibilidad si se mide a números de onda concretos. Una forma de corregir este problema sería hacer un promedio de las señales observada en el rango de números de onda que conforma el máximo de la señal obtenida.

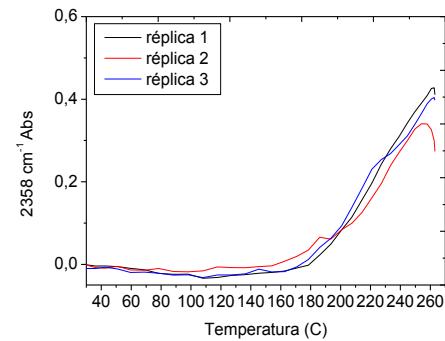
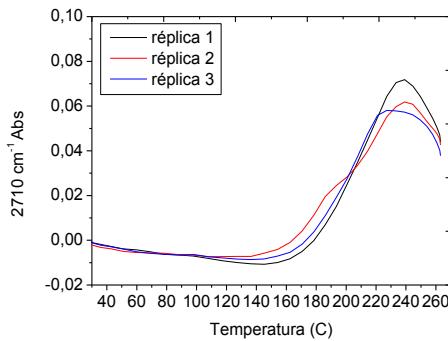
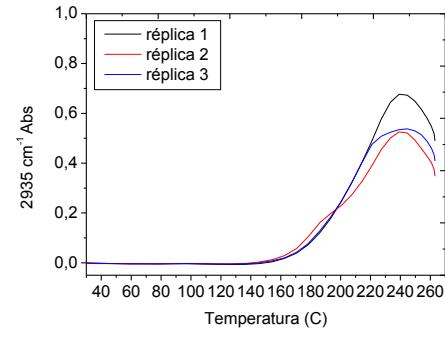
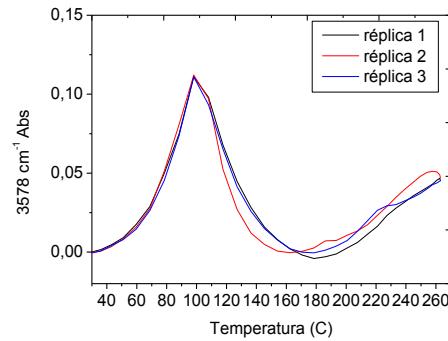


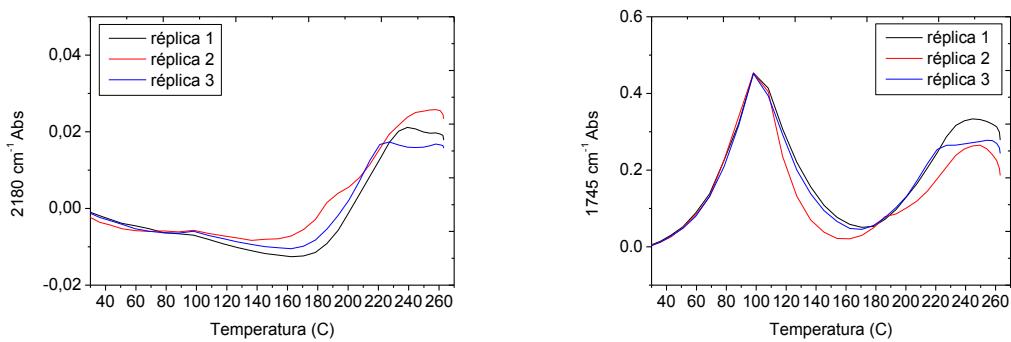
**Figura 6. 19.** Espectros IR en fase gas de girasol alto oleico. Réplica 2



**Figura 6. 20.** Espectros IR en fase gas de girasol alto oleico. Réplica 3

En la Figura 6. 21 se muestra la variación de absorbancia a los números de onda de trabajo anteriormente elegidos:





**Figura 6. 21.** Comparativa de registros cinéticos para tres réplicas

Al comparar los perfiles cinéticos así como la DER de las áreas calculadas (Tabla 6.7), se aprecia cómo la reproducibilidad es aceptable y ésta varía entre el 3 y 14%, a excepción de  $2180\text{cm}^{-1}$  que es mayor.

A partir de estos datos, se calculó el PHQ, obteniéndose también una buena reproducibilidad. Además, estos valores de PHQ se encuentran por debajo de  $220^\circ\text{C}$  (PHV) para algunas bandas (para  $1745\text{ cm}^{-1}$  no fue posible debido al solapamiento con la banda del  $\text{H}_2\text{O}$ ), lo cual valida el uso de medidas IR como base de un sensor basado en el PHQ.

**Tabla 6. 7.** Evaluación de la reproducibilidad para varias réplicas

Muestra	3578cm <sup>-1</sup>		2935cm <sup>-1</sup>		2710cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
Réplica 1	<b>202</b>	1,767	<b>162</b>	37,236	<b>200</b>	3,596
Réplica 2	<b>193</b>	2,111	<b>156</b>	30,754	<b>191</b>	3,518
Réplica 3	<b>207</b>	1,832	<b>163</b>	32,810	<b>199</b>	3,375
DER	<b>3,54%</b>	<b>9,60%</b>	<b>2,36%</b>	<b>9,86%</b>	<b>2,51%</b>	<b>3,22%</b>

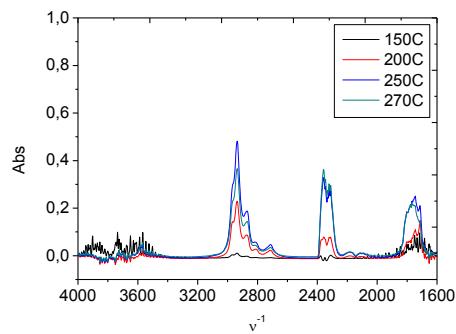
Muestra	2358cm <sup>-1</sup>		2180cm <sup>-1</sup>		1745cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
Réplica 1	<b>204</b>	19,918	<b>210</b>	0,633	-	19,117
Réplica 2	<b>216</b>	17,280	<b>220</b>	1,131	-	14,392
Réplica 3	<b>196</b>	20,217	<b>211</b>	0,703	-	17,267
DER	<b>4,90%</b>	<b>8,44%</b>	<b>2,58%</b>	<b>32,83%</b>	-	<b>14,07%</b>

#### D) Cantidad de muestra: Calibración

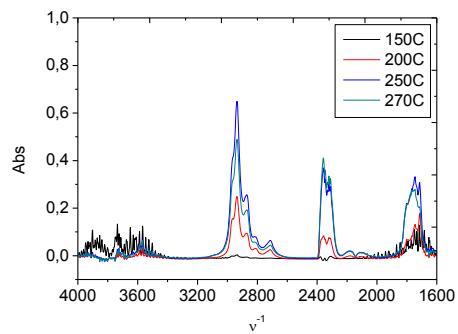
Es importante estudiar la cantidad de muestra a analizar para prever problemas de saturación de la señal. Además, permitirá hacer un cierto estudio de cuantificación.

Por ello, se decidió analizar las siguientes cantidades del mismo aceite: 25, 50 y 100 $\mu$ L. El límite superior viene impuesto por los problemas observados anteriormente por UV-Vis durante el calentamiento de la muestra (posibles salpicaduras). A continuación se muestran los espectros obtenidos (Figura 6. 22 a Figura 6.24), la comparativa de los registros cinéticos a los diversos números de onda (Figura 6. 25) y la representación de cómo varía el área bajo la curva en función de la cantidad de muestra (Figura 6. 26).

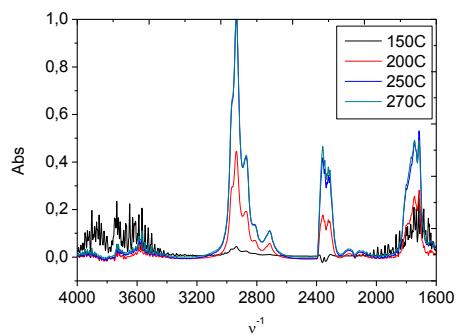
Adicionalmente, en el Anexo 6.4 se pueden encontrar ampliados estos espectros para una mejor interpretación.



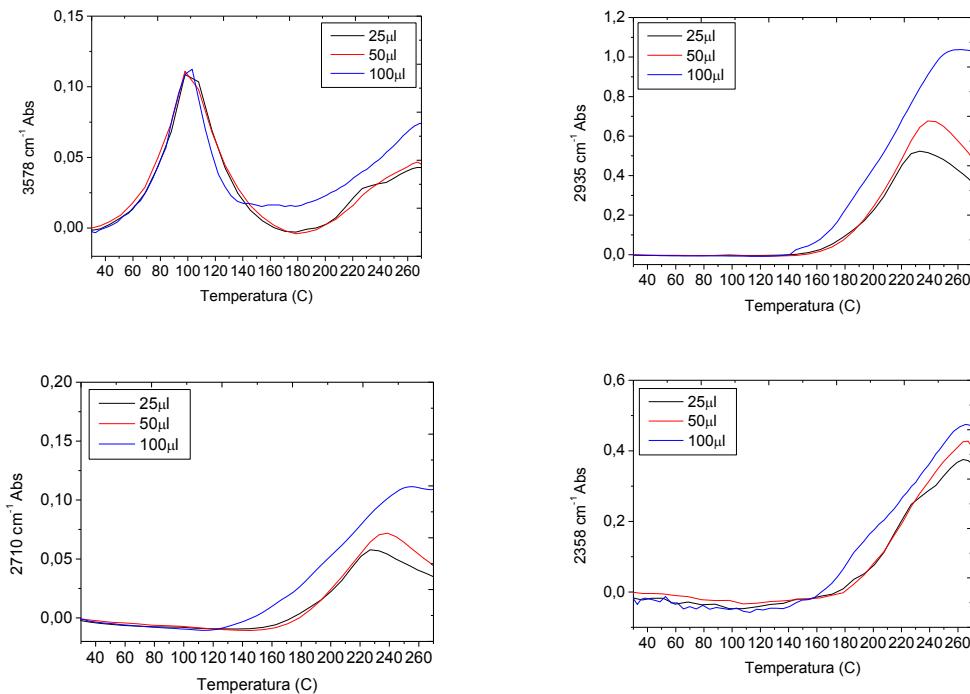
**Figura 6. 22.** Espectros IR en fase gas de 25 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico

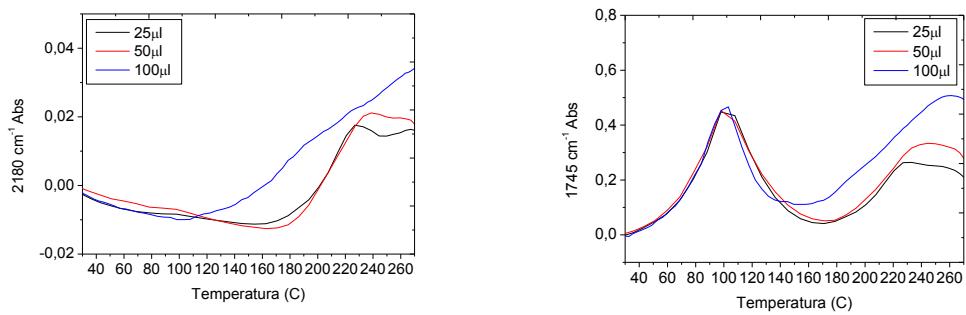


**Figura 6. 23.** Espectros IR en fase gas de 50 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico



**Figura 6.24.** Espectros IR en fase gas de 100 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico





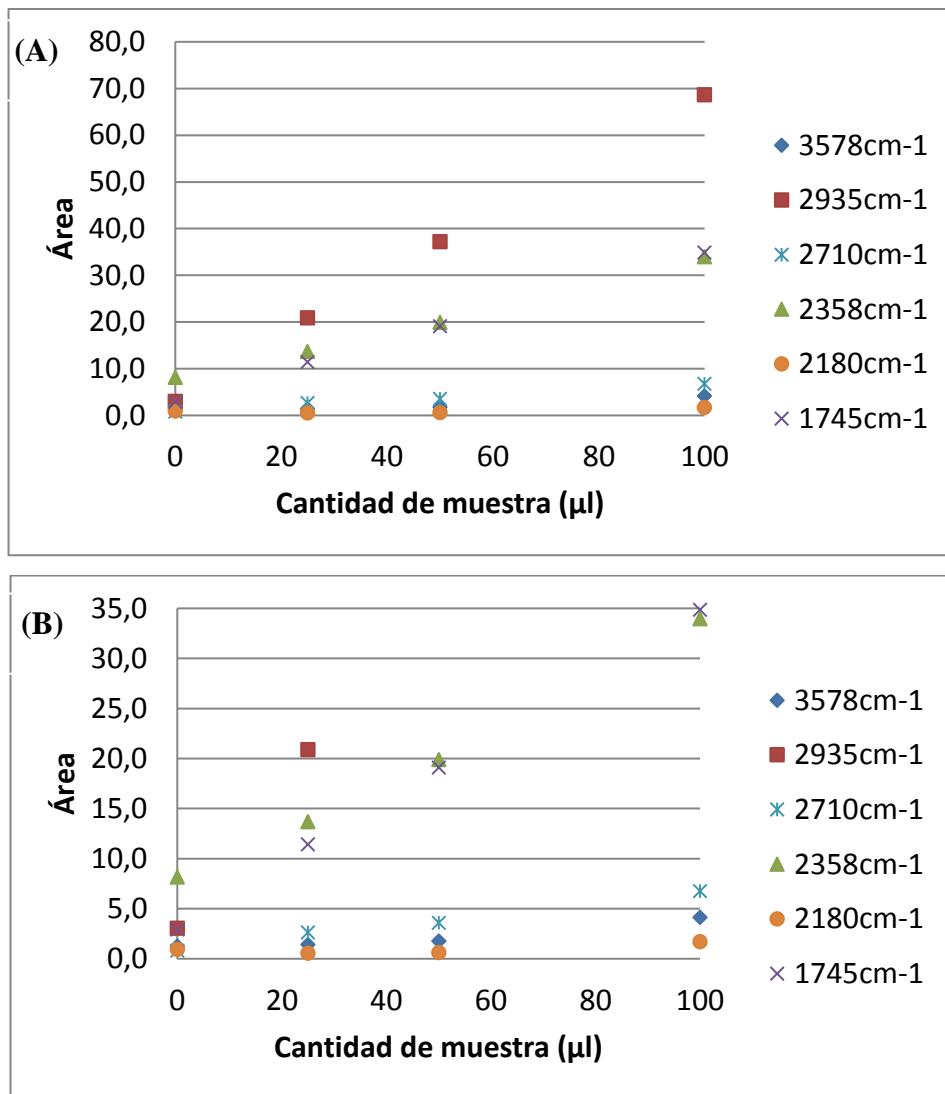
**Figura 6. 25.** Comparativa de registros cinéticos para tres cantidades de muestra

**Tabla 6. 8.** Evaluación del efecto de la cantidad de muestra, sobre las señales

Muestra	3578cm <sup>-1</sup>		2935cm <sup>-1</sup>		2710cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
25μL	<b>202</b>	1,427	<b>160</b>	30,192	<b>193</b>	3,008
50μL	<b>202</b>	1,767	<b>162</b>	37,236	<b>200</b>	3,596
100μL	-	4,148	<b>142</b>	68,677	<b>155</b>	6,767

Muestra	2358cm <sup>-1</sup>		2180cm <sup>-1</sup>		1745cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
25μL	<b>247</b>	13,713	<b>208</b>	0,550	-	15,255
50μL	<b>204</b>	19,918	<b>210</b>	0,633	-	19,117
100μL	<b>215</b>	33,985	<b>150</b>	1,697	-	34,865

\* valores con la correspondiente DER del método



**Figura 6.26.** Comparativa de áreas en función de cantidad de muestra.

A) Sin ampliar, B) Ampliado

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ecuación ajuste lineal
3578	$y = 0,0298x + 0,8438 \quad R^2 = 0,8876$
2935	$y = 0,653x + 3,893 \quad R^2 = 0,9992$
2710	$y = 0,0581x + 0,9185 \quad R^2 = 0,9924$
2358	$y = 0,26x + 7,5709 \quad R^2 = 0,9971$
2180	$y = 0,0087x + 0,5771 \quad R^2 = 0,5054$
1745	$y = 0,3178x + 3,183 \quad R^2 = 0,9997$

A la vista de los resultados, se pueden apreciar las siguientes conclusiones:

- En general hay un aumento de las señales al aumentar la cantidad de muestra.
- La relación entre la señal y la concentración es lineal como se esperaría por la ley de Lambert-Beer, observándose un mejor ajuste lineal para determinadas bandas espectrales:
- Para 2935, 2710, 2358 y 1745cm<sup>-1</sup>, se obtiene una buena regresión lineal.
- La banda de 3578cm<sup>-1</sup> no posee una regresión buena, debido a que es una señal pequeña y se encuentra superpuesta a la banda del H<sub>2</sub>O.
- Para 2180cm<sup>-1</sup>, se observa también una regresión lineal no muy buena, debido probablemente a que se trata de señales muy pequeñas para la propia sensibilidad del equipo.

Tras haber realizado el estudio de blancos, así como efecto sobre la señal según la cantidad de muestra; es posible obtener el límite de detección y de cuantificación (Tabla 6.9). Se observa cómo se obtienen LD superiores que mediante AM UV-Vis (Tabla 4.3), lo cual concuerda con la menor sensibilidad intrínseca del IR.

**Tabla 6.9.** Valores calculados de LD y LC

	3578cm <sup>-1</sup>	2935cm <sup>-1</sup>	2710cm <sup>-1</sup>	2358cm <sup>-1</sup>	2180m <sup>-1</sup>	1745cm <sup>-1</sup>
LD	49,927µL = 45,424mg	0,202µL = 0,184mg	0,901µL = 0,820mg	9,383µL = 8,539mg	-	2,504µL = 8,348mg
LC	166,423µL = 151,445mg	0,674µL = 0,613mg	3,003µL = 2,733mg	31,277µL = 28,462mg	-	2,279µL = 7,596mg

\* valores con la correspondiente DER del método

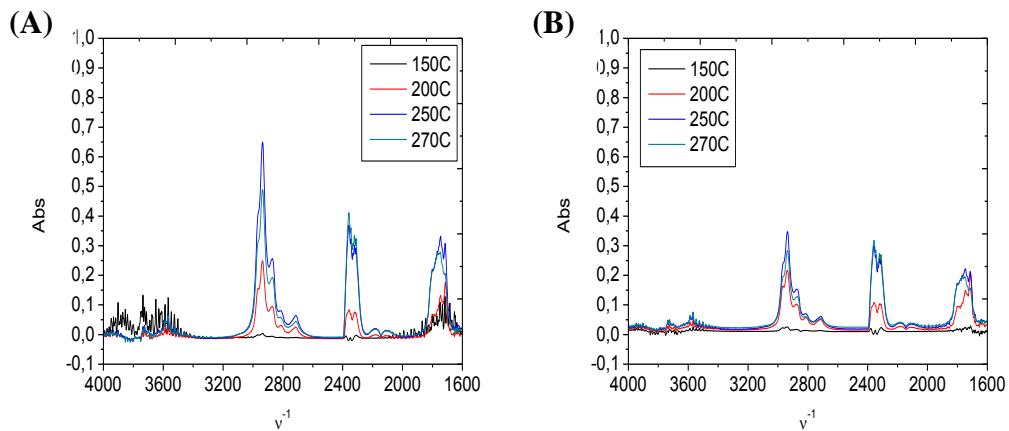
Tras haber obtenido los espectros IR para diferentes cantidades de muestra, se decidió seleccionar 50µL como la cantidad óptima de muestra.

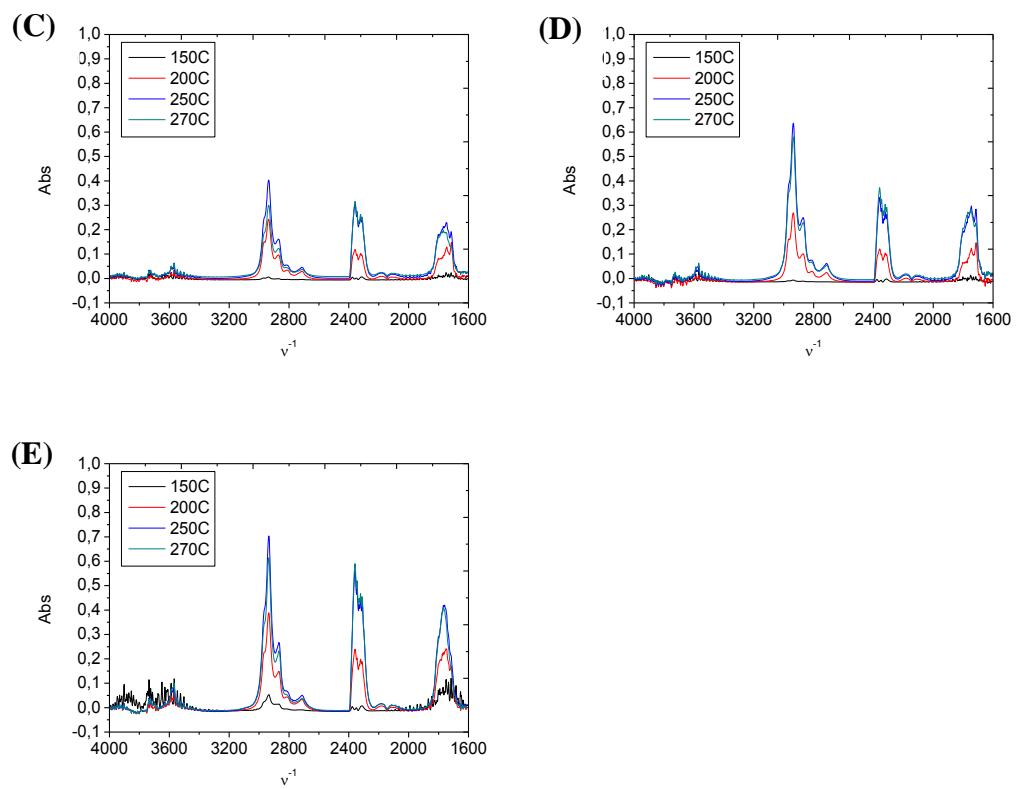
Se podría trabajar con mayor cantidad de muestra con el fin de obtener aún mayores señales; no obstante, se decidió descartar esta opción debido a los posteriores problemas de acumulación de suciedad y señal de fondo que podrían producirse.

#### 6.4.4. Caracterización IR de las muestras

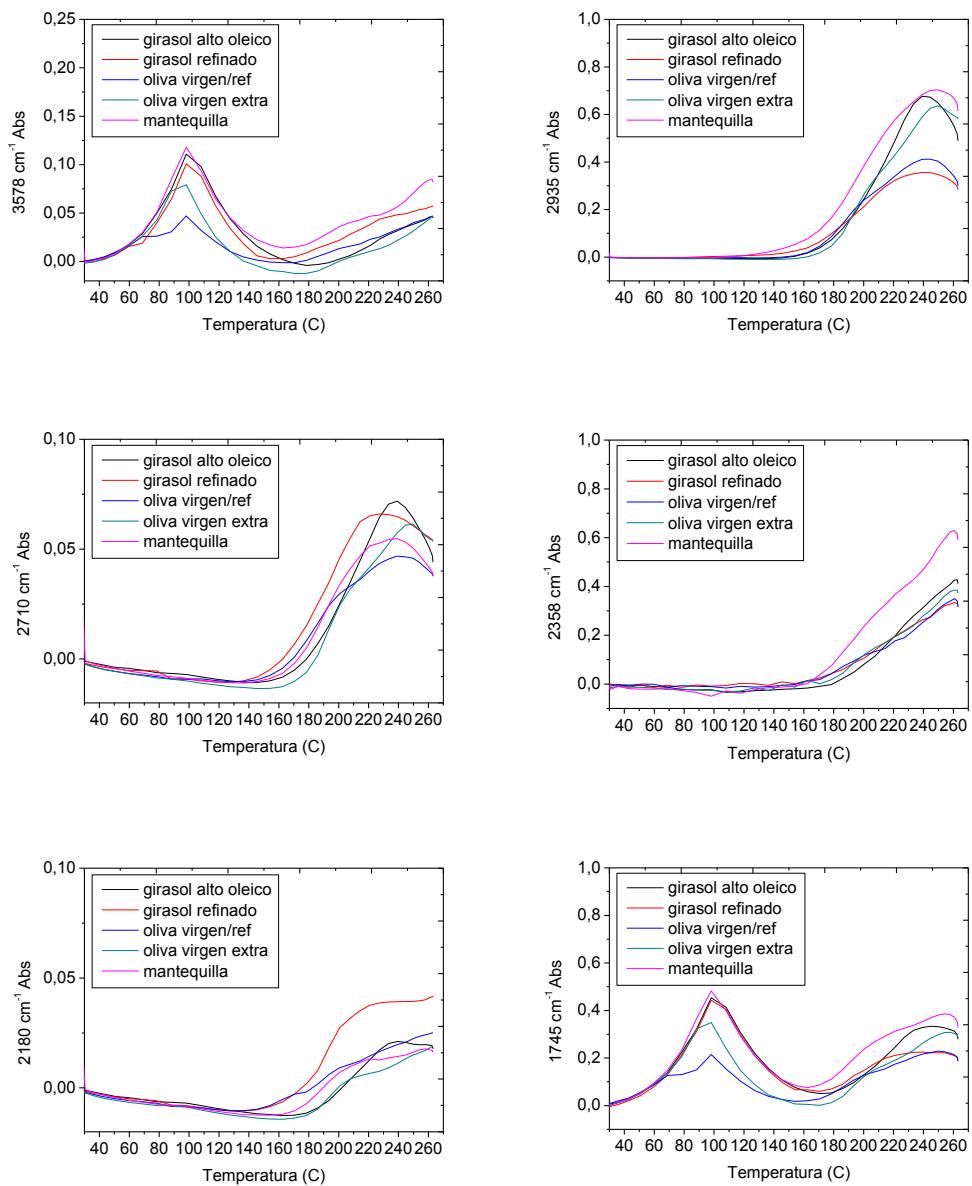
##### A) Muestras de consumo

En este apartado se mostrarán los estudios de los aceites de consumo. En todos los casos se utilizaron 50  $\mu$ L de aceite (50 mg en el caso de la mantequilla). Las Figura 6.27 y Figura 6.28 muestran los espectros obtenidos y los registros cinéticos. Para una mejor apreciación, en el Anexo 6.5 se muestran estos espectros ampliados.





**Figura 6. 27.** Espectro IR en fase gas de A) aceite girasol alto oleico, B) girasol refinado, C) oliva extra/refinado, D) oliva virgen extra, E) mantequilla



**Figura 6.28.** Comparativa de registros cinéticos para diferentes tipos de muestras

**Tabla 6.10.** Comparativa de resultados (PHQ, área) para diferentes tipos de aceites, y frecuencias

Muestra	3578cm <sup>-1</sup>		2935cm <sup>-1</sup>		2710cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
girasol alto oleico	<b>202</b>	1,767	<b>162</b>	36,934	<b>200</b>	3,596
girasol refinado	<b>168</b>	3,087	<b>142</b>	24,941	<b>165</b>	4,801
oliva virgen/refi	<b>189</b>	1,969	<b>160</b>	26,460	<b>170</b>	2,952
oliva virgen extra	<b>227</b>	1,954	<b>173</b>	34,402	<b>182</b>	2,973
mantequilla	<b>194</b>	4,080	<b>111</b>	46,182	<b>175</b>	3,359

Muestra	2358cm <sup>-1</sup>		2180cm <sup>-1</sup>		1745cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
girasol alto oleico	<b>204</b>	19,85	<b>210</b>	0,633	-	19,11
girasol refinado	<b>181</b>	17,85	<b>178</b>	2,826	-	16,88
oliva virgen/refi	<b>186</b>	18,69	<b>185</b>	1,088	-	14,29
oliva virgen extra	<b>187</b>	20,01	<b>245</b>	0,310	-	15,29
mantequilla	<b>171</b>	36,18	<b>193</b>	0,733	-	24,83

\* valores con la correspondiente DER del método

De la comparación de los espectros obtenidos para las distintas muestras, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Desde el punto de vista de las diferencias espectrales, las muestras de aceite analizadas muestran unos espectros IR muy similares entre sí. En función del tipo de muestra, se pueden discernir ciertas diferencias en la intensidad relativa de las bandas espectrales. Sin embargo, no se ha encontrado una relación directa entre la señal obtenida a cualquiera de las bandas consideradas y los parámetros que caracterizan a las diferentes muestras, en particular: punto de humo, concentración total de ácidos grasos saturados o insaturados, o la concentración de cualquiera de los ácidos que conforman la muestra.

- La mantequilla sí que manifiesta diferencias más claras respecto al resto de las muestras. Se aprecia cómo surge una mayor bandapectral a 1766cm<sup>-1</sup>, la cual puede atribuirse a esteres, aldehídos o cetonas, según la

asignación de bandas que se ha realizado en la Tabla 6. 6. Además, si se comparan las señales obtenidas a  $2358\text{ cm}^{-1}$  para la mantequilla y el resto de los aceites, se observa que si bien los aceites dan señales que pueden considerarse similares (la DER para los cuatro aceites es del orden del 5%), el valor para la mantequilla es muy superior; de hecho, al aplicar un test t de comparación se obtiene que el valor de señal para la mantequilla es estadísticamente diferente a los de los aceites. El mismo resultado se obtiene para la señal de  $3578\text{ cm}^{-1}$ , pero no para el resto de las bandas. Estas dos señales se corresponden con la asignación que se ha hecho a la banda del  $\text{CO}_2$ , lo que indicaría que la mantequilla genera una mayor cantidad de este compuesto. Este cambio no va asociado con alteraciones a otras longitudes de onda, ni tampoco con los niveles de  $\text{CO}$ .

- Finalmente, es importante revisar la cinética de aparición de las diferentes bandas. Aunque podría ser necesario hacer ensayos adicionales, si se sigue la evolución de las diferentes bandas con el tiempo, se aprecia que las señales que se han atribuido al  $\text{CO}_2$ , al  $\text{CO}$  aumentan de forma progresiva con la temperatura, mientras que el resto de señales aumentan hasta alcanzar su máximo a  $250^\circ\text{C}$ , lo que indicaría que los procesos degradativos solo afectan a una parte de la muestra.

- En cuanto a la estabilidad de los tipos de aceite, al observar cómo evolucionan los espectros para los distintos tipos de muestras, así como las áreas calculadas (Tabla 6.10); se aprecia cómo la temperatura de inicio a la cual se degradan las muestras (o Punto de Humo Químico, PHQ), presentan el siguiente orden para  $2935\text{cm}^{-1}$  (por ser la banda de mayor sensibilidad, así como poseer un buen rango lineal): mantequilla > girasol refinado > girasol refinado alto oleico = oliva virgen/refinado > oliva virgen extra. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos por UV-Vis (Capítulo 4). De los PHQ

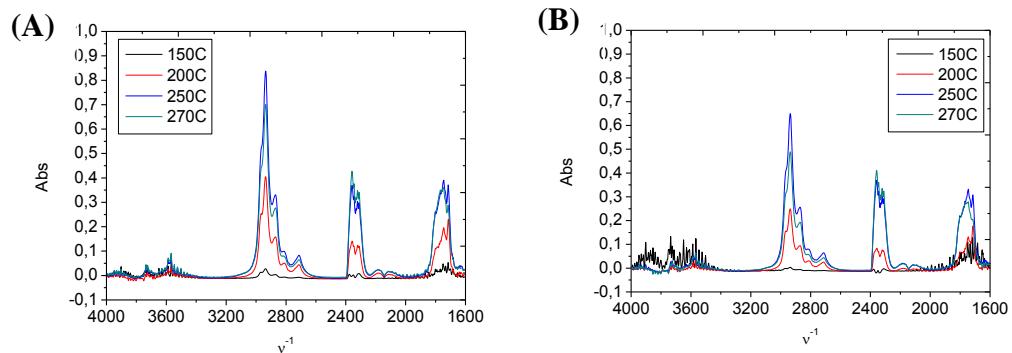
los valores observados a 3578 y 1745  $\text{cm}^{-1}$  presentan menos fiabilidad, o incluso no se pueden calcular, dado que se deben obtener a partir de un valle de señal.

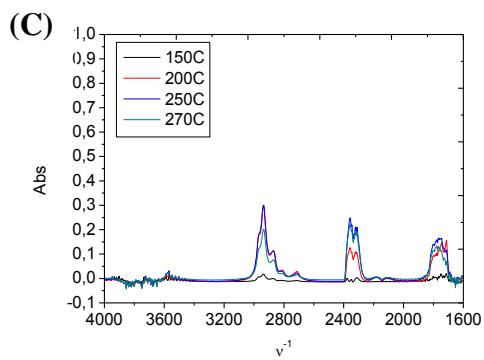
Se ha constatado para diversos tipos de aceites, cómo a pesar de haber analizado una mayor cantidad de muestra por IR (50  $\mu\text{l}$  frente a los 5  $\mu\text{l}$  que se usó para UV-Vis), se obtienen PHQ a mayores temperaturas, lo cual puede ser debido a la menor sensibilidad intrínseca de la Espectroscopia IR.

#### *B) Muestras con diferente grado de degradación*

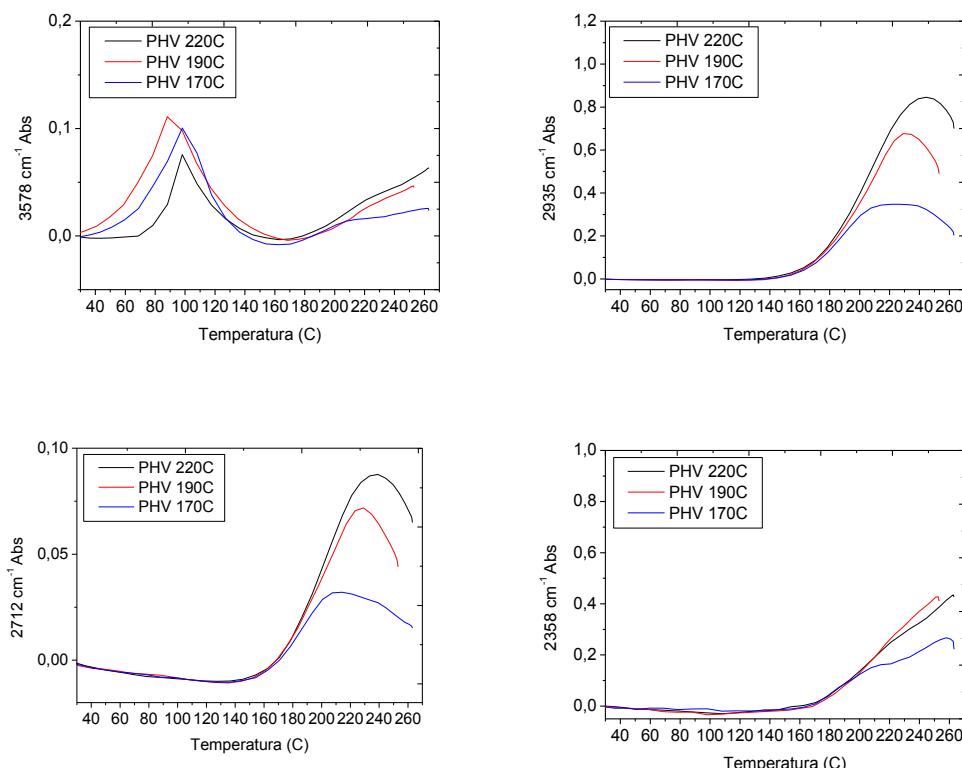
Con el objetivo de relacionar el PHQ de muestras degradadas, con los perfiles IR, se analizó el mismo tipo de aceite, el cual había sido previamente degradado para modificar intencionadamente su PHV.

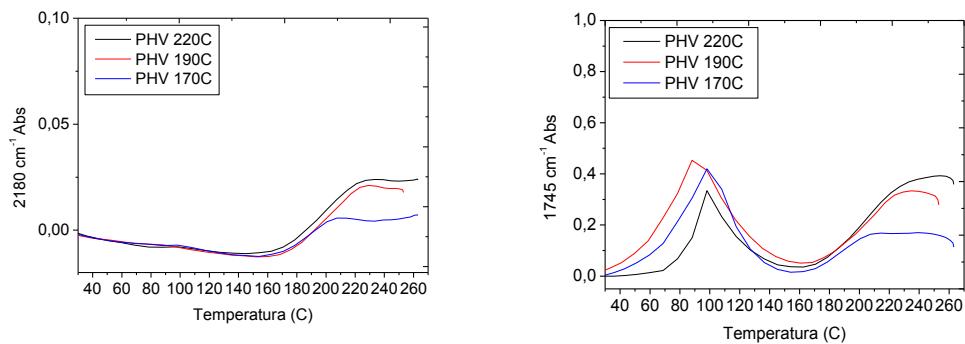
Al comparar los espectros obtenidos (Figura 6. 29, ampliados en Anexo 6.6) y los registros cinéticos (Figura 6. 30), se observan las siguientes conclusiones:





**Figura 6.29.** Espectros IR en fase gas de aceite girasol alto oleico con diferentes PHV  
A) 220°C, B) 190°C, C) 170°C.





**Figura 6. 30.** Comparativa de registros cinéticos para diferentes niveles de degradación

**Tabla 6. 11.** Comparativa de resultados (PHQ, área) para aceites con diferente nivel de degradación

Muestra	3578cm <sup>-1</sup>		2935cm <sup>-1</sup>		2710cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
PHV 220C	<b>192</b>	2,787	<b>143</b>	51,865	<b>168</b>	5,147
PHV 190C	<b>194</b>	1,851	<b>142</b>	37,924	<b>173</b>	3,706
PHV 170C	<b>198</b>	1,847	<b>150</b>	26,264	<b>184</b>	2,063

Muestra	2358cm <sup>-1</sup>		2180cm <sup>-1</sup>		1745cm <sup>-1</sup>	
	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área	PHQ (°C)	Área
PHV 220C	<b>177</b>	23,043	<b>200</b>	1,262	-	23,649
PHV 190C	<b>193</b>	20,662	<b>196</b>	0,762	-	19,233
PHV 170C	<b>170</b>	16,009	<b>188</b>	0,203	-	12,542

\* valores con la correspondiente DER del método

- En términos generales, se aprecia que cuanto más degradado está el aceite (es decir, menor es su PHV) las señales IR observadas son más bajas, lo cual podría ser debido al agotamiento de las especies volátiles conforme se degrada el triglicérido, o bien a la formación de condensados moleculares menos volátiles. Esta observación concuerda con los estudios realizados previamente mediante UV-Vis (Capítulo 4).

- En función del nivel de degradación se pueden observar diferentes contribuciones o señales relativas. Si se toma como referencia la banda de resonancia de Fermi, se podría decir:

- se observa cómo la banda de resonancia de Fermi decae cuanto mayor es el nivel de degradación, lo cual mostraría una menor generación de productos carbonílicos (aldehídos, cetonas o ésteres).
- la liberación de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos disminuye (las bandas C=O son menores) conforme mayor es la degradación.
- se liberan menor cantidad de hidrocarburos la cual se aprecia al disminuir la relación  $S_{2935\text{cm}^{-1}}/S_{1745\text{cm}^{-1}}$ . Lo cual podría ser producido por ejemplo por un menor contenido en glicerol.

Este fenómeno podría ser útil de cara a desarrollar un sensor de gases que pudiera determinar el grado de degradación del aceite a través de la relación espectral  $S_{2935\text{cm}^{-1}}/S_{1745\text{cm}^{-1}}$ .

- Sí que se puede vislumbrar un cierto cambio en la zona del carbonilo, no en cuanto a la absorbancia total (aunque también algo), sino sobre todo al número de onda dominante en esa zona, lo que estará indicando un cambio hacia el tipo de carbonilo que predomina en cada caso.

- En cuanto al punto de inicio al cual comienzan a liberarse los VOCs, no se observa ninguna correlación entre el PHQ y el PHV, tal como sucedía anteriormente en los estudios por UV-Vis (Capítulo 4).

*C) Evaluación de  $K_\lambda$  y  $\Delta K$  en fase gas*

De igual forma que mediante UV-Vis se habían determinado ciertos parámetros, como el nivel de degradación a partir del  $K_\lambda$  (4.1), o el tipo de aceite mediante el  $\Delta K$  (4.2), se quiso realizar algo similar a partir de las bandas de IR en fase gas:

Coeficiente de extinción ( $K_\lambda$ )

Par el cálculo de  $K_\lambda$  según (4.1), se seleccionaron determinadas bandas IR para diferentes temperaturas. En el Anexo 6.7. se muestran los resultados obtenidos para los diferentes tipos de aceites; así como los aceites de girasol alto oleico con diferente nivel de degradación.

Tras haber evaluado en detalle estos resultados, no fue posible observar ninguna tendencia clara; debido probablemente al bajo número de muestras analizadas. Como posible trabajo futuro, sería recomendable analizar un mayor número de muestras para de esta forma comprobar si existe algún tipo de evolución del  $K_\lambda$ , o valores característicos según el tipo de aceite.

Coeficiente de extinción específica ( $\Delta K$ )

Par el cálculo de  $\Delta K$  según (4.2), se seleccionó únicamente las Abs a 250°C por ser la temperatura a la cual se pudieron apreciar las mayores diferencias espectrales según el tipo de aceite analizado.

En Anexo 6.8. se pueden observar cómo se obtienen diferentes valores de  $\Delta K$ , en función de las frecuencias comparadas y tipo de aceite; concretamente se aprecia un aumento de  $\Delta K$  conforme mayor es el % en ácido oleico tal como ocurría también mediante los espectros UV-Vis en fase gas. No obstante, de igual forma estas conclusiones habría que confirmarlas mediante el análisis de un mayor número de muestras.

## **6. 5. CONCLUSIONES**

Aunque a lo largo del capítulo se han comentado y discutido los resultados, puede resultar más claro hacer un resumen y presentarlas de forma conjunta

- El dispositivo que se ha diseñado para hacer medidas en IR puede ser propuesto como una solución sencilla para realizar estudios de degradación en IR. Este dispositivo podría ser adaptado fácilmente a otros equipos de IR.

- A partir de los espectros obtenidos en fase líquida, no se observan grandes diferencias entre distintos tipos de muestras (excepto para los aceites degradados y la mantequilla). Esto puede ser debida a las pequeñas diferencias que existen en cuanto a composición de todos ellos.

- A pesar de las dificultades encontradas al analizar un patrón en fase gas, ha sido posible realizar una cierta asignación de las zonas moleculares o de compuestos a los espectros IR obtenidos.

- A partir de los espectros IR de los VOC generados, se vio como surgían señales que correspondían con los productos de degradación del aceite, junto a otras bandas muy características como CO y CO<sub>2</sub> debidas a la combustión de los TGC. Quizás sea posible utilizar estas señales para el control de la degradación del aceite y por lo tanto se propone también para medir el PHQ del aceite.

- Al analizar diferentes muestras de consumo se obtienen unos espectros IR en fase gas muy similares; no obstante, es posible establecer algún grado de diferencia, en particular entre los aceites y la mantequilla. Es posible apreciar correlaciones entre las absorbancias a las distintas bandas señales espectrales (o

su relación), y los parámetros de composición de las muestras o PHV. Respecto a la velocidad y cantidad de VOCs generados, se aprecia cómo el aceite de girasol y la mantequilla son las muestras que sufren una mayor degradación.

- En el caso de las muestras de aceite con diferente nivel de degradación, hay una cierta correlación entre PHQ y las señales IR. Los resultados indican que se produce un agotamiento de los VOCs generados conforme mayor es la degradación de la muestra, y a su vez disminuye la relación espectral  $S_{2935\text{cm}^{-1}}/S_{1745\text{cm}^{-1}}$ .

En cambio, no se aprecian diferencias significativas de la temperatura a la cual se liberan los VOCs, ni la modificación de los espectros obtenidos.

- Finalmente, se identificó el PHQ de las muestras, viendo como no existía una relación clara con los correspondientes PHV.

- Estos estudios fueron llevados a cabo únicamente a escala real. Desafortunadamente, no fue posible trabajar con el prototipo de cocina por no disponer de un equipo de IR sobre el cual realizar las modificaciones necesarias, no encontrar un cilindro de  $\text{CaF}_2$  (similar al que se tenía de cuarzo para los estudios por EAM UV-Vis), así como por una limitación de tiempo.

## 6. 6. REFERENCIAS

1. Tena, N., R. Aparicio, and D.L. Garcia-Gonzalez, *Thermal Deterioration of Virgin Olive Oil Monitored by ATR-FTIR Analysis of Trans Content*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(21): p. 9997-10003.
2. Moya Moreno, M.C., et al., *Analytical evaluation of polyunsaturated fatty acids degradation during thermal oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy*. Talanta, 1999. **50**(2): p. 269-75.
3. Shiroma, C. and L. Rodriguez-Solana, *Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips*. Journal of Food Composition and Analysis, 2009. **22**(6): p. 596-605.
4. Moros, J., et al., *Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry*. Food Chemistry, 2009. **114**(4): p. 1529-1536.
5. Guillen, M.D. and N. Cabo, *Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1997. **75**(1): p. 1-11.
6. Pinto, R.C., et al., *Preliminary studies on the mid-infrared analysis of edible oils by direct heating on an ATR diamond crystal*. Food Chemistry, 2010. **120**(4): p. 1170-1177.
7. Guillen, M.D. and N. Cabo, *Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils*. Food Chemistry, 2002. **77**(4): p. 503-510.
8. Innawong, B., et al., *The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance*. LWT - Food Science and Technology, 2004. **37**(1): p. 23-28.

9. *Al-Alawi, A., F.R. van de Voort, and J. Sedman, New FTIR method for the determination of FFA in oils.* Journal of the American Oil Chemists Society, 2004. **81**(5): p. 441-446.
10. *Zhang, Q., et al., Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.* Food Chemistry, 2012. **132**(3): p. 1607-1613.
11. *Vlachos, N., et al., Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils.* Analytica Chimica Acta, 2006. **573-574**: p. 459-465.
12. *J. M. Kanabus-Kaminska, Z.L., Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to investigate the degradation of cooking oils during fire suppression. Fire Risk Management Program.* National Research Council of Canada, 2001.
13. *Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure-Quality Relationships - A Review.*
14. *Guillen, M.D. and N. Cabo, Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000. **80**(14): p. 2028-2036.
15. *Zhang, Q., et al., Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review.* Chemistry and Physics of Lipids, 2012. **165**(6): p. 662-681.
16. *Khan, M.N., A. Sarwar, and M.F. Wahab, Chemometric assessment of thermal oxidation of some edible oils.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **102**(1): p. 369-374.
17. *Samira Kazemi, N.W., Michael Ngadi, Shiv O. Prasher, Evaluation of Frying Oil Quality Using VIS/NIR Hyperspectral Analysis.* 2005.

18. *Bazar, G., A. Szabo, and R. Romvari, NIR based quality control of frying fat samples by means of Polar Qualification System. Food Control, 2010. 21(7): p. 992-997.*
19. *Ignacio Ontañon. Tesis doctoral "Estrategias analíticas basadas en técnicas cromatográficas para la determinación de volátiles y aromas generados durante la utilización de diferentes electrodomésticos".*
20. *Food Chemistry. 2009.H.D.Belitz, W-Grosch, P.Schieberle. Springer. Capítulo 14. Edible Fats and Oils.*
21. *Christy, A.A., Z. Xu, and P.d.B. Harrington, Thermal degradation and isomerisation kinetics of triolein studied by infrared spectrometry and GC-MS combined with chemometrics. Chemistry and Physics of Lipids, 2009. 158(1): p. 22-31.*

# **BLOQUE B: DESARROLLO DE SENSORES DE GASES**



CAPÍTULO 7.  
SENSORES DE  
ABSORCIÓN  
MOLECULAR PARA LA  
DETECCIÓN DE  
ACEITES EN FASE  
GAS



## **CAPÍTULO 7. SENsores de ABSORCIÓN MOLECULAR PARA LA DETECCIÓN DE ACEITES EN FASE GAS**

<b>7.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>225</b>
<b>7.1.1. Presentación .....</b>	<b>225</b>
<b>7.1.2. Sensores comerciales de AM para gases .....</b>	<b>226</b>
A) Ideas generales .....	226
B) Sensores IR.....	229
C) Sensores UV-Vis .....	231
<b>7.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>232</b>
<b>7.2.1. Generales .....</b>	<b>232</b>
<b>7.2.2. Instrumentación .....</b>	<b>233</b>
A) Sensor comercial de IR Dynament .....	233
B) Sensor comercial de IR Microhybrid.....	235
C) Sensor de Absorción UV-Vis .....	239
<b>7.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR IR..</b>	<b>239</b>
<b>7.3.1. Consideraciones previas .....</b>	<b>239</b>
<b>7.3.2. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal.....</b>	<b>240</b>
<b>7.3.3. Adecuación del dispositivo a un escenario real .....</b>	<b>244</b>
<b>7.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR AM UV-VIS .....</b>	<b>250</b>
<b>7.4.1. Consideraciones previas .....</b>	<b>250</b>
<b>7.4.2. Dispositivo de partida.....</b>	<b>251</b>
<b>7.4.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal.....</b>	<b>253</b>
<b>7.4.4. Primeros ensayos en un escenario real.....</b>	<b>255</b>
<b>7.5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>259</b>
<b>7.6. REFERENCIAS.....</b>	<b>261</b>



## **7.1. INTRODUCCIÓN**

### **7.1.1. Presentación**

Como se sabe, los sensores ópticos se basan en la modificación de alguna propiedad de la luz como resultado de su exposición al analito. De los diferentes tipos de interacciones ópticas posibles (absorción, fluorescencia, polarización, índice de refracción, interferencias, dispersión ó reflectancia), las que dan lugar a sistemas más robustos y, por tanto, más fáciles de implementar a nivel de investigación o comercial (especialmente en entornos adversos como los de una cocina), son los de dispersión y absorción. Los primeros responden a propiedades generales de un entorno por lo que, en el contexto de esta Tesis, pueden ser de utilidad como sensores de PHF y se tratarán en el capítulo siguiente. Los de absorción responden a propiedades espectroscópicas de sustancias específicas, por lo que son de interés para la detección del PHQ.

El objetivo de este capítulo fue realizar unos primeros estudios que, tomando como base los realizados en los capítulos anteriores sobre Absorción Molecular UV-Vis e IR, pudieran ser de utilidad para el futuro desarrollo de sensores de gases que permitan detectar el PHQ basados en alguna propiedad característica del tipo de volátiles generados, como por ejemplo dispositivos capaces de medir absorción. La gran ventaja de estos sensores es que la señal obtenida dependerá de las propiedades espectrales del analito (su espectro de absorción), lo cual podría permitir distinguir qué tipos de volátiles están siendo generados durante el proceso de degradación del aceite.

Tras haber realizado una prospección, se vio como no existían sensores AM UV-Vis comerciales para gases, o al menos, relacionados con los compuestos que se están abordando, lo que justifica este capítulo.

En cuanto a los sensores IR, sí que existen sensores comerciales, y por esa razón se decidió adquirir algunos de ellos para comprobar el tipo de respuesta que se generaba frente a los volátiles del aceite, y ver si permitían la detección del PHQ, y consecuentemente prevenir la auto-ignición del aceite.

Al inicio de este capítulo, se mostrarán algunos conceptos básicos sobre sensores ópticos de gases comerciales; seguido se mostrará el diseño y puesta a punto de varios dispositivos, para finalmente ver las señales que se obtuvieron al analizar los volátiles generados durante la degradación del aceite.

### **7.1.2. Sensores comerciales de AM para gases**

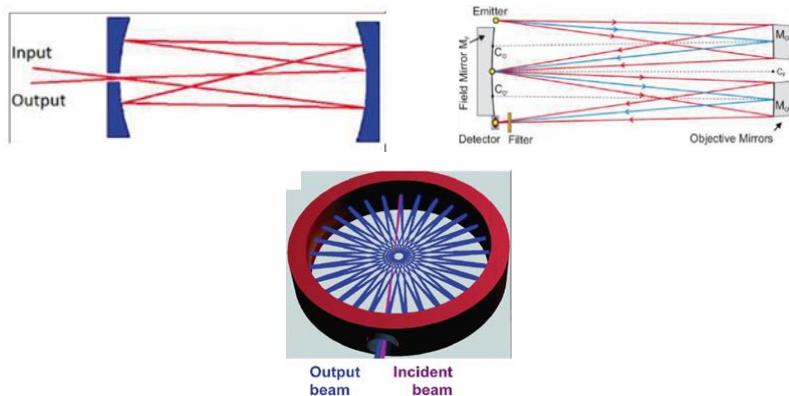
#### *A) Ideas generales*

Como se sabe, los componentes básicos de los sensores ópticos de absorción son una fuente de emisión de luz, un compartimento de muestra o celda de gas, un detector y los componentes ópticos y electrónicos necesarios. Aunque es posible usar prácticamente cualquiera de las fuentes de radiación y detectores disponibles en cada zona del espectro, lo habitual es utilizar sistemas constituidos por fuentes de radiación monocromáticas miniaturizadas (LEDs y a veces láseres); si no es posible, entonces se emplean fuentes policromáticas (generalmente lámparas de W) combinadas con un filtro de paso de banda adecuado. En cuanto al sistema de detección, también es posible utilizar cualquiera de los disponibles, aunque lo normal es utilizar fotodiodos (PD) para la zona UV-visible, y detectores piroeléctricos ó termopilas, para la zona IR [1].

El sensor puede incorporar o no un receptor, que es un reactivo (o material sensible) cuyas propiedades lumínicas cambian al interaccionar con el analito. Este receptor, que en términos generales podría ser de naturaleza química (colorante o un reactivo), o bioquímica (como enzimas, anticuerpos

u otros bioreactivos), dota de selectividad al sensor, pero también lo complica mucho desde un punto de vista de funcionamiento y de robustez, ya que tiene que ser químicamente incorporado al sensor, generalmente inmovilizado sobre un polímero o a un portaobjetos de vidrio [2].

Dado que el diseño de un sensor óptico AM para gases, se basa en la bien conocida ley de Lambert-Beer, su sensibilidad es proporcional a la absorbividad molar ( $\epsilon$ ) y a la longitud de trayectoria óptica [2, 3]. Cuando la sensibilidad no es adecuada, lo que ocurre especialmente al trabajar con la zona IR dados los bajos valores de  $\epsilon$ ,  $l$  debe hacerse tan largo como sea posible. Para ello, existen algunas estrategias que permiten incrementarlo a través del uso de diversos elementos ópticos, que producen múltiples reflexiones del haz y que aumentan el paso óptico sin aumentar mucho el tamaño de la celda. Por ejemplo, para celdas de gases de alta sensibilidad se suele trabajar con celdas tipo Herriott, tipo White o de multirreflexión circular [4-6] (ver Figura 7. 1).



**Figura 7. 1.** Ejemplo de configuraciones de celdas de gases para aumentar el paso óptico. De izquierda a derecha: celda Herriott [7], celda White [8] y celda circular [9]

Por otro lado, los sensores ópticos de absorción permiten que el receptor y el resto de los componentes estén físicamente separados, pudiendo unirse a través de fibras ópticas [1]. En este sentido, el sensor puede ser intrínseco, cuando el receptor se encuentra físicamente unido a la fibra óptica, con lo que el analito que se mide, genera directamente una señal sobre la fibra; o extrínseco, cuando el receptor es externo a la fibra óptica. Sin embargo, los sensores de gases no suelen llevar receptor y fían su selectividad a la longitud de onda de trabajo.

Una ventaja del uso de los sensores de gas ópticos, es que se pueden beneficiar de los grandes avances desarrollados en el campo de la óptica para otras áreas, como las telecomunicaciones o la informática. Además, los componentes ópticos del sensor están en continua evolución y mejora, especialmente por su miniaturización, rendimiento, y menor precio. Por otro lado, las mediciones ópticas son capaces de detectar múltiples parámetros [10] y son inmunes a las interferencias electromagnéticas.

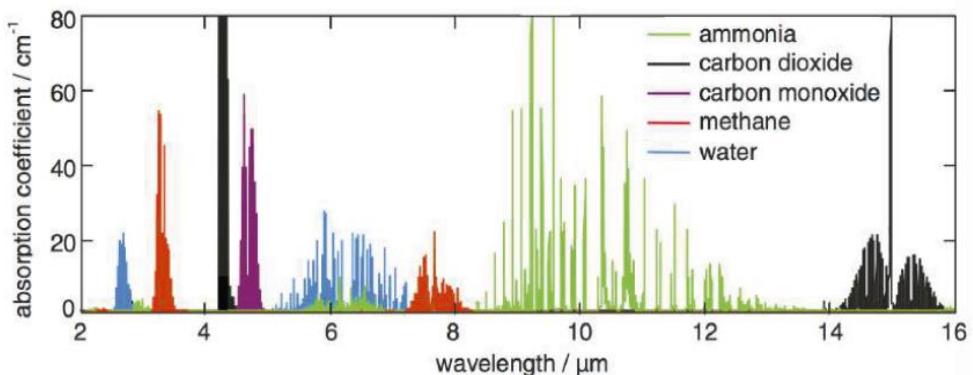
En cuanto a sus desventajas, los sensores de gas ópticos son más complejos, caros y tienen menos portabilidad que otros sensores (ej. basados en transducción eléctrica) debido a la “complejidad” de la óptica y otros componentes. Además, algunos sensores no presentan una sensibilidad adecuada y poseen materiales de detección, que pueden degradarse o sufrir algún tipo de envenenamiento [1].

Por otra parte, no todos los gases son capaces de ser detectados por un sensor óptico. Por ejemplo, los gases que pueden detectarse mediante sensores IR son aquellas moléculas con dos o más átomos diferentes; como son algunos hidrocarburos, el CO<sub>2</sub>, y otras moléculas polares. Aquellos gases mononucleares (por ejemplo O<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>) no pueden ser detectados [11].

También cabe destacar cómo para los sensores de IR, la humedad es un problema ya que el vapor de agua absorbe a una amplia gama de longitudes

de onda en IR, lo que requiere que se apliquen diversas estrategias para solucionarlo.

A modo de ejemplo en la Figura 7. 2 se muestra los espectros de absorción de algunos analitos, incluyendo el vapor de agua. Ya anteriormente en el Capítulo 6, se pudo apreciar cómo surgían unas elevadas bandas de absorción debidas a la presencia de humedad en los aceites.



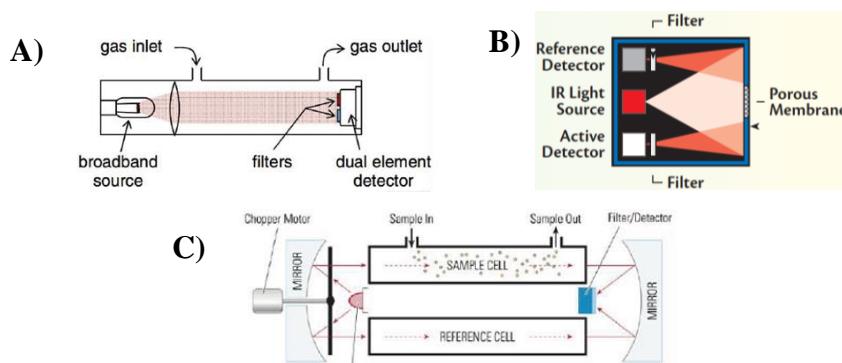
**Figura 7. 2.** Espectros de absorción de varios analitos en la región del MIR [3]

#### *B) Sensores IR*

Los sensores de gas tradicionales que trabajan en la zona del MIR se denominan sensores de infrarrojo no dispersivos (NDIR). El NDIR consta de una celda de gas, un emisor de IR de banda ancha (como por ejemplo una fuente incandescente, o filamento de tungsteno), un paso óptico recubierto de oro para lograr la máxima reflexión, diversos filtros ópticos con los cuales limitar la señal de emisión ancha a un rango de longitud de onda específicos, y finalmente dos detectores (que por lo general son detectores piroeléctricos o termopilas), uno de medida y otro de referencia, para compensar los posibles efectos de deriva [12], así como las alteraciones de la fuente emisión. Además, la fuente IR se suele modular en pulsos (1 - 10Hz) para así lograr una compensación más eficiente [13].

El principio de funcionamiento de los sensores NDIR es el siguiente. Una fuente de emisión ancha emite en la región MIR, el analito gaseoso interactúa con la radiación y se produce la absorción de las correspondientes longitudes de onda. Como resultado de esta interacción, la radiación que llega al detector de medida, disminuye proporcionalmente a la concentración del analito de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

Para compensar automáticamente la deriva y posibles variaciones externas (temperatura, humedad), existen diversas estrategias y configuraciones (Figura 7. 3).



**Figura 7. 3.** Ejemplos de configuraciones de sensores NDIR: (A) simple, (B) con espejos para aumentar el paso óptico, (C) y con una celda de referencia [3, 12]

Al estar basados en la zona del MIR, estos sensores pueden alcanzar límites de detección relativamente bajos (en torno a ppm de CO<sub>2</sub>) mediante la utilización de fuentes de emisión sencillas, detectores no refrigerados y celdas de gas con longitudes relativamente cortas (3-10 cm) [3].

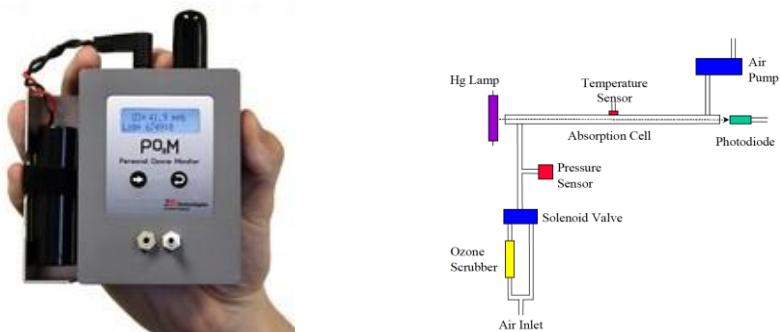


**Figura 7. 4.** Ejemplos de sensores NDIR comerciales. (A) Optosense, (B) Alpha-sense, (C) CO2meter.com

Un problema importante que presentan estos dispositivos es la linealidad de las respuestas. Aunque, en teoría se cumple la ley de Lambert-Beer, el ancho de banda que transmiten los filtros suele ser mayor que el ancho de banda de absorción por lo que parte de la radiación no interacciona con el analito, provocando un incremento de la luz parásita y dando lugar a una curvatura de las rectas de calibrado. Este problema se comentará posteriormente.

### C) Sensores UV-Vis

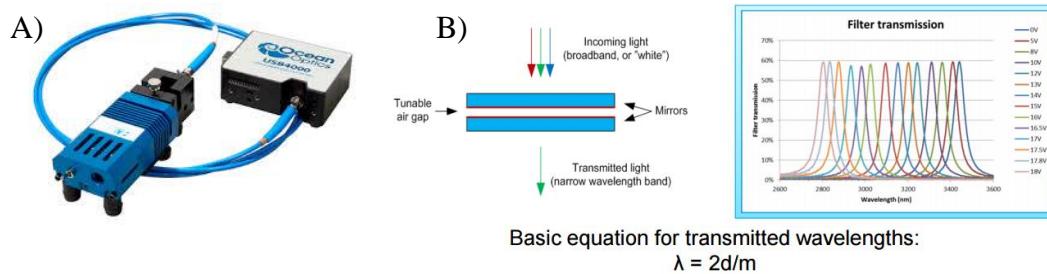
Tal como se ha comentado en la introducción, prácticamente no existen sensores de gases o dispositivos de monitorización comerciales que se basen en AM UV-Vis. Hasta donde sabemos, solamente se han fabricado dispositivos para la monitorización del ozono, consistentes en una lámpara de Hg de baja presión con una emisión en torno a 254 nm, una celda de gas de unos 15 cm y un fotodiodo (ver Figura 7. 3).



**Figura 7. 5.** Analizador de ozono portable  
(<http://www.ozonesolutions.com/products/Ozone-Monitors/UV-Analyzers>)

Alternativamente, lo que sí existe en el mercado son espectrofotómetros portátiles, en los cuales ha sido posible miniaturizar la fuente de emisión y el sistema de detección, gracias a los avances en el campo de la electrónica (Figura 7. 6). A cambio estos equipos no poseen altas prestaciones,

y además, de cara a pensar en su posible implementación en un electrodoméstico, su elevado precio lo hace inviable.



**Figura 7.6.** (A) Espectrofotómetro portable de Ocean Optics, (B) esquema ilustrativo de un detector interferómetro Fabry Perot de VTT

## 7.2. EXPERIMENTAL

### 7.2.1. Generales

Los materiales que fueron utilizados son los ya descritos en anteriores capítulos (muestras de aceites, reactivos e instrumentación).

Para poder evaluar la respuesta del sensor y caracterizarla frente a los humos de aceite, se utilizó el prototipo de cocina puesto a punto anteriormente en el Capítulo 5. Una ventaja adicional de este dispositivo de análisis de gases es que permite analizar simultáneamente los volátiles generados por dos métodos diferentes:

- EAM UV-Vis tal como se ha visto, gracias a la celda de cuarzo y su adaptación al compartimento de muestras del espectrofotómetro.

- Sensores de gases, colocándolos tras la celda de cuarzo (Figura 7.7), logrando obtener la señal del sensor de forma simultánea, y así poder correlacionarla con los espectros UV-Vis.



**Figura 7.7.** Prototipo de cocina. A) Espectrofotómetro; B) celda de cuarzo; C) sensor

Sobre el resto de dispositivos que se utilizaron, durante los siguientes puntos se irán describiendo para una mayor claridad expositiva.

### 7.2.2. Instrumentación

A continuación, se muestran las características de las dos marcas seleccionadas, así como una descripción más detallada de cada uno de los dispositivos. Ambos sensores, han sido diseñados para detectar escapes de gas combustible y están preparados para la medida en fase gas de hidrocarburos en aire ambiental.

#### A) Sensor comercial de IR Dynament

El sensor Dynament está formado por dos componentes; una base denominada “Configuration Unit” (Figura 7. 8A) que actúa de interfaz entre el sensor y el ordenador, y el propio sensor de infrarrojo (Premier IR – HC non certified 5-pin (MSH-P/HC/NC/5/V/P)) (Figura 7. 8B).



**Figura 7.8.** Componentes sensor Dynament. (A) Configuration Unit, (B) sensor



**Figura 7.9.** Ejemplo de la conexión correcta del sensor

A continuación, se muestra una descripción más detallada de los diferentes elementos:

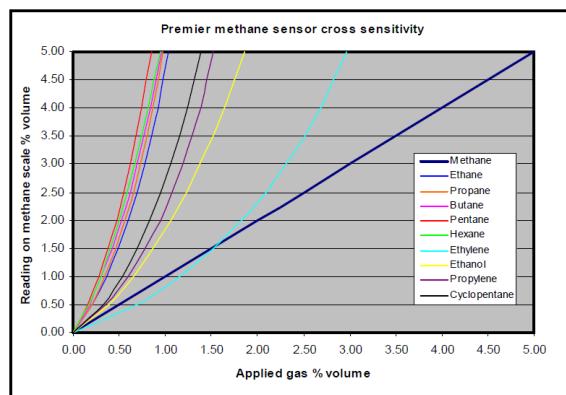
- Emisor. Para este tipo de sensores es común utilizar como emisor un filamento de tungsteno debido a que son componentes baratos, robustos, y de larga vida útil. Este emisor se comporta como un material de cuerpo negro, de forma que al calentarse emite un espectro de banda ancha característico. De todo el espectro de emisión, se aprovecha “la cola” del espectro para trabajar en la zona del MIR ( $4000-1500\text{cm}^{-1}$ , o más comúnmente descrito en micrómetros  $2.5-6.7\mu\text{m}$  (ver Anexo 7.1 un ejemplo de conversión de  $\text{cm}^{-1}$  a  $\mu\text{m}$ ).

- Detector. El sensor contiene dos detectores Piroeléctricos (o un único detector dual), uno es el de medida y el otro actúa como referencia para eliminar posibles contribuciones externas y de esta forma obtener únicamente las variaciones debidas a la AM de los gases. En el Anexo 7.2 se muestra un ejemplo de la configuración interna del sensor.

A su vez, cada detector lleva incorporado un filtro óptico mediante el cual se le aporta selectividad al sensor hacia determinadas zonas del IR. Para el detector de medida, lo más común es utilizar  $3,2 - 3,5\ \mu\text{m}$  para sensores de HC,  $4,3\ \mu\text{m}$  para  $\text{CO}_2$  y  $4,5\ \mu\text{m}$  para  $\text{NO}_2$ . En cuanto al filtro de referencia, se suele

utilizar 3,9-4,0  $\mu\text{m}$  debido a que es una ventana del espectro “ limpia”, en la cual no absorbe ningún tipo de compuesto de los que están habitualmente en el aire.

- Calibración. Este tipo de sensores vienen calibrados de fábrica para un tipo de gas concreto. No obstante, sería posible calibrarlo para otros gases modificando el coeficiente de absorbtividad molar por un factor de corrección que aplica el sensor durante el proceso de transducción de señal. En la Figura 7. 10 se muestra a modo de ejemplo el rango de respuesta del sensor frente a diferentes tipos de gases.

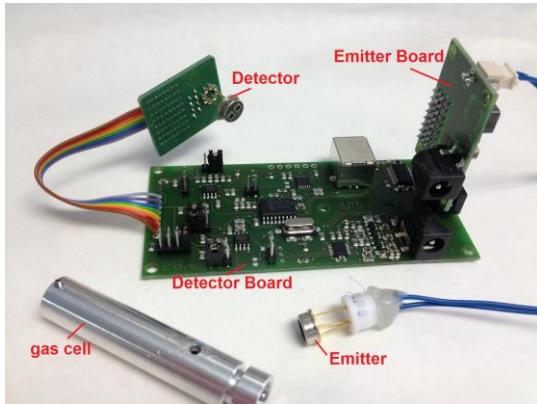


**Figura 7. 10.** Factores de respuesta del sensor Dynamant

Una vez se detecta el analito, el propio sensor calcula la concentración del gas a través de diversos cálculos internos, en %volumen. En el Anexo 7.3 se explica cómo se realizan estos cálculos, y las correcciones que realiza el sensor para eliminar la luz parásita.

#### *B) Sensor comercial de IR Microhybrid*

Los sensores IR de MicroHybrid están formados por los mismos elementos que el anterior sensor Dynamant (emisor, detector...), pero difieren en que la celda de gases es longitudinal (Figura 7. 11).



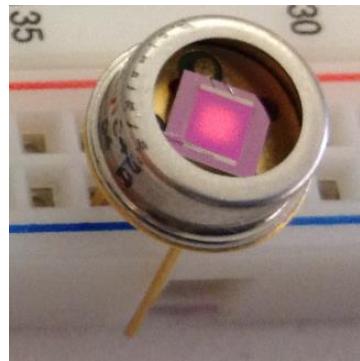
**Figura 7. 11.** Componentes sensor Micro-Hybrid

Este sensor consta de varios elementos:

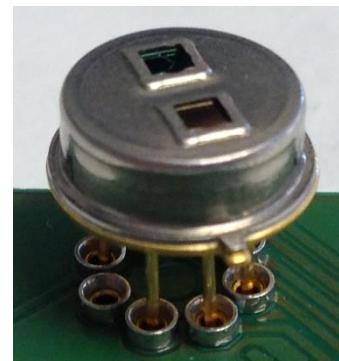
- La placa del detector, que actúa de interfaz entre el sensor-ordenador; conecta el detector, y además sirve para amplificar y modular la señal.
- La placa para conectar y controlar el emisor.
- Una celda de gases longitudinal, suministrada por el proveedor del sensor con el fin de testar los componentes ópticos.

Una vez descritos los elementos del sensor, a continuación, se comentan algunos elementos característicos:

- Emisor. De igual forma que el anterior sensor IR, este sensor suele utilizar un filamento de tungsteno como emisor (o en formato de lámina) (Figura 7. 12). Este emisor se comporta también como un material de cuerpo negro, de forma que al calentarse emite un espectro característico (espectro de emisión en Anexo 7.4).



**Figura 7. 12.** Ejemplo de emisor piroeléctrico de lámina de tungsteno (emitiendo)



**Figura 7. 13.** Ejemplo de detector termopila dual

- **Detector.** El sensor contiene dos detectores (o un único detector dual), uno de muestra y el otro de referencia. Para el caso de los sensores Micro-Hybrid, es posible trabajar con dos tipos de detectores diferentes, Piroeléctricos o Termopilas. Las Termopilas son un tipo de detectores compuestos por termopares, mediante los cuales se detectan las variaciones de temperatura producidos por el emisor a través del efecto termoeléctrico. Los Piroeléctricos están formados por cristales, como la turmalina, en los que un cambio de temperatura produce una variación en la polarización del material, y por tanto el potencial. La Tabla 7. 1 muestra a modo resumen las características más importantes de este tipo de sensores.

**Tabla 7. 1.** Tabla resumen y comparativa entre tipos de detectores

Detector Termopila	Detector Piroeléctrico
Efecto termoeléctrico	Efecto piroeléctrico
↑ sensibilidad	↑↑ sensibilidad (aunque es obligatorio trabajar con la señal modulada)
↓ factor de respuesta	↑ factor de respuesta
robustos	sensibles a $\Delta T^a$ y vibraciones
Mide la cantidad total de señal y se puede tomar como valor absoluto	Mide variaciones de señal y hay que trabajar con señales relativas

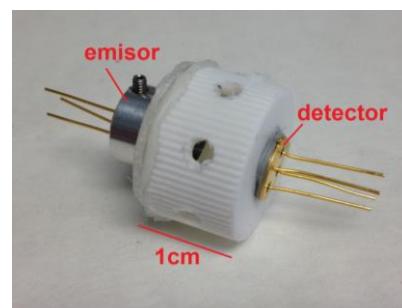
- Filtros ópticos. Los detectores llevan incorporados unos filtros ópticos mediante los cuales aportar selectividad (ejemplo en Anexo 7.5). Existe la posibilidad de trabajar con filtros elegidos por el usuario, no obstante, todo lo que se quiera diseñar fuera de los sensores convencionales (ejemplos en Anexo 7.6), hay que hacerlo bajo pedido expreso y eleva mucho el precio final del sensor. Por ejemplo, si el sensor tuviera un filtro óptico específico para la banda de resonancia de Fermi C=O (3.5 -3.7 $\mu$ m) supondría un coste adicional de 300-400€.

- Celda de gas. Está fabricada de un material reflectante (aluminio con un pulido especial) que favorece que la radiación del emisor sea reflejada y focalizada hasta el detector, y de esta forma se pierda la mínima intensidad. La celda que proporciona el proveedor (Figura 7. 14) sirve para comprobar el buen funcionamiento de los componentes opto-electrónicos que suministra, pero dificulta la difusión de los gases a su interior (hubo que realizarle dos orificios). Por esa razón se pensó en diseñar una celda de gases adicional con mejor difusión de gases (Figura 7. 15).

Con el fin de validar la celda de alta difusión, se comprobó cómo la señal era detectada correctamente, colocando manualmente el emisor a 1cm del detector (a pesar de no poseer un recubrimiento reflectante).



**Figura 7. 14.** Celda de gases reflectante



**Figura 7. 15.** Celda de alta difusión de gases

*C) Sensor de Absorción UV-Vis*

Tal como se ha comentado, al no existir sensores de AM UV-Vis, se tuvo que diseñar un dispositivo que permitiera medir AM; el cual se partió de un sensor comercial óptico de dispersión para detección de humo y sobre el cual se hablará más adelante.

## **7.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR IR**

### **7.3.1. Consideraciones previas**

Ni en la bibliografía, ni en las aplicaciones desarrolladas por las marcas comerciales se han encontrado estudios sobre el uso de estos dispositivos para la detección del PHQ. Por ello, en esta sección se estudió la viabilidad del uso de algunos sensores IR comerciales con el fin de comprobar si eran de utilidad para determinar el PHQ.

De los estudios realizados sobre los volátiles mediante espectrometría IR (Capítulo 6), se decidió inicialmente trabajar en la zona de la banda de resonancia de Fermi ( $2813, 2709\text{cm}^{-1}$ ) con el fin de lograr la mayor especificidad posible, y de esta forma discernir los compuestos carbonílicos; sin embargo no fue posible por limitaciones económicas. Además, dada su bajísima sensibilidad, tampoco parecía una frecuencia espectral de trabajo recomendable.

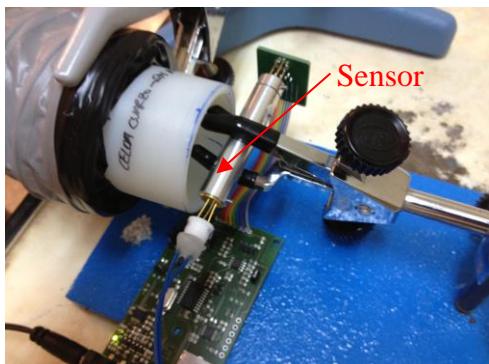
Se decidió entonces seleccionar un sensor de HC, para evaluar el tipo de respuesta que generaba y comprobar si se podía adecuar a nuestra aplicación. De entre todas las casas comerciales prospectadas, tal como se ha comentado, se seleccionaron dos de ellas: Dynament y MicroHybrid.

### 7.3.2. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal

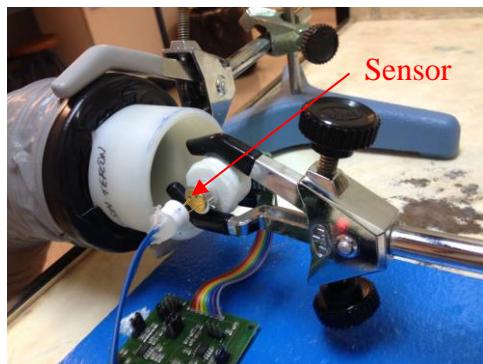
Tras realizar una serie de comprobaciones para familiarizarse con el manejo de los sensores, lo primero que se hizo fue adaptar los sensores adquiridos al prototipo de cocina. En función del tipo de sensor, y tipo de celda de gases, hubo que realizar diversas modificaciones para realizar la toma de muestra. En las Figura 7. 16 a Figura 7. 18 se muestra cómo se adaptaron los sensores.



**Figura 7. 16.** Sensor Dynamant



**Figura 7. 17.** Sensor Microhybrid con celda reflectante



**Figura 7. 18.** Sensor Microhybrid con celda de alta difusión de gases

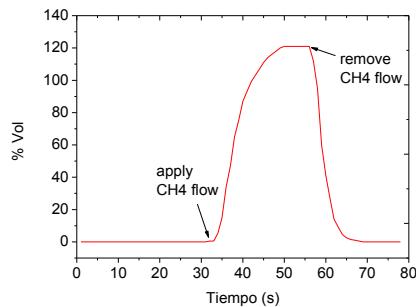
A continuación, se muestran las señales que se obtuvieron frente a los volátiles del aceite para cada tipo de sensor y configuración.

- Sensor Dynament

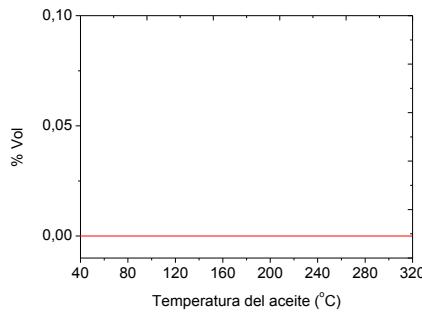
Como se ha dicho, este sensor está originalmente calibrado para un gas y ofrecen respuestas de % de ese gas en el ambiente. Si se aplica para un gas diferente, las respuestas tienen que ser recalibradas, en caso contrario se obtendrán resultados anómalos. Por ejemplo, si el gas presenta mayor sensibilidad que el patrón de calibración, la señal del sensor para una muestra constituida sólo por ese gas, será mayor del 100%, y si es menos sensible, será menor del 100%. Dado que el objetivo de estos ensayos era sólo hacer una primera evaluación de la respuesta de este sensor, se mantuvo el calibrado de fábrica.

En un primer ensayo, se evaluó la respuesta del sensor a metano puro. En la Figura 7.19 se puede observar cómo en efecto el sensor funcionaba correctamente y daba una respuesta al gas.

En la Figura 7.20 se puede apreciar el resultado que se obtuvo al aplicar el sensor en el dispositivo de cocina durante el calentamiento del aceite. Como se ve, en estas condiciones, el sensor no generaba ningún tipo de respuesta a los volátiles generados.



**Figura 7. 19.** Registro del sensor Dynament para una corriente CH<sub>4</sub> concentrado



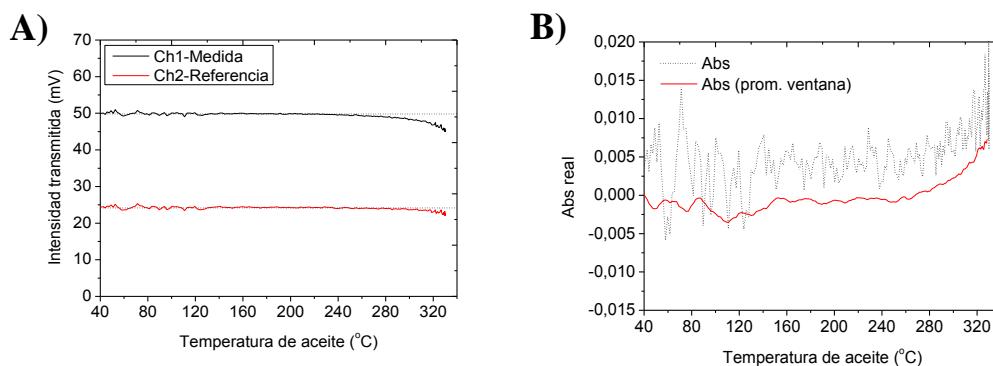
**Figura 7. 20.** Registro del sensor Dynament para 30ml aceite de girasol alto oleico

Con el fin de solventarlo, se realizaron diversos ensayos adicionales en los que se modificaron determinados parámetros del sensor (Resolution, Noise reflection level...). No obstante, a pesar de ello no se logró detectar señal alguna de los volátiles del aceite.

Por lo tanto, se concluyó que los volátiles generados se encontraban por debajo del Límite de Detección (LD) del sensor.

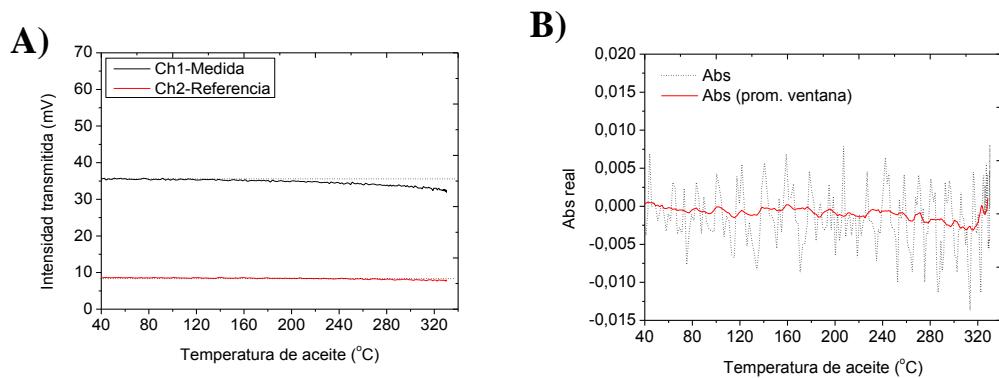
- Sensor Microhybrid

La Figura 7. 21A muestra los resultados de cantidad de luz transmitida (en mV) observados en cada uno de los dos detectores (referencia y medida) durante el calentamiento del aceite, así como el valor de absorbancia (B).



**Figura 7. 21.** Registro del sensor Microhybrid con celda reflectante, de 30ml aceite de girasol alto oleico. Detector termopila, Off255, Amp100, 5Hz, 0,8W, promedio 2s.

A) Intensidad transmitida, B) absorbancia



**Figura 7. 22.** Registro del sensor Microhybrid con celda de alta difusión de gases, de 30ml aceite de girasol alto oleico. Detector termopila, Off255, Amp100, 5Hz, 0,8W, promedio 2s. A) Intensidad transmitida, B) absorbancia

Debido a que este dispositivo sensor no permite obtener la lectura directa de Abs, si no que mide únicamente intensidades transmitidas, hubo que realizar determinados cálculos. La Absorbancia que el equipo debería leer ( $Abs_{real}$ ), se puede obtener como:

$$Abs_{real} = - \log \frac{I_{t,Canal\ 1}}{I_{0,Canal\ 1}} \quad (7.1)$$

Pero el equipo lo que hace es leer la  $I_{t,Canal\ 1}$  y la  $I_{t,Canal\ 2}$

$$Abs_{leida} = - \log \frac{I_{t,Canal\ 1}}{I_{t,Canal\ 2}}$$

Para poder obtener el valor de  $Abs_{real}$  en cada momento se necesita obtener el valor de  $I_{0,Canal\ 1}$  para cada temperatura, para lo cual hay que buscar la relación entre este valor y la  $I_{t,Canal\ 2}$ , la cual viene dada por el cociente de intensidades en ambos canales (antes de que se produzca ninguna absorción).

$$\alpha = \frac{I_{0,Canal\ 1}}{I_{0,Canal\ 2}} \quad (7.2)$$

Cualquier cambio que se produzca debido a la temperatura, en el valor de  $I_{0,Canal\ 1}$  se reflejará también en el  $I_{0,Canal\ 2}$ . Por tanto, la  $Abs_{real}$  vendrá dada por:

$$Abs_{real} = -\log \frac{I_{t,Canal\ 1}}{\alpha I_{0,Canal\ 2}} = \log \alpha - \log \frac{I_{t,Canal\ 1}}{I_{t,Canal\ 2}} = \log \alpha + Abs_{leida}$$

Al calcular la  $Abs_{real}$  (B), se observó cómo salía mucho ruido (registro negro discontinuo). Por esa razón, se decidió hacer un promediado de ventana 10, para corregir el ruido y obtener una señal más limpia (registro rojo).

Tras haber realizado los cálculos oportunos, se observa cómo el sensor responde a los volátiles generados durante la degradación del aceite, al trabajar con la celda de gas reflectante (Figura 7. 21), obteniéndose un ligero aumento de la Abs en torno a 260°C. Por otro lado, con la celda de alta difusión las condiciones deben de ser más desfavorables (posiblemente debido a su menor paso óptico), y apenas se observa un aumento de la Abs hasta prácticamente los 320°C.

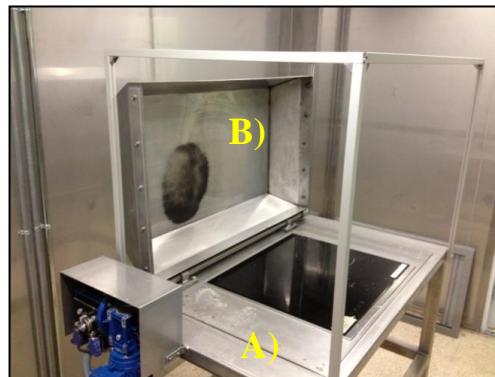
### 7.3.3. Adecuación del dispositivo a un escenario real

Lógicamente este es solo un paso previo a su utilización en un escenario más próximo a la realidad. Dentro del contexto general del proyecto en el que se desarrolló esta Tesis doctoral, se había diseñado una instalación en la que se pudiera trabajar en unas condiciones reales, y se pudieran ensayar las respuestas de los sensores, no solamente hacia la detección del PHQ, sino también hacia escenarios más agresivos o peligrosos, como es la detección del punto de auto-ignición de los aceites, más relacionado con la idea de seguridad frente a incendios, que de seguridad sanitaria. En este punto es importante indicar que, como se ha indicado en el Capítulo 2, la detección del punto de auto-ignición del

aceite no es más que el primer eslabón de seguridad dentro de la cadena de control que se pretende establecer con el uso de los sensores; dicho punto generalmente aparece cuando la concentración de humos es especialmente elevada.

La instalación diseñada funciona más bien como una planta piloto, pero es conocida comúnmente como “Sala de Pirólisis” (Figura 7. 23 y Figura 7. 24). Está formada por una estructura central (A) donde se encuentra la encimera de cocinado, una tapa de acero de cierre automatizado (B) que permite la extinción del fuego, y unos perfiles metálicos donde colocar los sensores de gases (C).

En el Anexo 7.7. se muestra una descripción más detallada de la sala de Pirólisis y los diferentes elementos que la forman.

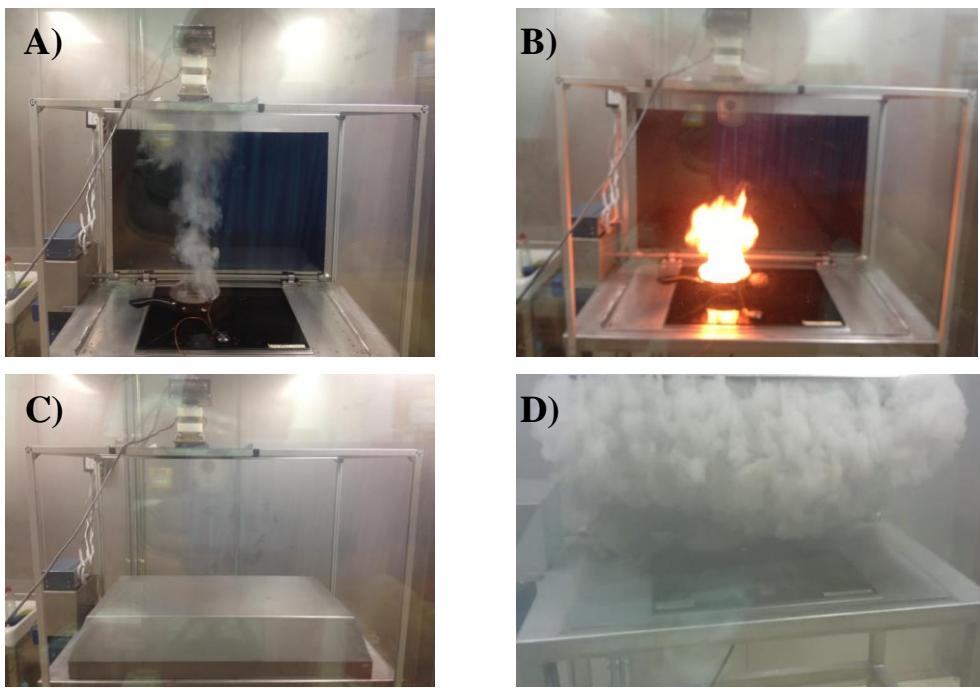


**Figura 7. 23.** Interior de la sala y estructura central



**Figura 7. 24.** Ejemplo de sensores acoplados a la estructura central

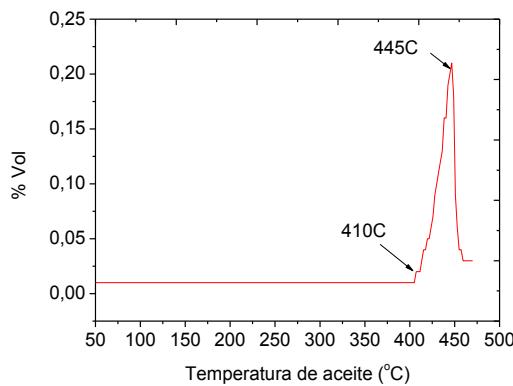
A continuación se muestran varias imágenes de la secuencia de funcionamiento durante el calentamiento del aceite hasta alcanzar el punto de auto-ignición (Figura 7. 25).



**Figura 7. 25.** Funcionamiento de la sala de Pirólisis (A) degradación del aceite y generación de VOCs; (B) punto de auto-ignición; (C) detección de llama y accionamiento de tapa para extinguirla; (D) apertura de la tapa

Una vez evaluada el tipo de respuesta de los sensores IR en el prototipo de cocina, se decidió hacer unos primeros ensayos en la Sala de Pirólisis y de esta forma evaluar la señal en condiciones reales de cocinado. Al trabajar en la sala de Pirólisis, se podrían alcanzar mayores niveles de degradación del aceite y de esta forma sobrepasar el LD del sensor.

Se utilizó para ello el sensor Dynament por su mejor adecuación a la sala de Pirólisis, así como por su mayor facilidad para realizar la toma de muestra. La Figura 7. 26 muestra el registro del sensor durante la degradación del aceite hasta el punto de auto-ignición.

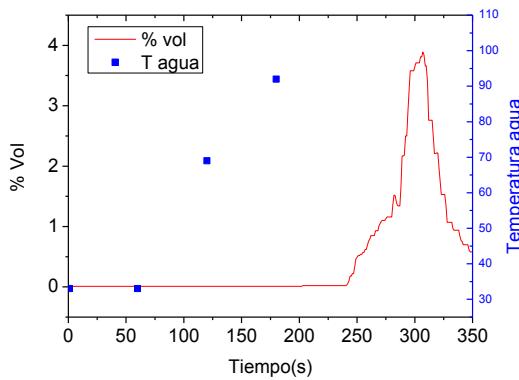


**Figura 7. 26.** Registro del sensor Dynamenter de 30ml aceite de girasol alto oleico

Se puede apreciar cómo el sensor responde frente a los volátiles, obteniéndose un pequeño aumento de señal en torno a 410°C, momento en el cual la señal aumenta hasta alcanzar el punto de auto-ignición del aceite.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se vio cómo el sensor IR, en las condiciones iniciales de trabajo, era capaz de detectar los volátiles del aceite; no obstante, debido a su baja sensibilidad solo permitiría prevenir la auto-ignición del aceite.

El siguiente paso que se realizó fue analizar la respuesta del sensor frente a posibles interferencias y de esta forma comprobar su mayor especificidad. Para ello, se evaluó su respuesta frente a una cacerola hirviendo agua. En la Figura 7. 27 se muestra la señal que se obtuvo.



**Figura 7. 27.** Registro del sensor Dynament con agua hirviendo

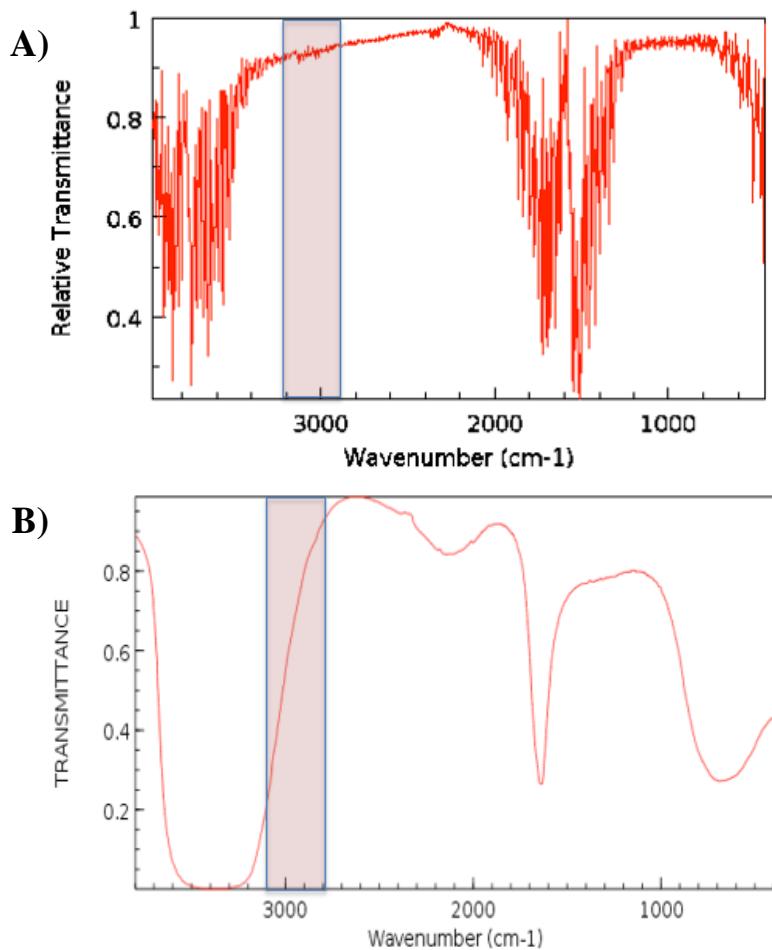
Se puede apreciar cómo a los pocos segundos de alcanzar su ebullición, el sensor genera señal.

Cabe destacar cómo a pesar de que el sensor posee un filtro óptico diseñado para los HC, se obtienen señales muy elevadas en presencia de vapor de agua. Este fenómeno podría ser debido a que se produce un solapamiento espectral entre la banda del agua y el filtro específico del sensor. Merece la pena comentar más en detalle el porqué de estas interferencias:

- La información que proporciona el proveedor del sensor (ver espectro en Anexo A7.2), muestra un filtro de paso de banda de  $3125\text{-}2858\text{cm}^{-1}$ .

- Al hervir agua, es posible que se obtenga simultáneamente el espectro en fase gas, y en fase líquida (debido su condensación). Este fenómeno es de gran importancia en las posibles interferencias que puedan surgir, ya que el espectro IR del agua en fase gas, difiere significativamente del espectro en fase líquida debido a las interacciones tipo puente de hidrógeno (Figura 7. 28).

- Al superponer el ancho de banda del sensor, sobre ambos espectros del agua, en fase gas, o fase líquida, (Figura 7. 28), se aprecia cómo es posible que surjan interferencias espectrales, siendo estas especialmente significativas para el agua en fase líquida.



**Figura 7. 28.** Espectro IR de agua. A) en fase gas, B) en fase líquida. En sombreado, el filtro del sensor HC. (*NIST Chemistry WebBook*)

A partir de estos estudios, se puede concluir cómo este sensor IR no sería muy adecuado para detectar el PHQ en estas condiciones; a no ser que se rediseñe para aumentar su sensibilidad hacia el PHQ, y se reduzcan las interferencias espectrales causadas por el  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para futuros trabajos se podría plantear el uso de un sensor de  $\text{CO}_2$ , ya que como se vio en el Capítulo 6, sería posible monitorizar la degradación del

aceite a través de esta banda espectral, y además se encuentra en una zona del espectro IR libre de las interferencias del H<sub>2</sub>O.

## **7.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR AM UV-VIS**

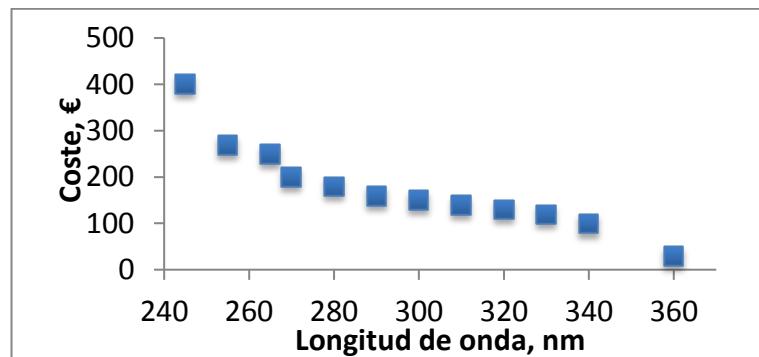
### **7.4.1. Consideraciones previas**

El primer paso que se realizó en el desarrollo del sensor, fue utilizar la información obtenida por Espectroscopía UV-Vis (Capítulo 5). A partir de estos estudios, se pudo observar cómo los volátiles generados presentaban unos espectros característicos con diversas contribuciones:

- Bandas espetrales a 195nm y 250nm, debidas a los productos de degradación del aceite.
- Desplazamiento de la línea base producida por la dispersión de la radiación producida por partículas de elevado tamaño.
- Aparición de una cierta absorción en la zona visible del espectro, que podría ser debida a la presencia de productos coloreados (melanoidinas) formados durante la oxidación temperaturas más altas. Su origen no se ha conseguido esclarecer, por lo que puede tener también un cierto componente de dispersión.

Por lo tanto, de acuerdo con toda esta información la primera opción que se consideró fue diseñar un dispositivo capaz de medir AM UV-Vis a través de las bandas a 195 y a 250nm. Al trabajar con las bandas de absorción características de los volátiles generados, sería posible diferenciarlos frente a posibles interferencias, y a su vez, lograr un sensor con elevada sensibilidad (al trabajar con los máximos de absorción). Sin embargo, tras realizar una prospección de posibles proveedores de componentes ópticos, se descartó la idea de trabajar con estas longitudes de onda debido al elevado precio de los

componentes. De acuerdo con los datos recogidos de diversas casas comerciales, el precio de los emisores de luz se incrementa de forma drástica cuando se va de la zona visible al UV; en la figura siguiente se muestra un ejemplo:



**Figura 7. 29.** Estimación coste LEDs. Sensor Electronic Technology, Inc ®

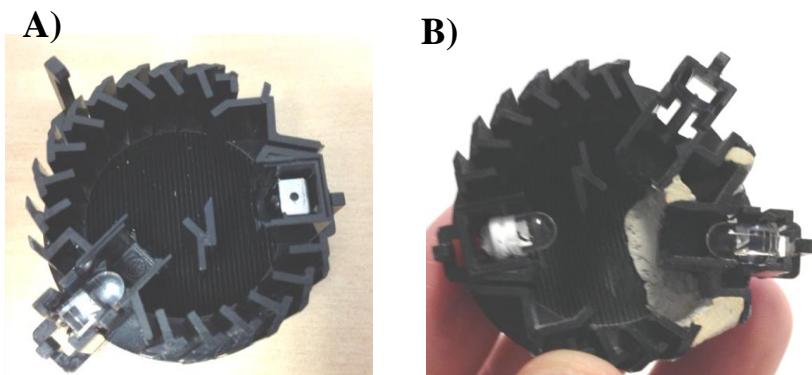
Como se ve, los de la zona UV tienen un coste de en torno a 300-400€, lo cual hace inviable su implementación en un electrodoméstico. Además, tras evaluar las especificaciones técnicas, se observó cómo estos componentes tenían un tiempo de vida muy reducido (~100h); un tiempo insuficiente para la aplicación deseada.

Todo ello hizo que se tuviera que replantear el diseño inicial y optar por componentes ópticos en el rango del Vis. A pesar de que la zona espectral no fuera la óptima para trabajar desde el punto de vista de análisis por métodos espectroscópicos, se continuó con el desarrollo de estos dispositivos con el fin de evaluarlos de forma preliminar, y de esta forma pudieran servir para futuros desarrollos.

#### 7.4.2. Dispositivo de partida

Para el desarrollo del dispositivo de AM UV-Vis, se partió inicialmente de un sensor comercial de humos (óptico de dispersión), al cual se le realizaron

una serie de modificaciones para poder adquirir la señal con un ordenador. Para una mayor claridad expositiva, en el Capítulo 8 se presentará el diseño y optimización de este dispositivo. A su vez, se realizó una pequeña modificación de la celda de gases, colocando el LED-PD en posiciones enfrentadas, para de esta forma poder medir intensidad transmitida (Figura 7. 30).



**Figura 7. 30.** Celda de gas. LED y PD colocados en la celda (A) en modo dispersión (sensor original); (B) enfrentados para medir intensidad transmitida

Gracias a esta modificación, era posible determinar variaciones de intensidad transmitida en presencia de analitos (gases), y a partir de ellas calcular valores de absorbancia. Es importante indicar que la validez de este dispositivo no depende en realidad del origen auténtico de las señales observadas en esa zona del espectro, ya que las señales de dispersión generan también falsas absorbancias. De hecho, la medida de dispersión utilizando dispositivos de absorción permite:

- Medir la contribución total sobre el haz de luz (absorbancia, y/o dispersión) con un único dispositivo; lo cual es realmente útil en aquellos escenarios en los cuales se desconoce los gases a detectar y el tipo que contribución que tendrán.

- Disponer de señales de referencia más robustas que las de los equipos diseñados para medir dispersión.

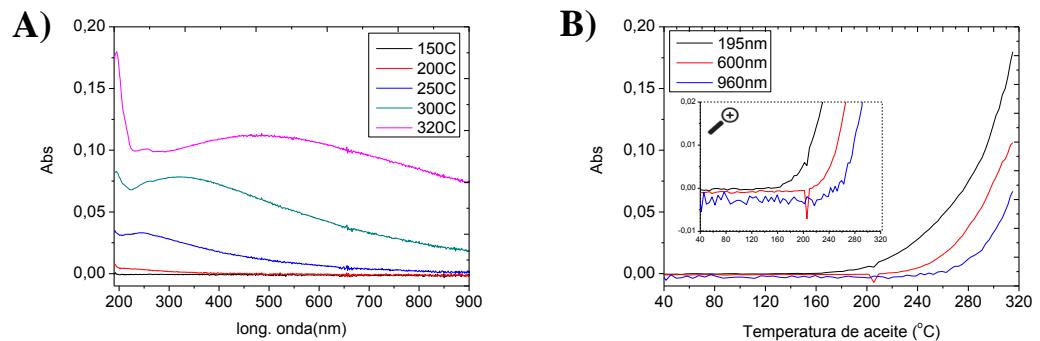
- En función del LED que se instale en el dispositivo se puede medir a una u otra longitud de onda. Los primeros ensayos se realizan utilizando un LED de 600 nm.

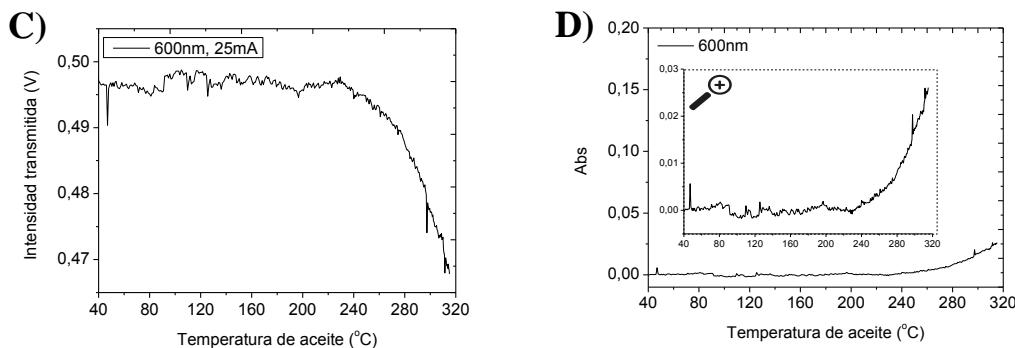
Una vez realizada la modificación del sensor para trabajar mediante intensidad transmitida, se evaluó su comportamiento frente los volátiles del aceite.

#### 7.4.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal

Para evaluar la respuesta del dispositivo sensor se trabajó con el prototipo de cocina mostrado en anteriores capítulos que, como se ha dicho, permite comparar las señales del sensor con las del espectrofotómetro, que sirve de referencia.

A continuación, se muestran los espectros y registros obtenidos por el espectrofotómetro, así como la respuesta del dispositivo AM UV-Vis (Figura 7.31)





**Figura 7.31.** Estudio por EAM UV-Vis de 30ml de aceite girasol alto oleico. (A) Espectros y (B) registros del espectrofotómetro; C) Intensidad transmitida y (D) Absorbancia del dispositivo AM UV-Vis

La respuesta del dispositivo AM que se obtuvo fue en modo intensidad transmitida (Figura 7.31C) y por tanto se observa cómo la señal decae conforme se generan los volátiles. Además, para una mejor exposición de los datos y compararlo con las señales obtenidas por el espectrofotómetro, se ha calculado la Abs (D) de acuerdo a (7.1) (a diferencia del sensor IR, existe únicamente un LED que actúa de medida).

A través del espectrofotómetro se puede obtener la temperatura a la cual comienzan a generarse los volátiles, o Punto de Humo Químico (PHQ), la cual se sitúa a 240°C para 600nm en estas condiciones.

Por otro lado, se observa una determinada respuesta del dispositivo AM UV-Vis a los volátiles (disminuyendo la intensidad transmitida), lo cual demuestra cómo es posible utilizarlo para la detección de los volátiles del aceite. En cuanto al PHQ detectado por este dispositivo, se alcanza a 274°C, una temperatura superior a la obtenida con el espectrofotómetro, lo cual podría ser probablemente debido a:

- En el dispositivo AM UV-Vis es necesario que se llene la celda sensora con los volátiles para proceder a su detección, lo cual supone un cierto retardo.

- Debido a la configuración del sistema, el espectrofotómetro se encuentra antes que el dispositivo, lo cual hace que puedan condensar algunos volátiles antes de llegar hasta el sensor dispositivo.

- Es posible que exista una gran contribución de la luz parásita. La ley de Lambert se cumple al trabajar con radiaciones monocromáticas, y cuando toda radiación atraviesa la muestra. Si no se dan estas dos condiciones, se produce una desviación y se obtiene menores Abs de las que deberían.

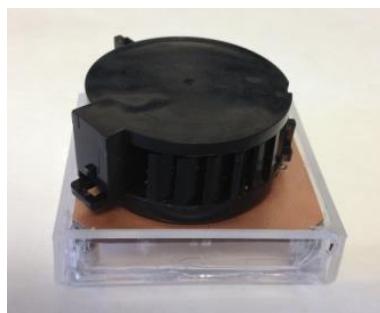
- El ruido de la señal es alto, lo cual supone que al calcular el PHQ (de acuerdo a 10s superior a la señal del blanco) se obtienen mayores valores.

Todos estos problemas se resolverán cuando, en caso de que se deseé, el diseño de este prototipo se optimice.

#### 7.4.4. Primeros ensayos en un escenario real

Una vez evaluado el tipo de respuesta de los sensores AM UV-Vis en el prototipo de cocina, se decidió hacer unos primeros ensayos en la Sala de Pirólisis (Figura 7. 25), para evaluar la señal en condiciones reales de cocinado, y de esta forma poder alcanzar el punto de auto-ignición.

Además de trabajar en la Sala de Pirólisis, se diseñó un dispositivo multisensor que permitía trabajar con 4 celdas de gas de forma simultánea.

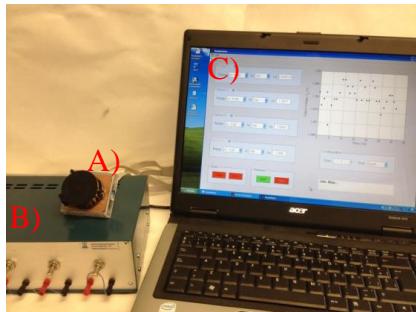


**Figura 7. 32.** Sensor individual



**Figura 7. 33.** Multisensor con 4 celdas

Estos sensores (Figura 7. 34A) van conectados a un módulo de adquisición de datos (B), que permite la comunicación del sensor con el software (C). En el Capítulo 8 se hablará más en detalle sobre el diseño de estos sensores.

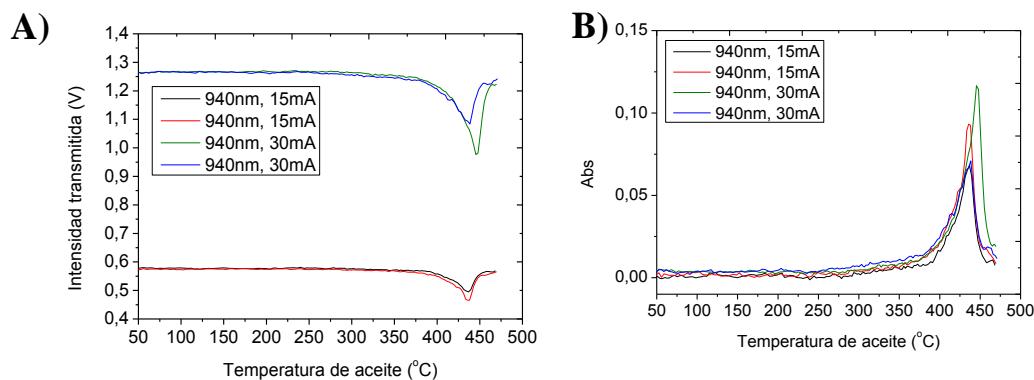


**Figura 7. 34.** Visión global del (A) sensor, (B) módulo de adquisición de datos y (C) software



**Figura 7. 35.** Ejemplo del sensor de conectado al módulo a través de la conexión DB9

Primero de todo, se quiso comprobar la posible variabilidad que pudiera existir entre los sensores individuales. Para ello, se obtuvo las señales con el dispositivo multisensor hasta el punto de auto-ignición del aceite (Figura 7. 36).



**Figura 7. 36.** Registros del multisensor AM UV-Vis de 30ml de aceite girasol alto oleico, G=10K. (A) Intensidad transmitida y (B) absorbancia

Se observa cómo aparece un decaimiento de la Intensidad Transmitida a temperaturas muy elevadas del aceite (350-400°C), y cercanas al punto de auto-

ignición, el cual aparece en torno a 430°C, momento tras el cual se observa cómo se recupera la señal al surgir la llama.

Si a partir de la intensidad transmitida, se calcula la absorbancia, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Se puede calcular el PHQ, situándose en torno a 385°C, temperatura muy superior al PHV, pero por debajo del punto de auto-ignición, lo cual sería útil de cara a su prevención.

- La variabilidad entre sensores individuales es muy pequeña, obteniéndose una DER del 1,3%.

**Tabla 7. 2. Comparativa del PHQ entre los sensores individuales**

Muestra	PHQ (°C)
Sensor 1, 940nm 15mA	395
Sensor 2, 940nm 15mA	385
Sensor 3, 940nm 30mA	384
Sensor 4, 940nm 30mA	385
DER	1,34%

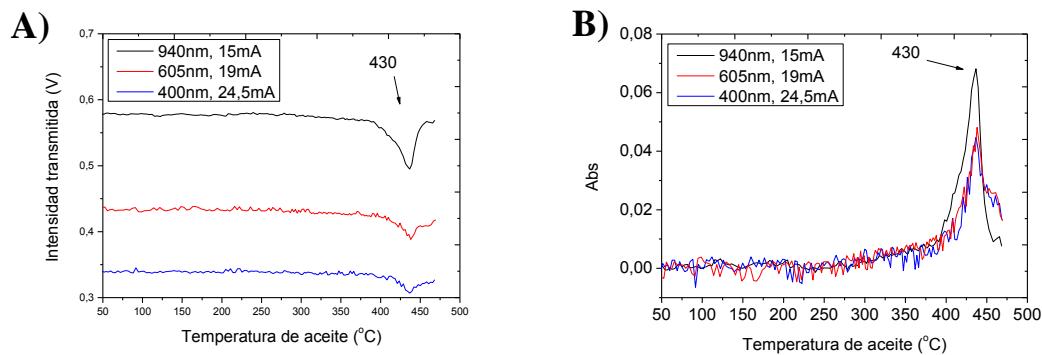
- A su vez, y como era de esperar, se ha demostrado con este ensayo cómo la Abs no varía en función de la intensidad de emisión de los LEDs (se trabajó a 15 y 30mA). Pensando en su posible implementación, lo más ideo sería trabajar a bajas intensidades, para alargar la durabilidad de los LEDs, sin que esto suponga una penalización a la sensibilidad del dispositivo AM.

Por otro lado, se quiso comprobar el efecto de la longitud de onda sobre la señal AM (Figura 7. 37). Previamente a ello, se realizó un proceso de calibración y normalización de los componentes ópticos, para de esta forma, hacer que la señal sea independiente de la respuesta del detector y de la

intensidad de la fuente de luz. Sobre este proceso de calibración, se hablará en el Capítulo 8.

A partir de las señales que se obtuvieron (Figura 7.37), y los PHQ calculados (Tabla 7.3), se puede apreciar que se observan ciertas diferencias en función de la longitud de onda, lo cual además del propio efecto de absorbancia, podría ser debido a las faltas absorbancias generadas por los fenómenos de dispersión producidos por partículas de gran tamaño (dispersión tipo Mie).

No obstante, habría que realizar ensayos adicionales ya que las señales son muy ruidosas.



**Figura 7. 37.** Registros del multisensor AM UV-Vis de 30ml de aceite girasol alto oleico, G=10K. (A) Intensidad transmitida; (B) Absorbancia

**Tabla 7. 3.** Comparativa del PHQ para diferentes longitudes de onda

Muestra	PHQ (°C)
Sensor 1, 940nm 15mA	380
Sensor 2, 605nm 19mA	419
Sensor 3, 400nm 24,5mA	420

\*valores con la correspondiente DER del método

## **7.5. CONCLUSIONES**

A lo largo de este capítulo se han descrito diversos estudios realizados con diferentes tipos de sensores de gases, tanto sensores comerciales IR, como un dispositivo AM UV-Vis de bajo coste que se desarrolló a partir de un sensor comercial de humo.

A continuación, se muestra un resumen de los resultados obtenidos a lo largo del capítulo:

### Sensores IR

- Tras evaluar la posibilidad de incluir un filtro óptico a medida y su elevado precio para su implementación, se decidió trabajar con los sensores comerciales de HC.

- Una vez realizadas diversos estudios, se comprobó como la sensibilidad de los sensores era muy pequeña. Con el sensor Microhybrid, fue posible detectar los volátiles  $\sim 260^{\circ}\text{C}$ , mientras que con el sensor Dynament no fue posible obtener respuesta excepto en la Sala de Pirólisis y a concentraciones de volátiles muy elevadas (PHQ=410°C).

- El PHQ detectado con el sensor de IR aparece a una temperatura superior que con los dispositivos AM UV-Vis. No obstante, a pesar de su menor sensibilidad se pudo prevenir el punto de auto-ignición del aceite.

- Se comprobaron las posibles interferencias que pueden sufrir este tipo de sensores de HC, en presencia de agua. Se vio, cómo era especialmente significativo durante la ebullición del agua, debido al espectro IR del agua en fase líquida.

- Gracias a estos estudios se comprobó la idoneidad de los sensores comerciales convencionales para la prevención del punto de auto-ignición, mostrando diversos factores a tener en cuenta para futuros desarrollos.

En cuanto al PHQ, estos sensores no serían muy adecuados por su baja sensibilidad, y posibles interferencias espectrales causadas por el H<sub>2</sub>O. Para futuros trabajos, se podría pensar mejor en el uso de sensores de CO<sub>2</sub>.

#### Dispositivo AM UV-Vis

- Se desarrolló un dispositivo de AM UV-Vis a través de una modificación de la celda de gases de un sensor comercial de humo (óptico de dispersión), para poder trabajar mediante intensidad transmitida.

- Aunque el dispositivo está todavía sin optimizar, es posible detectar un PHQ similar al que se observa con un espectrofotómetro.

- Se comprobó en la Sala de Pirolisis cómo el sensor mostraba respuesta a los volátiles generados del aceite, obteniéndose un PHQ de 385°C en condiciones reales de cocinado. Es por ello, que este dispositivo, en su estado actual de desarrollo, no sería de utilidad para detectar el PHQ (no posee suficiente sensibilidad); no obstante, sí que podría servir para prevenir el punto de auto-ignición del aceite.

- Como posibles mejoras para futuros desarrollos, se podría optimizar la sensibilidad del sensor aumentando el paso óptico (la actual celda de gases posee 3cm).

- Estos estudios preliminares sirven como prueba de concepto y soporte para futuros desarrollos de sensores AM UV-Vis de bajo coste.

## 7.6. REFERENCIAS

1. Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., Gardner, J. W., 2006. *Introduction to Chemosensors*. John Wiley & Sons.
2. Korotcenkov, G., 2011. *Volume 5: Electrochemical and Optical Sensors*. In: Korotcenkov, G.(Ed.), *Chemical Sensors: Comprehensive Sensors Technologies*. Momentum Press.
3. Hodgkinson, J., Tatam, R. P., 2013. *Optical gas sensing: a review*. *Measurement Science and Technology* 24 (1), 012004.
4. Masiyano, D., Hodgkinson, J., Tatam, R. P., 2010. *Gas cells for tunable diode laser absorption spectroscopy employing optical diffusers. part 2: Integrating spheres*. *Applied Physics B* 100 (2), 303–312.
5. Ofner, J., Krüger, H.-U., Zetzs, C., 2010. *Circular multireflection cell for optical spectroscopy*. *Applied optics* 49 (26), 5001–5004.
6. Malinen, J., 2014. *Advances in miniature spectrometer and sensor development*. In: *SPIE Next- Generation Spectroscopic Technologies VII*.
7. Stokes, A. M., Summers, M. D., 2013. *Advances in optical techniques for moisture and hydrocarbon detection*. Michell Instruments Limited.
8. Antón, J. C. M., Silva-López, M., et al., 2011. *Optical cavity for auto-referenced gas detection*. *Optics express* 19 (27), 26079–26087.
9. Jouy, P., Mangold, M., Tuzson, B., Emmenegger, L., Chang, Y.-C., Hvozdara, L., Herzog, H. P., Wägli, P., Homsy, A., de Rooij, N. F., et al., 2014. *Mid-infrared spectroscopy for gases and liquids based on quantum cascade technologies*. *Analyst* 139 (9), 2039–2046.
10. Wilson, A. D., Baietto, M., 2011. *Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications*. *Sensors* 11, 1105–1176.

11. *Snook, R. D., Mitchem, L., 2005. Photoacoustic spectroscopy. Innova, AirTech Instruments, 174–180.*
12. *Chou, J., 2000. Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. McGraw-Hill and SciTech Publishing.*
13. *SGX Sensortech, 2014. Introduction to gas sensing using non-dispersive infrared (ndir).*

# CAPÍTULO 8.

# SENSORES DE

# DISPERSIÓN PARA LA

# DETECCIÓN DE

# ACEITES EN FASE

# GAS



## CAPÍTULO 8. SENsores de dispersión para la detección de aceites en fase gas

<b>8.1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>267</b>
<b>8.1.1. Sensores de humo .....</b>	<b>267</b>
A) Tipo de sensores de humo .....	267
B) Sensores ópticos .....	270
<b>8.1.2. Fundamento de los sensores de dispersión.....</b>	<b>272</b>
A) Sección eficaz y sección eficaz relativa .....	272
B) Estimación de los valores de Q por los modelos de Rayleigh y Mie .....	273
C) Intensidad de luz dispersada .....	277
<b>8.1.3. Dispersión producida por el humo .....</b>	<b>281</b>
<b>8.2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>282</b>
<b>8.2.1. Generales .....</b>	<b>282</b>
<b>8.2.2. Instrumentación .....</b>	<b>282</b>
<b>8.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR.....</b>	<b>283</b>
<b>8.3.1. Planteamiento del diseño .....</b>	<b>283</b>
<b>8.3.2. Dispositivo de partida: Diseño geométrico.....</b>	<b>284</b>
<b>8.3.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal.....</b>	<b>287</b>
A) Electrónica base.....	288
B) Tarjeta de adquisición de datos .....	289
C) Componentes ópticos.....	289
D) Celda de gas.....	289
E) Software de adquisición de datos .....	290
<b>8.3.4. Estudios de optimización del dispositivo para la mejora de la detección del PHF .....</b>	<b>292</b>
A) Modelo de respuesta del sensor.....	292
B) Optimización de la emisividad ( $I_0$ ) del LED .....	294
C) Estudio del uso de un Láser .....	297
D) Optimización longitud de onda .....	299
<b>8.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR EN</b>	
<b>CONDICIONES DE TRABAJO REALES .....</b>	<b>303</b>

<b>8.4.1. Condiciones de diseño .....</b>	<b>303</b>
<b>8.4.2. Descripción del nuevo sensor .....</b>	<b>304</b>
A) Electrónica impresa .....	304
B) Carcasa del sensor.....	305
C) Módulo de adquisición de datos.....	305
D) Multisensor de 4 celdas simultáneas.....	306
E) Etapa de ganancia digital .....	307
F) Software .....	308
<b>8.4.3. Ensayos en la Sala de Pirólisis .....</b>	<b>308</b>
<b>8.4.4. Estudios de optimización .....</b>	<b>311</b>
A) Optimización emisividad LED .....	311
B) Optimización de la longitud de onda .....	314
<b>8.4.5. Futuros escenarios de aplicación: Efecto del agua .....</b>	<b>316</b>
A) Efecto del agua de alimentos .....	318
B) Cocinado con agua.....	319
C) Conclusiones y estudios futuros.....	320
<b>8.5. ADECUACION DEL DISPOSITIVO PARA DETECCIÓN</b>	
<b>REMOTA: PRIMEROS ENSAYOS.....</b>	<b>320</b>
<b>8.5.1. Objetivo.....</b>	<b>320</b>
<b>8.5.2. Descripción del sistema .....</b>	<b>322</b>
<b>8.5.3. Efecto de la posición del laser .....</b>	<b>325</b>
<b>8.6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>327</b>
<b>8.7. REFERENCIAS.....</b>	<b>329</b>

## 8.1. INTRODUCCIÓN

En el anterior capítulo se vio como la respuesta del dispositivo AM UV-Vis y especialmente los sensores comerciales de IR, permitía la detección del PQH (aunque no de forma óptima), así como la prevención del punto de auto-ignición. En este apartado se propone la utilización de un sensor basado estrictamente en la dispersión de la luz para obtener el PHF (que anticipa al PHV). La detección del PHV es totalmente válida y utilizada por los usuarios diariamente mientras cocinan; no obstante, tal como se ha comentado se trata de un método subjetivo, con elevada variabilidad y poco aconsejable desde el punto de vista de la salud.

Para anticiparse a la detección del PHV, se quiso partir de un sensor comercial de dispersión para la detección de humo, sobre el cual, se realizaron sucesivas modificaciones y optimizaciones para conseguir una mejor respuesta.

Al inicio de este capítulo se recordarán unas ideas generales del principio de operación de este tipo de sensores. A continuación, se mostrará el diseño del sensor, así como todas las optimizaciones que fueron realizadas para poder obtener señales representativas, con suficiente sensibilidad y reproducibilidad.

### 8.1.1. Sensores de humo

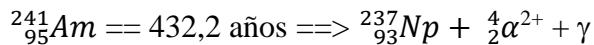
#### A) *Tipo de sensores de humo*

Es posible encontrar en la bibliografía gran variedad de sensores para la detección de humo (de ionización, ópticos, alarmas CO, electroquímicos, MOS...).

Dependiendo del tipo de combustión y el tipo de la partícula generada, los sensores muestran una determinada respuesta de tal forma que es posible identificar tecnologías más adecuadas que otras en función del caso concreto:

- **Sensores fotoeléctricos**, que están basados en la medida de la luz dispersada por las partículas que conforman el humo. Este será el fundamento del sensor a diseñar; en el siguiente apartado se discutirán más en detalle.

- **Sensores de ionización**. Estos sensores están basados en el uso de un isótopo radiactivo de americio ( $^{241}\text{Am}$ ) que decae de acuerdo con:

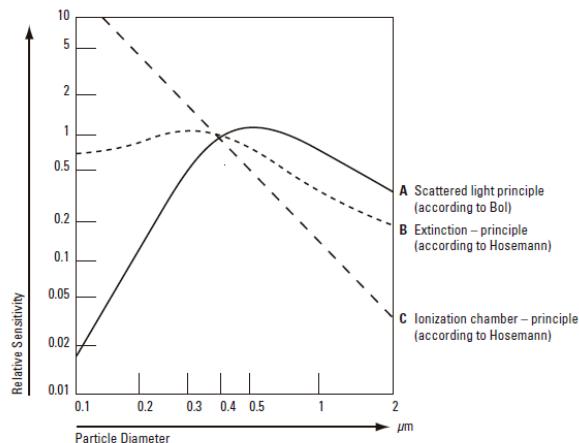


y que está alojado en un cámara con aire y dos electrodos. Las partículas  $\alpha$  producen la ionización del aire, volviéndolo conductor, lo que es detectado por los dos electrodos. Cuando una partícula (humo) pasa a través de la cámara, la conductividad se reduce.

Algunas marcas han propuesto el uso de sensores mixtos fotoeléctricos/de ionización.

En los últimos años, el uso de los detectores de ionización ha sido muy criticado, no tanto por su peligrosidad (la radiactividad que emite no llega al umbral dañino para el ser humano) sino sobre todo por su eficacia ya que se ha demostrado que es muy propenso a falsos positivos; esto provoca que algunas personas los desconecten, con lo que pierden su objetivo; de hecho, en algunos países se ha desaconsejado su utilización [1].

En Figura 8. 1 se muestra una comparativa de la sensibilidad relativa de cada tecnología en función del tamaño de partícula. Se puede observar cómo los sensores de ionización (C. Ionization) son los más adecuados para pequeñas partículas (0,01-0,4  $\mu\text{m}$ ), a diferencia de los sensores de dispersión (A. Scattered light), que poseen una mejor respuesta para partículas de mayor tamaño (0,4-10  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 8. 1.** Sensibilidad relativa de varias tecnologías de detección en función del tamaño de partícula para una masa constante [2, 3]

Otra variable a tener en cuenta es que la distribución del tamaño de partícula no se mantiene siempre constante, si no que puede evolucionar. En general se suele considerar que las partículas más pequeñas se encuentran próximas al foco de humo (aproximadamente  $<1 \mu\text{m}$ ), mientras que conforme se alejan de este se van formando agregados y conglomerados de mayor tamaño [2].

Debido al tamaño de partícula y la sensibilidad relativa de los sensores, se decidió seleccionar los sensores ópticos de dispersión como los más adecuados para trabajar; además de su menor precio, lo cual facilitará su futura implementación.

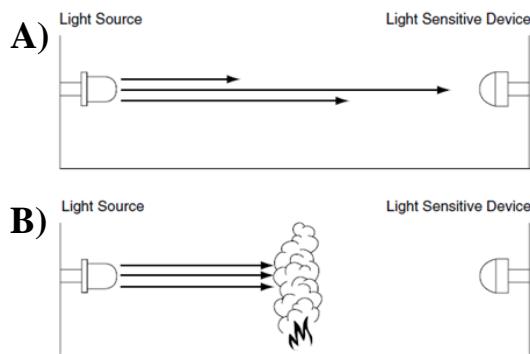
### B) Sensores ópticos

Los sensores ópticos de dispersión están basados sencillamente en hacer incidir un haz de luz y detectar el efecto producido por la presencia de volátiles. En este sentido hay tres posibilidades:

- Medir la atenuación de la intensidad de la radiación en su dirección de propagación causada por la dispersión (proceso Turbidimétrico). Como se indicó en el capítulo anterior, el sensor de AM podría tener en parte una componente de este tipo.
- Medir la aparición de luz en cualquier otro ángulo como consecuencia de la dispersión (proceso Nefelométrico).
- Un sistema mixto que mide la combinación de ambos fenómenos.

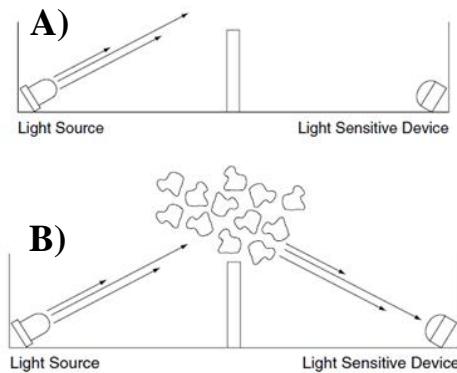
A partir de estos fenómenos, es posible encontrar en el mercado tres tipos de categorías de sensores de humo ópticos:

- Sensor de humo basado en **atenuación de luz (Turbidimétrico)**: este sensor dispone de una fuente de luz y un detector (normalmente se tratan de LEDs y PDs por su bajo coste). Cuando las partículas de humo aparecen y bloquean parcialmente el haz de radiación (Figura 8. 2), la reducción de intensidad o atenuación es detectada por la electrónica del sensor, emitiendo una señal de alarma tras superar un determinado umbral.

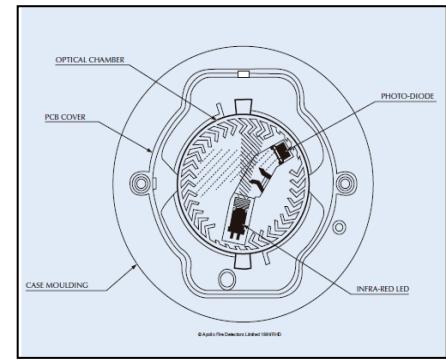


**Figura 8. 2.** Sensor de humo basado en atenuación de luz [4]

- Sensor de humo basado en **dispersión de luz (Nefelométrico)**: este sensor dispone de un emisor colocado de tal forma que su haz no coincide directamente con el elemento detector (Figura 8. 3 y Figura 8. 4). En presencia de partículas de humo se produce la dispersión de radiación de tal forma que llega hasta el detector.

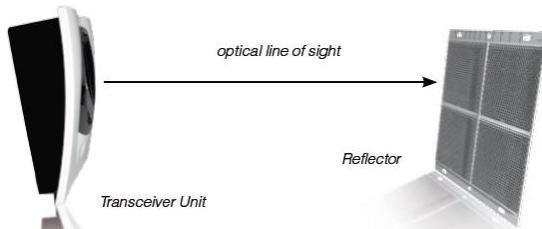


**Figura 8. 3.** Sensor de humo basado en dispersión de luz [4]



**Figura 8. 4.** Esquema del funcionamiento de un sensor comercial [5]

- Sensor de humo basado en **reflexión del haz (sistema mixto)**: el elemento emisor y detector se encuentran en el mismo plano (Figura 8. 5), de tal forma que es posible detectar el haz reflejado por una determinada superficie (o partículas). Este sensor está basado en el principio de atenuación mediante la reflexión de la radiación. Cuando el humo aparece, se produce el bloqueo de la radiación y su detección. Normalmente la sensibilidad de estos sensores se da en %Atenuación y distancia lineal del haz.



**Figura 8. 5.** Sensor de humo basado en reflexión de haz [6]

### 8.1.2. Fundamento de los sensores de dispersión

#### A) Sección eficaz y sección eficaz relativa

Es bien sabido que una de las formas de expresar la capacidad (o probabilidad) que tiene una partícula para interaccionar con un fotón es mediante la Sección Eficaz ( $\sigma$ ) de esa partícula.

Para un proceso de absorción, se habla de  $\sigma$  de absorción ( $\sigma_{abs}$ ), parámetro del cual deriva después la absorbividad molar. Igualmente, para la dispersión, la partícula presentará una sección eficaz de dispersión ( $\sigma_{sca}$ ). Si la partícula provoca ambos procesos, se habla de sección eficaz de extinción ( $\sigma_{ext}$ ) que viene dada por la suma de los dos:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \quad (8.1)$$

El tratamiento conjunto de la  $\sigma_{ext}$  requiere del uso de números complejos: la parte real del complejo es la  $\sigma_{sca}$  y la parte imaginaria la  $\sigma_{abs}$ . En este capítulo solo se hará referencia al fenómeno de la dispersión.

La  $\sigma_{sca}$  tiene unidades de área y, de alguna manera, expresa que parte del área de una partícula es capaz de interaccionar con el fotón; mayor  $\sigma_{sca}$  mayor probabilidad. Una forma más directa de expresar esta probabilidad es mediante la **Sección Eficaz Relativa (Q)**, valor que se obtiene dividiendo la  $\sigma$  entre el **área** de dicha partícula:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma}{\pi a^2} = \frac{4\sigma}{\pi d^2} \quad (8.2)$$

donde **a** es su radio y **d** su diámetro. En teoría, el valor máximo de este parámetro es la unidad, pero en muchos casos se obtienen valores más altos, lo que indica

que esa partícula ejerce sobre su entorno una especie de “campo de influencia” que sobrepasa su geometría.

*B) Estimación de los valores de  $Q$  por los modelos de Rayleigh y Mie*

La dispersión por una partícula se explica considerando que la radiación, al ser un campo eléctrico oscilante, induce un dipolo en dicha sustancia, convirtiéndola en un emisor secundario de la radiación. La capacidad de inducir ese dipolo depende de la polarizabilidad ( $\alpha$ ) de la partícula, que a su vez, depende de la polarizabilidad de la sustancia de la que está constituida, y viene dada por:

$$\alpha = a^3 \left( \frac{\left( \frac{n_{part}}{n_{med}} \right)^2 - 1}{\left( \frac{n_{part}}{n_{med}} \right)^2 + 2} \right) = a^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (8.3)$$

donde  $n_{med}$  es el índice de refracción del medio en el que se encuentra la sustancia (el aire, generalmente),  $n_{part}$  es el índice de refracción de la partícula (es decir, de la materia de la que está constituida) y  $m$  es el cociente entre ambos; como  $n_{part} > n_{med}$  los valores de  $m$  son superiores a la unidad.

Los valores de  $\sigma_{sca}$  y, por tanto  $Q_{sca}$ , están relacionados con los valores de  $\alpha$  de la partícula y de la longitud de onda de la radiación que incide sobre ella. El modelo de Rayleigh permite establecer una relación sencilla entre ambos:

$$\sigma_{sca} = \frac{128 \pi^5}{3 \lambda^4} \alpha^2 = \frac{128 \pi^5}{3 \lambda^4} a^6 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (8.4)$$

$$Q_{sca} = \frac{128 \pi^4}{3 \lambda^4} a^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (8.5)$$

En esta ecuación se ve claramente que la dependencia de  $Q_{sca}$  con  $\alpha$  y  $\lambda$  es muy enérgica (con un exponente de 4). También se observa que el efecto de ambos es inverso: al aumentar el tamaño aumenta  $Q_{sca}$  pero al aumentar la longitud de onda disminuye  $Q_{sca}$ . Por ello es muy frecuente utilizar el parámetro diámetro reducido ( $x$ ) que se define como:

$$x = \frac{2a\pi}{\lambda} \quad (8.6)$$

que agrupa ambas variables y que representa el cociente entre la longitud de la circunferencia de la partícula y la longitud de onda de la radiación usada; su utilidad real se verá posteriormente. A partir de aquí:

$$Q_{sca} = Q_{Ry} = \frac{8x^4}{3} \left( \frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \quad (8.7)$$

donde  $Q_{Ry}$  hace referencia a que el  $Q_{sca}$  se ha obtenido a partir del modelo de Rayleigh. La Figura 8. 6 muestra como varia  $Q$  con  $x$  de acuerdo a la expresión (8.7) y como afecta el parámetro  $m$  o lo que es lo mismo, el índice de refracción de la sustancia que conforma la partícula.

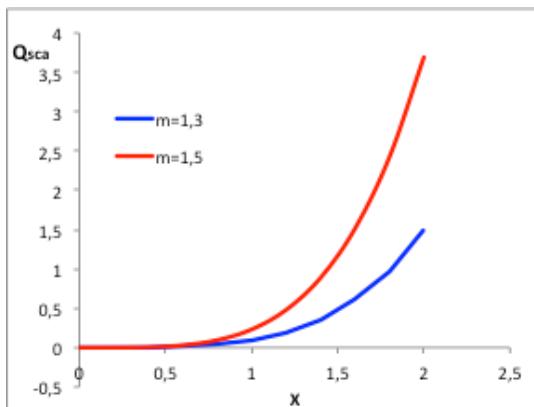


Figura 8. 6. Evolución de  $Q_{sca}$

El modelo de Rayleigh es muy sencillo ya que para su deducción se han hecho algunas aproximaciones, la más importante es que el tamaño de la partícula es menor que la longitud de onda de la radiación, o lo que es lo mismo, los valores de  $x$  son muy pequeños. Esto implica, a su vez, dos suposiciones importantes:

- 1) Cuando una radiación electromagnética llega a un medio, excita la vibración de los electrones de ese medio, lo que, de acuerdo con la definición de índice de refracción, provoca un cierto desfase entre la radiación incidente y la remitida; la condición impuesta, desprecia este desfase;
- 2) La partícula es muy pequeña, ya que de lo contrario no es posible considerar que se comporta como un todo unificado; en caso contrario, se generarían multipolos en dicha partícula, complicando enormemente el resultado de la dispersión.

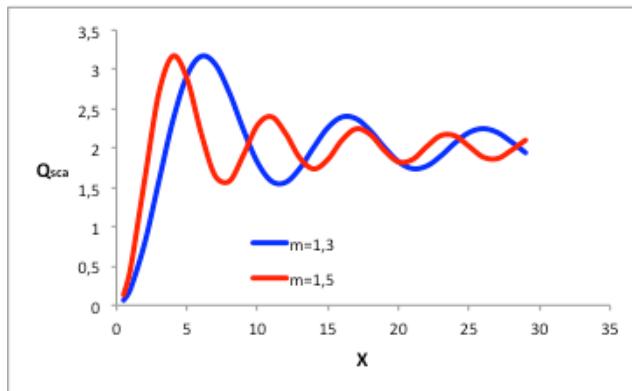
Otras aproximaciones menos comprometidas son:

3) La dispersión es sencilla y no múltiple, lo cual quiere decir que cada partícula dispersa la radiación independientemente de las otras; es decir, no hay interacciones entre las radiaciones dispersadas por varias partículas. Esta condición es aplicable siempre que la distancia entre las partículas sea más de 3 veces su tamaño, situación que solo se incumple en medios con concentraciones muy elevadas de partículas.

4) Las partículas son esféricas e isótropas, es decir, presentan la misma capacidad de interacción con la luz en todos sus puntos. Si las partículas no son esféricas se genera un fenómeno equivalente a modificar el valor de  $m$ .

Gustav Mie hizo un tratamiento más exhaustivo que el de Rayleigh. En su modelo, las únicas aproximaciones que hizo fueron la 3 y 4 de Rayleigh, por lo que los resultados que obtuvo fueron mucho más generales y realistas. Partiendo de las ecuaciones de Maxwell y a partir de su estudio teórico, Mie

dedujo unas ecuaciones para el cálculo de  $Q_{sca}$  muy complejas y difíciles de usar, ya que no dan lugar a expresiones analíticas sencillas como la de la ecuación (8.7). La Figura 8. 7 muestra gráficamente el resultado de esas ecuaciones:



**Figura 8. 7.** Evolución de  $Q_{sca}$

Como se aprecia el valor de  $Q_{sca}$  aumenta rápidamente para valores muy bajos de  $x$  (realmente sigue la dependencia de Rayleigh de  $x^4$ ), pero para valores superiores describe una variación ondulada, especialmente para valores altos de  $x$ . Por ejemplo, considérese un sistema con  $m=1.3$  que dispone de dos tipos de partículas de diferentes tamaños ( $a_1$  y  $a_2$ ), de manera que, en las primeras, al hacer incidir una radiación de 900 nm se produzca un valor de  $x=1$  y en las otras un valor de  $x=6$ ; de la figura se desprende que al disminuir la  $\lambda$  de la radiación incidente (aumenta  $x$ ), el valor de  $Q_{sca}$  se incrementará en las partículas de tamaño  $a_1$ , pero disminuirá en las partículas de tamaño  $a_2$ .

La resolución real de las ecuaciones de Mie sólo se ha podido realizar de forma íntegra con el uso de ordenadores. Hasta entonces, se aplicaron diferentes estrategias para su resolución, con el fin de obtener ecuaciones analíticas manejables. En el libro clásico de van de Hulst [7] y otros posteriores [8] se hace un análisis exhaustivo de las diferentes opciones que se han ensayado:

- Resolución por zonas. En función de los valores que adquieren x y m, se pueden aplicar diferentes aproximaciones dando lugar a ecuaciones útiles para zonas concretas. Así, considerando todos los valores posibles de x (0 → ∞) y de m (1 → ∞) se establecen 12 zonas diferentes en cada una de las cuales se podría aplicar una aproximación diferente. Por ejemplo, para sistemas con valores de m=1,3 el parámetro  $Q_{sca}$  depende de  $x^4$  si las partículas son pequeñas (modelo de Rayleigh) y de  $x^2$  si son moderadas.

- Desarrollar en series de Taylor las ecuaciones originales. Las resultantes contienen un primer término en  $x^4$  idéntico al modelo de Rayleigh y n términos superiores ( $x^6, \dots$ ) que permiten describir el resto de la curva de la forma:

$$Q_{sca} = Q_{Ry} \left\{ 1 + \left[ \frac{6x^2}{5} \left( \frac{m^2-2}{m^2+2} \right)^2 \right] + \dots \right\} \quad (8.8)$$

donde  $Q_{Ry}$  se ha definido en (8.7); para valores pequeños de x, los términos superiores se pueden descartar y aparece la ecuación de Rayleigh.

- Una aproximación más genérica, que da lugar a una expresión analítica única, fue propuesta por Walstra:

$$Q_{sca} = 2 - \frac{4}{\rho} \operatorname{Sen} \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \operatorname{Cos} \rho) \quad \rho = 2x(m-1) \quad (8.9)$$

Esta ecuación, diseñada para partículas grandes, describe cualitativamente el comportamiento mostrado en la Figura 8. 7.

### C) Intensidad de luz dispersada

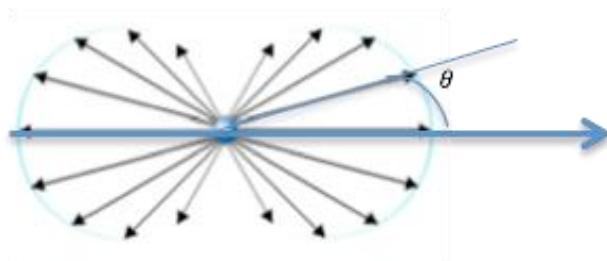
El parámetro  $Q_{sca}$  explica la capacidad que presenta una partícula de un determinado tipo para dispersar la radiación o, lo que es lo mismo, la cantidad total de luz dispersada por una partícula que ha sido excitada con una radiación

de intensidad unidad. Sin embargo, desde el punto de vista de esta Tesis, que interesa es profundizar en dos aspectos: A) cual es la cantidad de luz que dispersará una nube de partículas; B) cómo variará la cantidad en función de en qué ángulo se coloque el detector, y por tanto, cómo se debe orientar el sensor respecto del humo.

En la propia deducción del modelo de Rayleigh se establece que si sobre una nube que contiene  $N$  partículas similares se hace incidir un haz de luz ( $I_0$ ), la intensidad de luz que recibirá un observador colocado a una distancia  $r$  y a una dirección dada ( $I_\theta$ ) vendrá dada por:

$$I_\theta = \frac{3}{32\pi} I_0 \sigma_{sca} N \left( \frac{1+\cos^2\theta}{r^2} \right) \quad (8.10)$$

Esta ecuación indica que, por un lado, la cantidad de luz dispersada es directamente proporcional a la cantidad de partículas, y por otro, que la intensidad depende de la situación del observador, describiendo un patrón de dispersión angular como el indicado en la Figura 8. 8, que indica máximo de intensidad a  $0^\circ$  y  $180^\circ$ , y mínimo a  $90^\circ$  si bien la diferencia de intensidad no es muy grande.



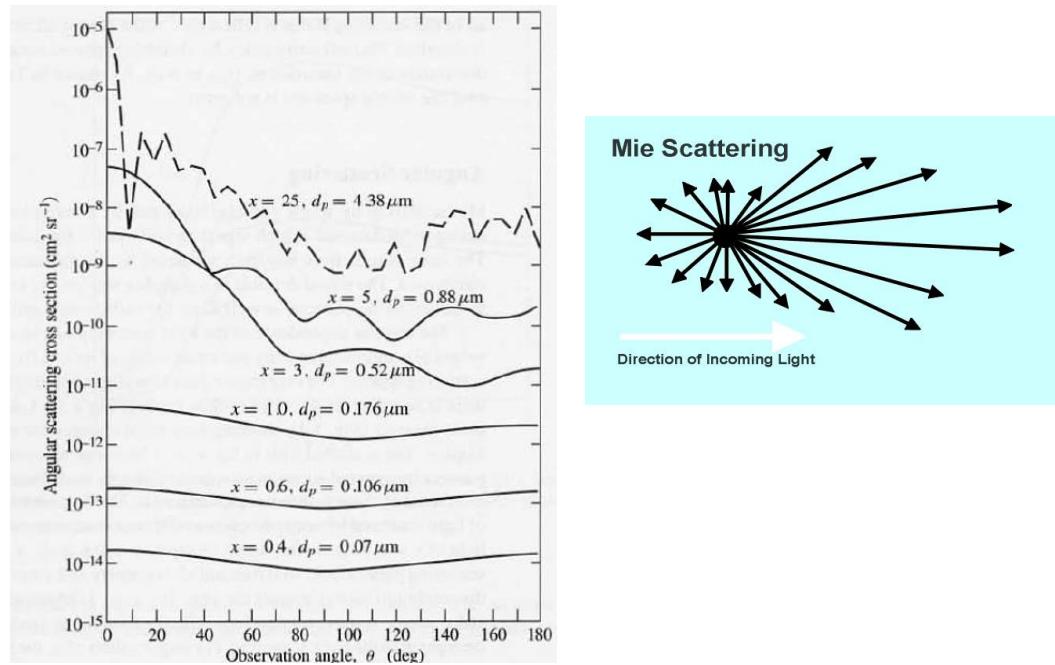
**Figura 8. 8.** Ejemplo de dispersión angular

Para deducir esta ecuación se asume que todas las partículas dispersantes están recibiendo exactamente la misma intensidad de luz, es decir,  $I_0$ , lo que implica que la geometría del medio dispersante es la de una superficie prácticamente plana, sin volumen, dado que de otra manera las partículas situadas en planos posteriores no recibirán  $I_0$ , sino la luz que no hayan dispersado las partículas de planos anteriores. El modelo desarrollado por Rayleigh contemplaba también la posibilidad de usar luz polarizada de excitación; la dispersión produce también una cierta despolarización así que el modelo permite obtener la cantidad de luz dispersada en cada una de esas dos componentes. Cuando el medio tiene un espesor no despreciable, que es el caso de la mayoría de los sensores de dispersión, la aproximación anterior no es aplicable. Es posible aplicar una adaptación de la ley de Lambert-Beer (LB) para esta situación [7-9]. Como es sabido la ley de LB se puede aplicar a cualquier sistema que sufra una atenuación, no solo por absorción, sino también por dispersión. La ley de LB para este caso vendría dada por:

$$I_t = I_0 e^{-NQ_{sca}} \quad (8.11)$$

que establecería una relación logarítmica entre la  $I_t$  en una dirección dada y  $Q$  o  $N$ . Esta ecuación se podría utilizar para describir el comportamiento de los sensores de transmisión anteriormente descritos. Sin embargo, en el caso de leer la dispersión a cualquier ángulo ( $\theta$ ), sería necesario dividir el elemento de volumen en diferentes planos, en cada uno de los cuales se cumpliría la ecuación (8.10) y en los que la intensidad incidente es la transmitida del plano anterior; la  $I$  dispersada total sería la suma de todas ellas. El comportamiento que se obtendría no sería estrictamente el de una relación lineal entre la intensidad y  $Q$  ó  $N$ , sino aumentaría siguiendo una relación de tipo más bien logarítmico (como ocurre en los detectores evaporativos de dispersión para HPLC).

Cuando la dispersión se justa al modelo de Mie, las ecuaciones (8.10) y (8.11) así como la discusión teórica realizada, sigue siendo de aplicación, con la diferencia de que el  $Q_{sca}$  es el que corresponde a este tipo de dispersión y que la dependencia angular no se ajusta necesariamente al modelo dado en la Figura 8. 8. La variación de la intensidad con el ángulo es bastante más compleja y, de nuevo, difícil de modelar matemáticamente ya que, entre otras cosas, depende del valor de  $x$ . La Figura 8. 9A muestra una representación gráfica de cómo sería este comportamiento; en ella se representa  $\sigma_{sca}$  en función de para diferentes valores de  $x$  y tamaños de partículas. Se puede observar cómo para valores de  $x$  pequeños el valor de  $\sigma_{sca}$  es máximo a  $0^\circ$  y  $180^\circ$ , y mínimo a  $90^\circ$  (aunque no mucho menor) como cabría esperar del cumplimiento del modelo de Rayleigh. Este comportamiento se sigue manteniendo para valores de  $x$  mayores, pero para valores por encima de 1 las diferencias empiezan a hacerse mucho más importantes: por un lado, los valores de  $\sigma_{sca}$  son mucho más dependientes del ángulo, por otro se hacen máximos solo a  $0^\circ$ , tendiendo a igualarse para el resto; en estas condiciones el patrón de dispersión dado en la Figura 8. 8 pasa a ser el dado en Figura 8. 9B.

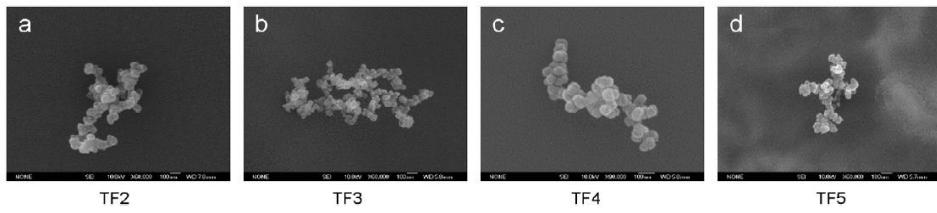


**Figura 8.9.** (A) Dispersión en función del ángulo. (B) Patrón de dispersión Mie

### 8.1.3. Dispersión producida por el humo

Tal como se ha comentado, el humo está formado por partículas sólidas, líquidas, así como productos gaseosos. Además las partículas se aglomeran entre sí formando pequeños clusters, aumentando progresivamente su tamaño conforme se van alejando de la zona de la llama [10]. En el momento inicial de formación del humo probablemente se aplique la ecuación de Rayleigh; y conforme se formen los clusters de partículas y aumente su tamaño, se acabe observando una dispersión tipo Mie.

A pesar de que el humo contiene normalmente conglomerados de partículas (ver Figura 8.10), se suelen ignorar las múltiples dispersiones que puedan producirse. De esta forma es posible aproximar los cálculos a realizar para el caso de partículas esféricas unitarias, logrando así ajustarlo a la teoría Mie [11].



**Figura 8. 10.** SEM de agregados de partículas de humo [12]

En los trabajos llevados a cabo por Meachman-Motevally y Aggarwal-Motevalf [13], las medidas se realizaron en condiciones en las que el humo ya se había formado, por lo que las partículas serán de tamaño grande y de ahí que su comportamiento se ajuste al modelo de Mie. Cuando se está en condiciones del punto de humo, las partículas son todavía pequeñas por lo que es bastante razonable pensar que se pueda aplicar la teoría de Rayleigh. Durante el siguiente estudio de optimización se realizarán medidas que permitan determinar el tipo de modelo a aplicar para el sensor objeto de diseño.

## 8.2. EXPERIMENTAL

### 8.2.1. Generales

Los materiales utilizados son los ya descritos en anteriores capítulos (muestras de aceites, reactivos e instrumentación). En cuanto al resto de dispositivos, durante los siguientes puntos se irán describiendo para una mayor claridad expositiva.

### 8.2.2. Instrumentación

- Sensor comercial (óptico de dispersión) para detección de humos.
- Láser 980nm y 200mW de potencia (RLDH980-200-3 de Roithner LáserTechnik GmbH).
- Emisores y detectores de Roithner LáserTechnik GmbH.

## 8.3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR

### 8.3.1. Planteamiento del diseño

Como se ha indicado, el PHV es una medida importante relacionada con aspectos sanitarios y de seguridad. Dada su subjetividad, es mejor sustituirlo por un valor lo más objetivo posible, para lo que se define el PHF basado en la medida de la dispersión generada por los volátiles del aceite durante su calentamiento. Sin embargo, también el PHF puede tener una interpretación subjetiva; en algunos casos puede interesar detectarlo con gran anticipación y en otros es más conveniente dar un margen de flexibilidad. En todo caso, lo más interesante, es disponer de un sistema que pueda medir dispersión con fiabilidad, el menor límite de detección posible y que luego pueda ser adaptado a las circunstancias concretas de cada necesidad.

Para ello se ha desarrollado y evaluado el sistema sensor que a continuación se presenta. En el desarrollo del sensor se plantearon diversas etapas:

- Primero de todo el diseño geométrico del sensor, es decir, tipo de celda y colocación del LED y el detector.
- Segundo, diseño de la parte electrónica del sensor, es decir cómo transferir la señal a un ordenador para así poder registrarla y realizar diversas optimizaciones.
- Finalmente, realizar las optimizaciones necesarias para mejorar su sensibilidad (en particular, el LED y el PD) e intentar detectar el PHF lo antes posible.

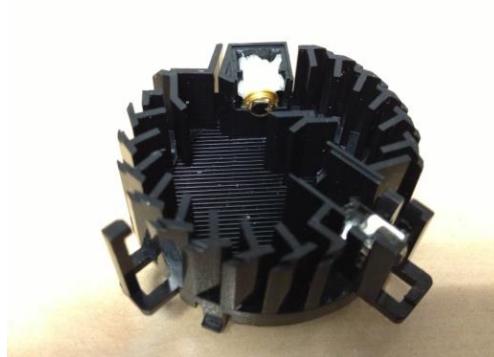
Los anteriores puntos reflejan a grandes rasgos las distintas etapas que se llevaron a cabo en el desarrollo del sensor, y que a continuación se van a describir en un mayor nivel de detalle.

### 8.3.2. Dispositivo de partida: Diseño geométrico

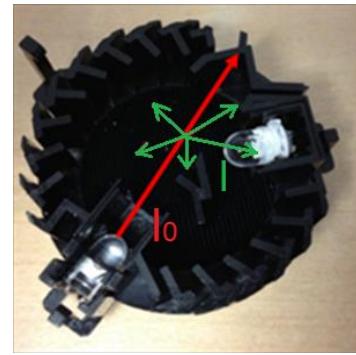
Los sensores comerciales de dispersión contienen un emisor y un detector de luz, ambos situados en una celda a la que acceden, por difusión, los gases que se quieren monitorizar; la geometría de esta celda es fundamental, tanto para la correcta difusión de los gases como para la adecuada detección de los mismos. Sobre esta parte óptica se acoplan los componentes electrónicos necesarios para generar la señal.

Teniendo en cuenta el fundamento teórico expuesto en la sección 8.1, desde un punto de vista geométrico las condiciones de máxima sensibilidad se deberían obtener cuando el emisor y el detector se encuentran en el mismo plano, y dispuestos a un ángulo adecuado. Para la primera condición es necesario que la celda sea lo más plana posible. En cuanto a la segunda, el valor óptimo del ángulo se puede predecir de los patrones de dispersión dados en las Figura 8. 8 y Figura 8. 9B, aunque va a depender mucho del tamaño de las partículas que formen el gas a detectar. Para partículas pequeñas, en la que se cumple el modelo de Rayleigh, el óptimo de señal se obtendría a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  respecto de la excitación e iría disminuyendo hasta  $90^\circ$  y  $270^\circ$  respectivamente (Figura 8. 8). Conforme aumenta el tamaño de partícula, el modelo de dispersión Rayleigh ya no se cumple y es necesario aplicar el modelo Mie; de la Figura 8. 9B se observa que el valor del coeficiente de dispersión óptimo se obtiene a  $0^\circ$  y a partir de aquí el coeficiente disminuye con el ángulo; este efecto se hace más acusado cuanto más grande es el tamaño de partícula. (Figura 8. 9A). Como no se tiene una información exacta del tipo de tamaño de partícula que inicialmente se puede obtener (además puede ser muy variable de unas condiciones a otras), se consideró que el detector y el emisor deberían estar formando un ángulo lo más próximo posible a cero grados, pero sin llegar a este valor, ya que, a pesar de que la dispersión es óptima, es instrumentalmente menos sensible ya que el detector tiene que observar la pérdida de radiación debida a la dispersión.

Con estas ideas en mente, se consideraron distintos diseños de celdas sensoras existentes en el mercado y se eligió como punto de partida una que cumpliera estas condiciones (Figura 8. 11). Sobre esta se hicieron pequeñas modificaciones físicas con el fin de adaptarla a los componentes ópticos que posteriormente se incorporaron.



**Figura 8. 11.** Vista del interior de la celda del sensor



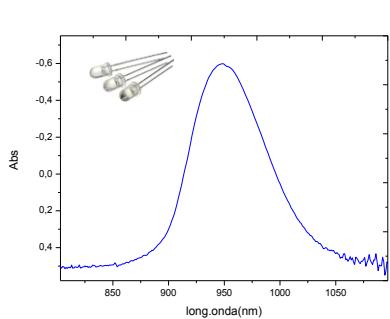
**Figura 8. 12.** Celda de gases y esquema ilustrativo de su funcionamiento

Como se ve, la celda de gases tiene una geometría determinada que, además de cumplir con los criterios anteriores, minimiza la entrada de luz ambiental y de esta forma aumenta la sensibilidad del sensor.

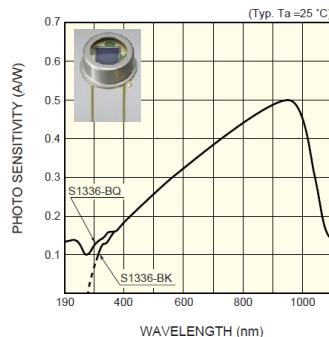
En el interior de la celda de gases, se encuentran los componentes ópticos del sensor. Normalmente un LED y un PD de Silicio entre los que se intercala un deflector de tal forma que al emitir no le llegue ninguna señal al detector. En el momento que penetran en la celda de gases las substancias dispersantes, se produce la dispersión de la radiación del LED en todas direcciones, y parte de la luz llega al PD y es detectada la señal (Figura 8. 12).

Normalmente, para evitar falsos positivos se suele definir un determinado umbral de señal que, tras ser superarlo, el sensor confirma la detección de la substancia dispersarse y por ejemplo emite una señal sonora.

En el dispositivo de partida seleccionado se utilizó un emisor LED de GaAs con máximo de emisión en el infrarrojo a 960nm (Figura 8. 13), junto a un PD de Silicio (Figura 8. 14); ya que tal como se ha comentado, se suelen usar muy frecuentemente por ser componentes de bajo coste.



**Figura 8. 13.** Espectro de emisividad LED 960nm. Obtenido experimentalmente (LED ELD-960-545 from Roithner LáserTechnik)



**Figura 8. 14.** Espectro de respuesta de un detector típico de PD Si (Si PD S1336 from Hamamatsu)

Los primeros ensayos fueron dirigidos a comprobar si el sensor comercial era capaz de generar algún tipo de respuesta frente a los volátiles generados del aceite; emitiendo señal al degradarse el aceite en torno a 260°C. Si se compara esta temperatura de detección, con el PHV (220°C), se nota cómo el sensor tiene un elevado retardo. Probablemente sea debido a que se requiere una elevada cantidad de humo para penetrar el sensor y llenar la celda de gases. Además, el sensor debe de detectar el humo un número de veces para evitar falsos positivos (se observó a través de señales luminosas), lo cual explicaría la respuesta tan tardía.

Tras haber demostrado que el sensor de dispersión comercial permitía la detección de los volátiles del aceite, el siguiente punto fue su optimización:

- Registrar la señal del sensor a un ordenador para así poder realizar diversas optimizaciones y evaluar la señal obtenida.

- Mejorar la sensibilidad del sensor para reducir la temperatura a la cual se detectaban los VOCs del aceite.

### 8.3.3. Adecuación del dispositivo para la adquisición de la señal

Como se ha dicho, el sensor comercial del que se ha partido posee una electrónica muy básica que simplemente genera un sonido de alerta cuando la señal que le llega supera un determinado umbral. Fue necesario sustituir esta electrónica por otra que permitiera tanto obtener datos numéricos reales de la señal del detector, como poder actuar sobre la intensidad de la fuente de radiación.

En la Figura 8. 15 se muestra el dispositivo tras las modificaciones realizadas sobre su electrónica. A grandes rasgos, el sensor consta de una electrónica base (A), una tarjeta de adquisición de datos (B), una celda de gas (C) con los componentes ópticos en su interior, una celda externa que aglutina todos componentes (D), y finalmente un software para la comunicación sensor-ordenador (E).

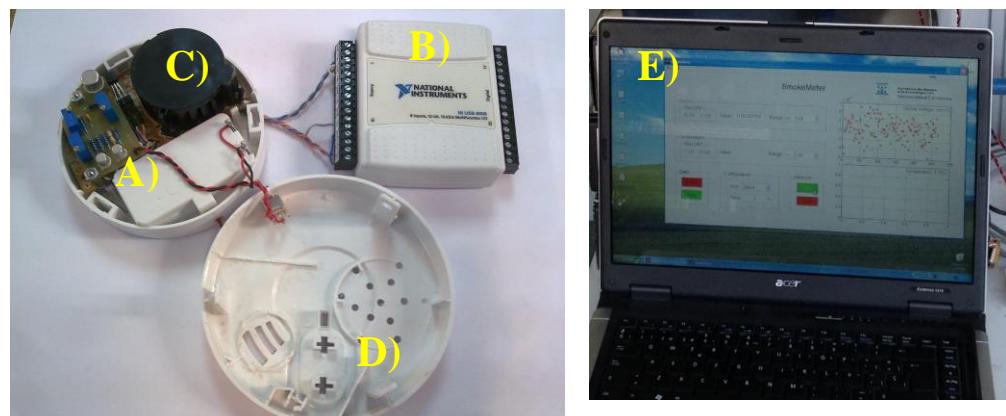
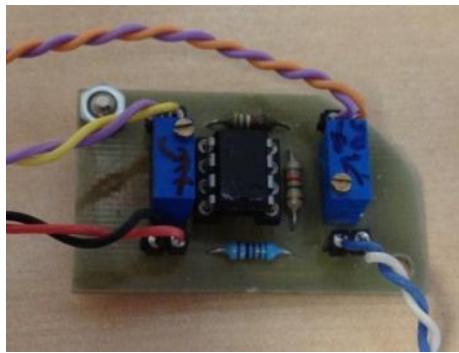


Figura 8. 15. Sensor de dispersión y ordenador con el software

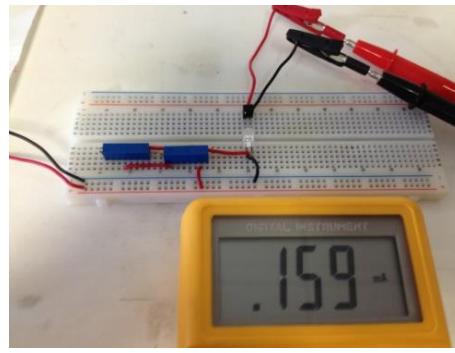
### A) Electrónica base

Se incluyó un nuevo tipo de electrónica, diseñada por el Servicio de Instrumentación Científica (SICE), en la cual se pueden distinguir los siguientes elementos:

- Un amplificador operacional con un potenciómetro para regular la ganancia de la señal de salida (Figura 8. 16). Gracias a éste era posible amplificar la señal del sensor y aumentar su sensibilidad; o bien evitar la saturación de la señal.



**Figura 8. 16.** Electrónica para modificar la ganancia del sensor (sensibilidad del detector)



**Figura 8. 17.** Placa de pruebas para regular la emisividad de los ILED (sensibilidad del emisor)

- Se incluyó un sensor de temperatura NTC para poder registrar la temperatura de los gases. Esto permitía aplicar, llegado el caso, algún tipo de corrección de la señal para compensar la deriva térmica que pudieran sufrir los componentes ópticos.

- Se incluyó externamente una placa de pruebas (Figura 8. 17) para poder regular la emisividad de los LEDs ( $I_0$ ), mediante el uso de diversas resistencias y ajustando la intensidad de corriente ( $i_0$ ) a través del multímetro. Debido a la gran casuística de LEDs disponibles, se requería disponer de un sistema versátil que permitiera regular la  $I_0$  de todos los tipos de LEDs (la cual depende de sus características electrónicas).

*B) Tarjeta de adquisición de datos*

Se incluyó una tarjeta de adquisición de datos National Instruments para poder conectar el sensor al software a través de una conexión DB9. De esta forma se lograba registrar la señal del sensor a un ordenador.

*C) Componentes ópticos*

Se sustituyeron los componentes ópticos originales, por otros nuevos. En la Tabla 8.1. se muestran los ensayados:

**Tabla 8.1.** Componentes ópticos seleccionados para trabajar  
(Roithner LáserTechnik GmbH)

LEDs		PDs	
Longitud onda	Referencia	Tipo	Referencia
400nm	VL400-5-15	Si	SPD400-0F
505nm	B5-433-B505	Si	SPD64-04
605nm	O5CA5111P		
700nm	LED700-02AU		
850nm	I3NA5111A		
940nm	I5LA5113A		
960nm	ELD-960-545		

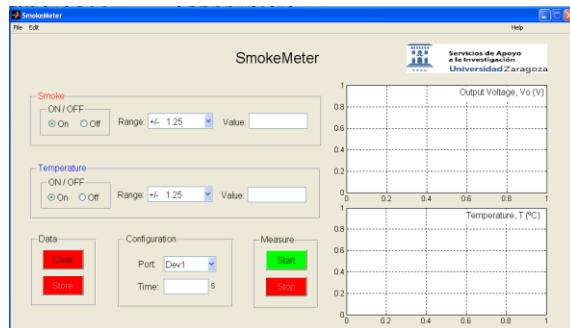
*D) Celda de gas*

En cuanto a la celda de gas, se mantuvo la original por su buena idoneidad. No obstante, hubo que realizar pequeñas modificaciones con el fin de adaptarla a los componentes ópticos adquiridos.

Se sabe por la teoría de dispersión Mie, así como por estudios reportados [14], cómo el ángulo de desfase entre el detector y el emisor, es un parámetro crítico. No obstante, se decidió mantener la disposición original ya que probablemente sea un parámetro optimizado. En el caso de que fuera necesario, se evaluará en futuros estudios cómo afecta este parámetro sobre la señal de dispersión.

### E) Software de adquisición de datos

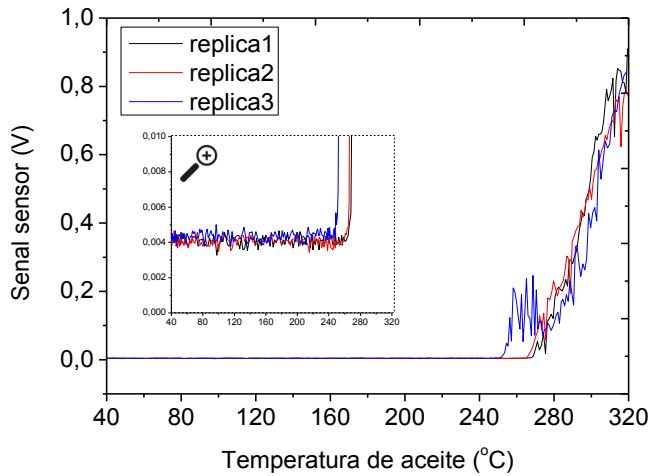
Para poder transferir la señal obtenida a un ordenador, se utilizó un software diseñado para tal efecto por SICE (Figura 8. 18).



**Figura 8. 18.** Interfaz diseñado para comunicar el sensor con el ordenador

Con el sensor ya rediseñado por completo se procedió a evaluar la señal obtenida durante el calentamiento de los aceites.

Para ello, se utilizó el prototipo de cocina con las condiciones ya optimizadas en el Apartado 5.3.2, al cual se acopló el sensor a la salida de la chimenea. Al generarse los volátiles durante la degradación del aceite, estos eran llevados hasta el sensor gracias al diseño en forma de chimenea, produciéndose el llenado de la celda de gases y la detección de dispersión. La Figura 8. 19 muestra la señal del sensor que se obtuvo durante la degradación del aceite para diferentes réplicas.



**Figura 8. 19.** Comparativa de registros sensor de dispersión para 10ml de aceite de girasol alto oleico. 960nm,  $i_0=5$ mA,  $G=1$

Se puede observar cómo, en las condiciones ópticas originales que presenta el sensor, se detecta la señal a  $\sim 250$ - $270$ °C, aumentando progresivamente con la temperatura del aceite. Es claro que, en estas condiciones el sensor podría prevenir el punto de auto-ignición del aceite, pero no detectar el PHV (220°C), y menos aún anticiparlo; no obstante, este primer experimento fue un éxito como prueba de concepto.

Con el fin de lograr un parámetro de detección no subjetivo, se definió el PHF como el momento en el cual los compuestos provenientes del aceite muestran una señal (detectada exclusivamente a través de un fenómeno físico), igual a 10 veces la desviación estándar (s) respecto de la señal del blanco. En la Tabla 8. 2 se muestran los valores calculados. En cuanto a la reproducibilidad de las señales, se obtuvo una DER en torno al 5,7%, calculada a partir de las áreas.

**Tabla 8. 2.** Comparativa de reproducibilidad entre réplicas

Muestra	Punto de Humo Físico (PHF) (°C)	Área
Réplica 1	269	22,191
Réplica 2	265	21,129
Réplica 3	255	19,796
DER	2,74%	<b>5,70%</b>

Se continuó realizando sucesivas mejoras con el objetivo de aumentar la sensibilidad del sensor y de esta forma poder anticiparse a la detección del PHV.

#### **8.3.4. Estudios de optimización del dispositivo para la mejora de la detección del PHF**

##### *A) Modelo de respuesta del sensor*

El sensor debe transformar la señal de dispersión recibida a un determinado ángulo ( $I_\theta$ ) en una señal analítica (S); la relación entre ambas dependerá del factor de respuesta del detector ( $D_\lambda$ ), que es función de la longitud de onda, y de los componentes electrónicos posteriores que lleva el sensor a través de un factor de conversión genérico ( $A'$ ).

$$S = D_\lambda A' I_\theta \quad (8.12)$$

Como se ha indicado en la sección 8.1, cuando la concentración de partículas no es alta (situación en la que se encuentra el sensor ya que se pretende detectar el PHF) la  $I_\theta$  se puede expresar a través de la ecuación (8.10)

$$I_\theta = \frac{3I_0 \sigma_{sca} N (1 + \cos^2 \theta)}{32\pi r^2} \quad (8.13)$$

donde, en el caso simple,  $Q_{sca}$  vendrá dado por la ecuación (8.7) si se cumple el modelo Rayleigh, por la (8.8) para valores de “x” mayores y por (8.9) para valores de “x” muy grandes. Por tanto:

$$S = D_\lambda A I_0 \sigma_{sca} N \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

donde A incluye el valor de  $A'$  y las constantes numéricas. El valor de  $I_0$  no se conoce. Lo que se hace es dar una cierta intensidad de corriente ( $i_0$ ) al LED a partir de la cual se obtendrá intensidad de luz; ambos parámetros están relacionados de forma lineal para un rango de valores de  $i$ ; la relación entre ellas vendría dado por:

$$I_0 = Bi_0$$

donde B es la eficiencia. Por tanto:

$$S = D_\lambda AB \frac{i_0 \sigma_{sca} N (1 + \cos^2 \theta)}{r^2} \quad (8.14)$$

Una vez elegido el diseño de la celda, los valores de  $r$  y  $\theta$  quedan fijados. En cuanto al detector, se localizaron dos tipos distintos, cuyas curvas de respuesta eran muy similares, eligiéndose finalmente al que mayor factor de respuesta presentaba. Nótese que en ese detector la respuesta varía de forma casi lineal con la longitud de onda del fotón que incide (Figura 8.14).

En definitiva, para el sensor que se ha diseñado se cumple:

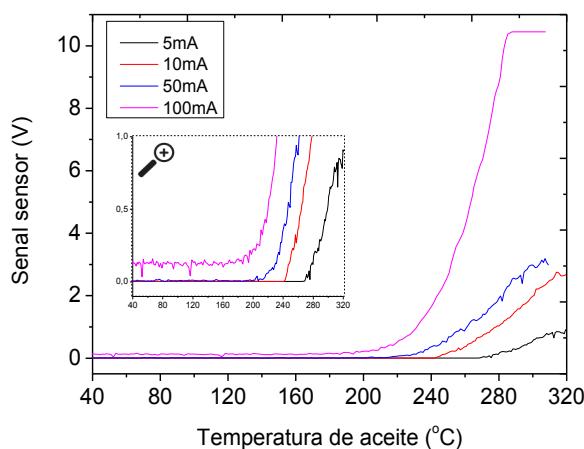
$$S = KD_\lambda Bi_0 N \sigma_{sca} \quad (8.15)$$

Donde  $K$  agrupa todos los parámetros constantes. Dentro de esta ecuación hay dos parámetros que afectan a la capacidad del sensor de detectar el PHF, que son la  $I_0$  y la  $\lambda$  de trabajo.

### B) Optimización de la emisividad ( $I_0$ ) del LED

Para evaluar la mejora de la señal a través de la intensidad del LED, se hicieron sucesivos experimentos con aceite a diferentes intensidades de emisión. Para ello se utilizó un LED de 960nm y se modificó su emisividad a través de la placa de pruebas, seleccionando determinadas intensidades de corriente ( $i_0$ ): 5, 10, 50 y 100mA.

En la Figura 8. 20 se pueden observar los registros que se obtuvieron para las distintas intensidades de los LEDs. Se puede apreciar cómo mediante la modificación de  $i_0$  es posible aumentar la sensibilidad de la señal de una forma muy significativa.



**Figura 8. 20.** Comparativa de registros del sensor para 10ml de aceite de girasol. 960nm,  $i_0=5, 10, 50$  y  $100\text{mA}$ .  $G=2$

En la Tabla 8. 3 se muestran las temperaturas a las cuales se obtuvo la primera señal de dispersión, es decir, el PHF.

**Tabla 8. 3.** Comparativa de PHF para diferentes  $i_0$

<b><math>i_0</math> LED 960nm</b>	<b>PHF (°C)</b>
5mA	267
10mA	241
50mA	219
100mA	214

\* valores con la correspondiente DER del método

La aplicación de los modelos de dispersión permite evaluar si los resultados se ajustan a lo esperado. El proceso de la formación de humo del aceite, independientemente de si se trata de una volatilización pura o de una volatilización con descomposición, se puede representar mediante una constante de equilibrio clásica:

$$K_{vol} = N/N_l$$

Como la  $K_{vol}$  seguirá la ecuación de Arrenhius (Ea=energía de activación y A=factor pre-exponencial)

$$A e^{\frac{-E_a}{k_B T}} = \frac{N}{N_l} \quad (8.16)$$

al sustituir en 8.14 quedará:

$$S = K D_\lambda B i_0 N_l A e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \sigma_{sca}$$

y despejando:

$$i_0 = \frac{S}{K B D_\lambda N_l A \sigma_{sca}} e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (8.17)$$

En esta expresión es claro de B, K, D, Q<sub>SCA</sub> y A son independientes de I<sub>0</sub> y de T. A la temperatura de PHF el valor de N<sub>l</sub> se refiere a la cantidad de aceite que está sin volatilizar en el punto de humo; es claro que el punto de humo se detecta antes usando 100 mA que 10 mA pero en ambos casos se puede asumir que la cantidad de aceite que queda sin volatilizar es prácticamente la inicial. Finalmente, dado que el PHF se define como el momento en el que se empieza a ver la señal, lógicamente S es el mismo en todos los casos. Por tanto, si se agrupan bajo la constante P todos los valores que son independientes de I<sub>0</sub> se obtiene:

$$i_0 = P e^{\frac{E_a T_{PHF}}{k_B}}$$

Al tomar logaritmos en esta expresión:

$$\ln(i_0) = \ln P + \left(\frac{E_a}{k_B}\right) \frac{1}{T_{PHF}} \quad (8.18)$$

Si se ajustan los resultados dados en la tabla 8.3 a esta ecuación se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln(i_0) = 14631 \frac{1}{T_{PHF}} - 25,72 \quad r=0,991 \quad (8.19)$$

donde la temperatura se ha cambiado a grados Kelvin. A partir del valor de la pendiente se puede obtener la E<sub>a</sub> para el proceso de volatilización/descomposición del aceite obteniéndose un valor de 121 kJ/mol, que está dentro de los valores descritos en la bibliografía por otros autores [15, 16].

A partir de los resultados obtenidos, se puede apreciar cómo trabajando a 50 (o a 100mA), se obtiene un PHF a temperaturas muy próximas, o incluso ligeramente inferiores PHV (220°C).

Por lo tanto, gracias a este experimento fue posible demostrar cómo era factible la mejora de la sensibilidad del sensor, logrando anticiparse al PHV mediante el PHF, consiguiendo de esta forma uno de los objetivos planteados en esta Tesis.

### *C) Estudio del uso de un Láser*

Los resultados anteriores indican que la sensibilidad de la medida del PHF debería aumentar indefinidamente al ir incrementando la emisividad. Para ver hasta qué punto se puede llegar, se quiso forzar este parámetro al máximo y evaluar qué ocurriría si se utilizaba una fuente de emisión mucho más intensa; como por ejemplo mediante la substitución del LED por un dispositivo láser.

Para ello hubo que realizar una serie de modificaciones del sensor (Figura 8. 21).

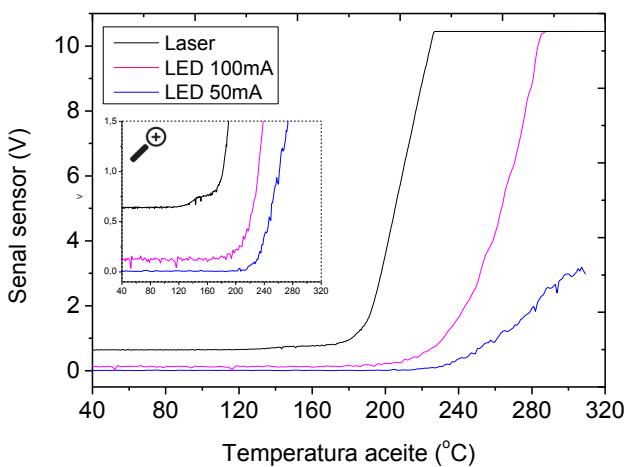


**Figura 8. 21.** Sensor de dispersión láser acoplado al protipo de cocina A) Láser, B) Celda de gases, C) Carcasa externa

- Se utilizó un láser (A) de 980nm y 200mW de potencia (RLDH980-200-3 de Roithner LáserTechnik GmbH ).

- Se substituyó la carcasa externa del sensor por una hecha a medida de metacrilato (C). Gracias a ésta, fue posible incorporar el láser en la celda sensora (B) y lograr una cavidad idónea para que se produjera su llenado con los volátiles generados por el aceite.

En la Figura 8. 22 se muestra el registro que se obtuvo con el láser, en comparación con los mostrados anteriormente con los LEDs. Se puede apreciar cómo la señal obtenida es notablemente mejor con el láser, obteniendo señales mucho mayores y logrando detectar los volátiles a temperaturas inferiores.



**Figura 8. 22.** Comparativa de registros del sensor de dispersión para 10mL de aceite de girasol alto oléico. A) Láser 980nm 200mW, B) LED 960nm a 100mA, C) LED 960nm a 50mA. G=2

En la Tabla 8. 4 se muestran los PHF que se obtuvieron. Se puede observar cómo mediante láser, es posible reducir el PHF hasta los 198°C, una temperatura inferior al PHV (220°C). Si el valor para PHF se sustituye en (8.19) se obtiene que el uso de este laser equivale al de un LED con un  $I_0$  de aproximadamente 200 mA, lo que explica su gran eficacia.

**Tabla 8. 4.** Comparativa de PHF para diferentes tipos de emisores

Dispositivo de emisión	PHF (°C)
LED 960nm, io:50mA	219
LED 960nm, io:100mA	214
Láser 980nm, 200mW	198

\* valores con la correspondiente DER del método

Durante estos experimentos se observó cómo mediante un dispositivo láser se obtenía una señal inicial también superior (lo cual penaliza al calcular el PHF y hace que se detecte a temperaturas mayores que las debiera). Probablemente sea debido a que el diseño de la cámara (con los diferentes deflectores que tiene) no es capaz de bloquear por completo la dispersión producida por el propio haz láser.

En cualquier caso, gracias a estos estudios se demostró cómo mediante el uso de un láser era posible mejorar la sensibilidad del sensor de forma notable, llegando a una temperatura de detección muy inferior a las obtenidas mediante LEDs. No obstante, la diferencia de precio entre un láser de diodo (el laser usado, en torno a 150 €) y un LED (menos de 1 €) es enorme, por lo que sólo resultaría apropiado su uso en electrodomésticos de una gama alta, en los que se busque un control exhaustivo de la aparición de humos.

#### *D) Optimización longitud de onda*

Tras haber evaluado el efecto de la intensidad del emisor sobre la señal del sensor, se procedió a estudiar la contribución de la  $\lambda$ . Como se ha indicado en la sección anterior, este es uno de los aspectos más complicados en el desarrollo del sensor ya que el efecto que tiene la longitud de onda en la señal depende mucho de cuál es el tamaño de partícula de los humos que se generan en el PHF. De hecho, la Figura 8. 7 muestra que dependiendo del tamaño de partícula, el uso de un LED de longitud de onda mayor puede ser positivo o negativo desde el punto de vista de la sensibilidad.

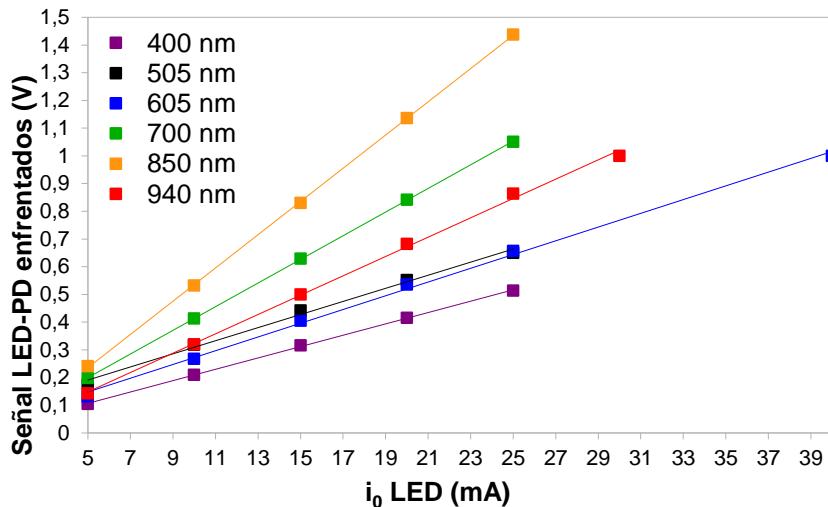
Con el fin de evaluar la contribución de la  $\lambda$ , se obtuvo la señal del sensor con diferentes LEDs. No obstante, previamente a ello hubo que realizar un proceso de calibración y normalización de los componentes ópticos, que consistió en descontar la contribución de las diferentes eficiencias (B) de los LEDs, así como el diferente factor de respuesta ( $D_\lambda$ ) del detector del PD Si (en función de la  $\lambda$ ). Es decir, si se considera la ecuación (8.14):

$$S = D_\lambda AB \frac{i_0 \sigma_{sca} N (1 + \cos^2 \theta)}{r^2}$$

Se trata de trabajar en unas condiciones en las que los valores de  $D_\lambda B_i$  de los diferentes LEDs que se utilicen sean iguales; de esta manera se hace a la señal independiente de la respuesta del detector y de la intensidad de la fuente de luz (de la diferente divergencia del haz, si la hubiera), y solo se pone de manifiesto la influencia de la longitud de onda en función de  $Q_{sca}$ .

Para llevar a cabo esta normalización de los LED-PD, fue necesario realizar los siguientes pasos:

- Se modificó la celda de gas para cambiar la disposición del emisor-detector (Figura 7.30). Se colocaron enfrentados con el fin de registrar la señal del PD para diferentes  $i_0$  de los LEDs, y de esta forma poder realizar las calibraciones oportunas (trabajando de modo que se pudiera medir intensidades transmitidas).
- Una vez dispuesto el LED y PD de esta forma, se realizó una calibración de la respuesta del PD, frente a diferentes  $i_0$  de los LEDs. Con el fin de incluir la posible variabilidad de este sistema, se realizaron 3 medidas en días diferentes, y montando el sistema desde el principio (intercambiando los LED y PD). En la Figura 8. 23 se muestran las calibraciones realizadas.



**Figura 8.23.** Respuesta del PD para diferentes LEDs e intensidades de corriente

- A través de las calibraciones es posible calcular  $D_\lambda$  tal como describe la ecuación (8.12), obteniéndose los siguientes valores:

**Tabla 8.5.** Cálculo de  $D_\lambda$  a partir de la calibración LED-PD

LED (nm)	Ecuación ajuste lineal	$D_\lambda$
940	$y = 3,61E-02x - 4,05E-02$ $R^2 = 1,00E+00$	3,61E-02
850	$y = 6,00E-02x - 6,42E-02$ $R^2 = 1,00E+00$	6,00E-02
700	$y = 4,27E-02x - 1,37E-02$ $R^2 = 1,00E+00$	4,27E-02
605	$y = 2,64E-02x + 3,58E-03$ $R^2 = 9,99E-01$	2,64E-02
505	$y = 2,36E-02x + 7,27E-02$ $R^2 = 9,95E-01$	2,36E-02
400	$y = 2,05E-02x + 4,46E-03$ $R^2 = 1,00E+00$	2,05E-02

De estos cálculos se desprende que el detector presenta un mayor factor de respuesta ( $D_\lambda$ ) conforme aumenta la  $\lambda$  (tal como mostraba la Figura 8.14), alcanzando su máximo a 850nm y disminuyendo para 940nm.

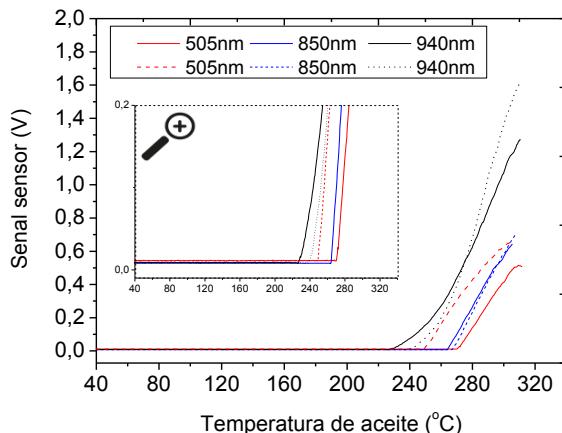
- Se interpoló en las curvas para seleccionar aquellas  $i_0$  que aportaran el mismo nivel de señal, es decir, el mismo valor de  $D_\lambda B i_0$ . Debido a que con algunos LEDs no era posible alcanzar determinados niveles de señal, se seleccionaron 2 tipos de calibraciones; una calibración para en la cual se alcanzara un nivel de señal con el sensor de 0,5V, y otro para 1V (Tabla 8.6).

**Tabla 8. 6.**  $i_0$  de los LEDs interpoladas al normalizar la señal

LED (nm)	$i_0$ (mA) para 0,5V de señal	$i_0$ (mA) para 1V de señal
400	24,5	-
505	18	-
605	19	40
700	12	25
850	9,5	18
940	15	30

Por lo tanto, seleccionando las  $i_0$  interpoladas, en teoría se lograría mantener  $D_\lambda B_{i0}$  constante, y de esta forma evaluar únicamente el efecto de la  $\lambda$  sobre la  $Q_{sca}$ .

Tras haber realizado la normalización, se realizaron dos ensayos con aceite con el fin de comparar la señal del sensor para tres longitudes de onda, y dos réplicas para cada una de ellas (Figura 8. 24).



**Figura 8. 24.** Comparativa de registros del sensor para 30ml de aceite girasol alto oleico. 2 réplicas. LED 505nm a 18mA; 805nm a 9,5mA; 940nm a 15mA. G=1

A la vista de los resultados, da la impresión de que al disminuir  $x$  (aumentar  $\lambda$ ), la señal aumenta, lo cual concuerda con un comportamiento tipo Mie. No obstante, al realizar la segunda réplica, se observa cómo para 505nm

aparece un comportamiento anómalo; lo cual hizo necesario llevar a cabo estudios adicionales, así como un rediseño del sensor.

## **8.4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR EN CONDICIONES DE TRABAJO REALES**

### **8.4.1. Condiciones de diseño**

El trabajo desarrollado anteriormente ha permitido hacer un primer diseño de sensor, estudiar sus componentes, observar sus respuestas y conocer sus debilidades de cara a una aplicación real.

Como se ha visto anteriormente, el modelo de Mie establece que la señal de dispersión ofrecida por una nube de partículas depende del tamaño de las mismas y de la longitud de onda de la radiación que se use. De la Figura 8. 7 se desprende que la  $\lambda$  de medida a usar dependerá del tamaño de partícula, cuyo valor y progresión se desconocen.

Por este motivo se pensó que podría ser más eficaz y fiable desarrollar un sistema multisensor que permitiera la medida de la dispersión a diferentes longitudes de onda de forma simultánea. A partir de éste sistema, se obtendría el PHF considerando los resultados de las diferentes medidas. Este sistema multisensor permitiría, alternativamente, medir la señal a la misma longitud de onda pero usando diferentes valores de intensidad de fuente de luz.

El sistema multisensor (con 4 sensores independientes de forma simultánea) también permitirá corregir el problema de la posible variabilidad en la concentración de los gases, parámetro crítico durante la optimización del sensor.

Para darle una mayor validez, todo el trabajo se realizará en condiciones de trabajo más reales que las mostradas con el sensor anterior, para lo cual se

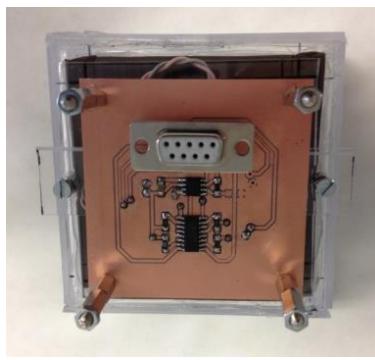
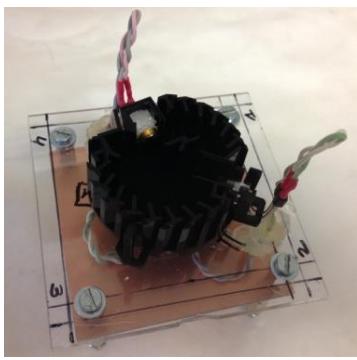
usará la Sala de Pirólisis (presentada en el Capítulo 7) para trabajar en las condiciones de una cocina real.

A continuación, se describen las diversas mejoras que fueron realizadas sobre el diseño original, para desarrollar el nuevo dispositivo:

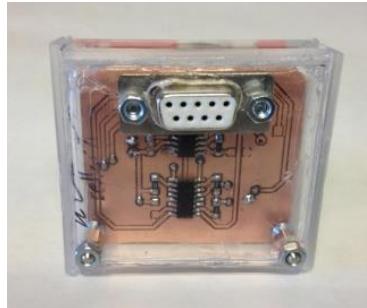
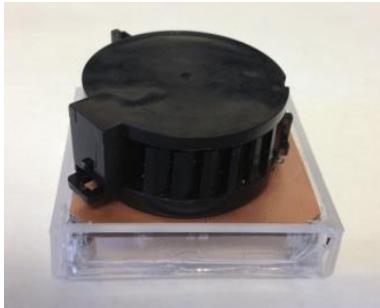
#### **8.4.2. Descripción del nuevo sensor**

##### *A) Electrónica impresa*

La electrónica del sensor fue substituida por una nueva, en concreto, por una del tipo electrónica impresa con el fin de reducir el tamaño del sensor. Se diseñó dos tipos de sensores, uno denominando “versátil” (Figura 8. 25) y otro “compacto” (Figura 8. 26).



**Figura 8. 25.** Sensor de dispersión “versátil”. Vista (A) superior e (B) inferior



**Figura 8. 26.** Sensor de dispersión “compacto”. Vista (A) superior e (B) inferior

Se denominó “versátil” porque permitía intercambiar los componentes ópticos, al no encontrarse soldados a la placa impresa, pudiendo de esta forma optimizar diversos parámetros.

Por otro lado, los componentes del sensor “compacto” se encontraban soldados a la placa impresa. Una vez se finalicen las optimizaciones del sensor, este formato sería el óptimo para su posible implementación en un electrodoméstico.

#### *B) Carcasa del sensor*

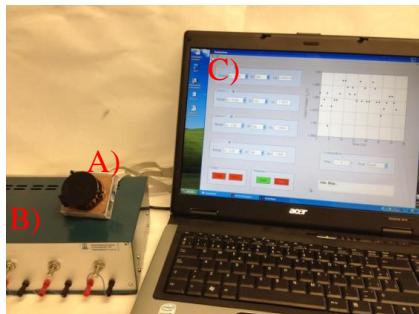
Se incorporó una celda a medida hecha de metacrilato para aportarle integridad al sensor, facilitar su manipulación, favorecer el llenado de la celda de gas y trabajar de una forma reproducible.



**Figura 8. 27.** Vista de la celda externa de metacrilato

#### *C) Módulo de adquisición de datos*

Se diseñó un módulo de adquisición de datos que permite la comunicación del sensor con el software a través de una conexión DB9 (Figura 8. 28 a Figura 8. 31). Este módulo permite trabajar con hasta 4 sensores de forma simultánea, ya que la tarjeta de adquisición está limitada a un máximo de 12 canales (4 sensores x 3 niveles de ganancia). Este módulo va conectado al ordenador a través de un cable USB.



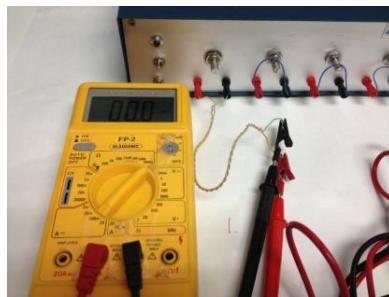
**Figura 8. 28.** Visión global del (A) sensor de dispersión, (B) módulo de adquisición de datos y (C) software



**Figura 8. 29.** Ejemplo del sensor de dispersión conectado al módulo a través de la conexión DB9



**Figura 8. 30.** Módulo de adquisición



**Figura 8. 31.** Modulación de la ILED

Además de la adquisición de datos, dicho módulo sirve para alimentar los LEDs del sensor y modular la  $i_0$  a través del multímetro. Para ello, se incluyó una resistencia fija de  $120\Omega$  como medida de seguridad para evitar picos de intensidad de corriente que pudieran deteriorar los LEDs; y otra resistencia variable de  $5k\Omega$  para poder ajustar la  $i_0$  y por tanto la emisividad ( $I_0$ ).

#### *D) Multisensor de 4 celdas simultáneas*

Se diseñó un multisensor modular en el cual era posible incluir hasta 4 sensores individuales.



**Figura 8. 32.** Vista superior del multisensor



**Figura 8. 33.** Vista trasera del multisensor

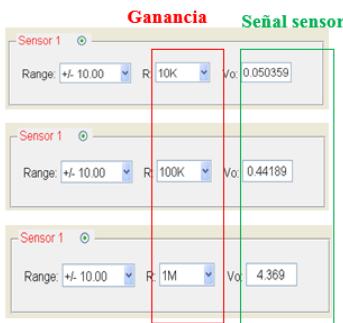
Se planteó la posibilidad de diseñar una única placa impresa en la cual se incluyeran los 4 sensores, no obstante, se decidió mejor hacerlos individuales con el fin de:

- Ganar versatilidad. Se pueden usar combinados, o por separado (por ejemplo, para muestrear distintas zonas).
- Facilitar su reparación, substituyendo únicamente aquellos deteriorados.

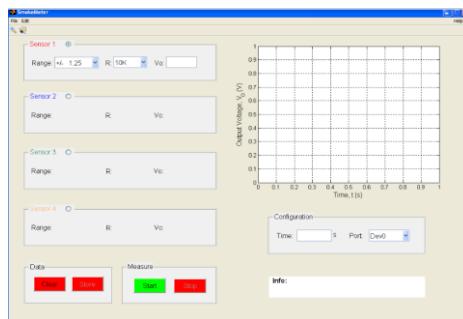
#### *E) Etapa de ganancia digital*

Se substituyeron los potenciómetros convencionales, por un amplificador operacional ADG711BRZ de la casa Analog Devices que permite trabajar con hasta 4 factores de ganancia digital de 10K, 100K, 1M, 10M (ver Figura 8. 34). Esto permite que pueda ser modificada la ganancia vía software, lo cual mejora notablemente la reproducibilidad entre diferentes ensayos.

No obstante, este tipo de electrónica impresa tiene la limitación de trabajar como máximo a 5V (en lugar de 10V como con el anterior sensor), lo cual habrá que tenerlo en cuenta para evitar la saturación de la señal.



**Figura 8. 34.** Ejemplo de la señal obtenida para 3 tipos de ganancias



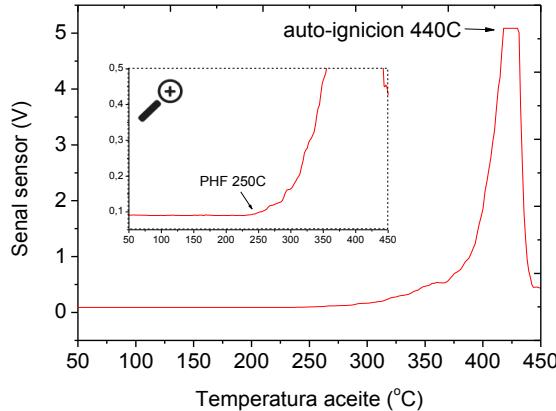
**Figura 8. 35.** Software para el multisensor

#### F) Software

Se diseñó un software específico para la visualización y adquisición de señal simultánea de los 4 sensores (Figura 8. 35).

#### 8.4.3. Ensayos en la Sala de Pirólisis

Tras haber diseñado el dispositivo para trabajar con varios sensores simultáneamente, se procedió a ensayarlo en la Sala de Pirólisis. En la Figura 8. 36 se muestra la señal obtenida conforme se degrada el aceite.



**Figura 8. 36.** Registro del multisensor en la sala de Pirólisis, 30ml de aceite de girasol alto oleico. 960nm,  $i_0=30\text{mA}$ ,  $G=10\text{M}$

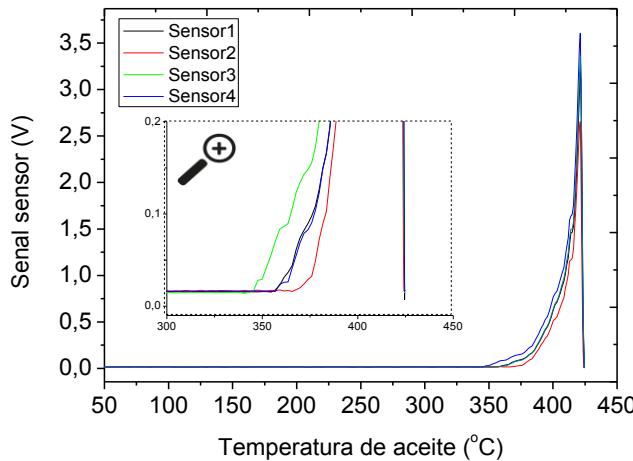
Se puede apreciar cómo se comienza a registrar la señal en torno a 250°C, produciéndose un aumento exponencial de la señal hasta el punto de auto-ignición en torno a 440°C.

Si se compara esta señal con las que se obtuvieron anteriormente trabajando con el prototipo de cocina (Figura 8. 20), se puede apreciar cómo a grandes rasgos (las condiciones no son exactamente las mismas), la detección del PHF en la Sala de Pirólisis se produce a una temperatura superior. Esto es debido a que con el prototipo de cocina se están conduciendo los gases generados hasta el sensor, favoreciéndose el llenado de la celda del sensor y realizando incluso una pequeña pre-concentración. Esto hace que se detecten los gases a temperaturas menores que en la situación real, en la cual los gases se encuentran dispersos y sin pre-concentrar.

Por lo tanto, gracias a este estudio se vio como era factible detectar la señal generada por el humo de los aceites en una situación real y de esta forma prevenir la auto-ignición del aceite, logrando uno de los objetivos planteados en esta Tesis doctoral.

El siguiente paso fue la optimización del dispositivo sensor, para aumentar su sensibilidad y lograr anticiparse al PHV.

Antes de empezar a optimizar el sistema, se quiso estudiar la reproducibilidad entre los diferentes sensores. En la Figura 8. 37 se pueden observar los registros que se obtuvieron simultáneamente durante la degradación del aceite para las 4 celdas sensoras.



**Figura 8. 37.** Registros del multisensor con 30ml de aceite de girasol alto oleico. 940nm,  $i_0 = 30\text{mA}$ ,  $G=10\text{M}$

Se puede apreciar cómo la señal obtenida es muy similar entre los sensores, logrando una DER de 2,8% para el PHF, y 20% en áreas (Tabla 8.7).

**Tabla 8. 7.** Comparativa de reproducibilidad entre los sensores individuales

Muestra	PHF (°C)	Área
Sensor1	358	33,820
Sensor2	370	24,865
Sensor2	360	41,397
Sensor4	345	35,929
DER	<b>2,86%</b>	<b>20,23%</b>

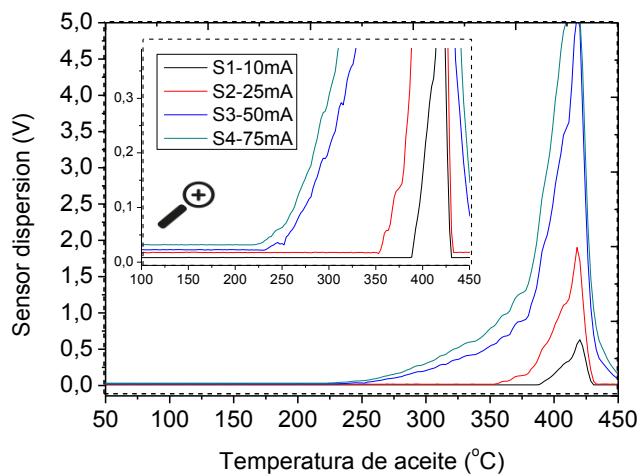
Tras haber comprobado que la reproducibilidad entre sensores era aceptable como para realizar sucesivas optimizaciones, se continuó estudiando el efecto de la intensidad LED sobre la señal del sensor.

#### 8.4.4. Estudios de optimización

##### A) Optimización emisividad LED

La mejora de la señal de dispersión (S) mediante la optimización de la intensidad de emisión ( $I_0$ ) fue ya demostrada y modelada anteriormente; no obstante, se quiso comprobar de nuevo con el nuevo multisensor con el fin de evitar las posibles contribuciones que pudieran existir por el hecho de realizar ensayos individuales.

En la Figura 8. 38 se muestran los registros obtenidos para 940nm y diferentes intensidades de corriente ( $i_0$ ): 10, 25, 50 y 75mA.



**Figura 8. 38.** Registros del multisensor con 30ml de aceite de girasol alto oleico. 940nm,  $i_0=10, 25, 50, 75$ mA.  $G=10$ M

Se puede apreciar cómo la señal del sensor mejora notablemente conforme la emisividad LED aumenta, lo cual confirma lo observado anteriormente con los sensores individuales.

En Tabla 8. 8 se muestra los PHF en función de la  $i_0$ . Se puede apreciar cómo es posible aproximarse al PHV al trabajar a 50 y 75mA, detectándolo a 233°C y 228°C respectivamente.

**Tabla 8. 8.** Comparativa de PHF para diferentes  $i_0$

<b><math>i_0</math> LED 940nm</b>	<b>PHF (°C)</b>
10mA	387
25mA	350
50mA	233
75mA	228

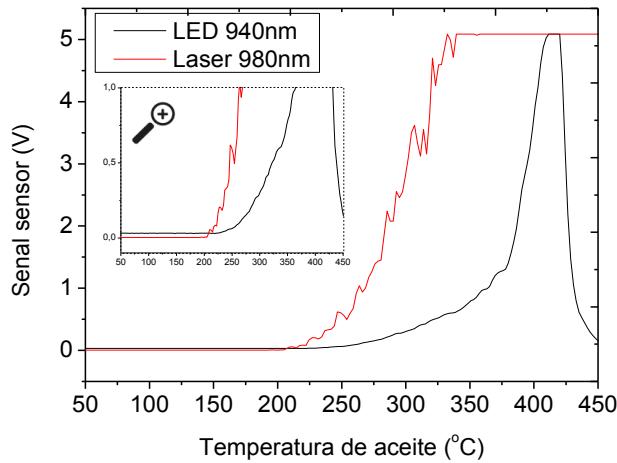
\* valores con la correspondiente DER del método

Por lo tanto, estos resultados demuestran cómo en condiciones reales de cocinado es posible detectar el PHF a través de un dispositivo sensor, y lograr anticiparse (o aproximarse mucho) al PHV.

Otro aspecto que cabe destacar de la Figura 8. 38, es la existencia de dos tipos de cinéticas (sobre todo trabajando a 50 y 75mA). Este fenómeno, podría deberse a que la  $Q_{sca}$  de la sustancia cambia como consecuencia de las posibles recombinaciones de las partículas y aumento de “x”; y/o la propia ebullición del TGC, la cual concuerda muy bien según la temperatura del ácido oleico (360°C).

De igual forma que se evaluó el uso de un dispositivo láser para mejorar la señal del sensor con el prototipo de cocina, se quiso estudiar la señal obtenida al trabajar en la Sala de Pirólisis en condiciones reales.

Tras realizar las modificaciones oportunas para incluir el láser, se obtuvo la señal del aceite de forma simultánea para el láser y un LED. En la Figura 8. 39 se muestra una comparativa de ambas señales.



**Figura 8.39.** Registros del multisensor con 30ml de aceite girasol alto oleico.  
A) Láser 980nm, 200mW. B) LED 940nm a 75mA. G=10M

Se aprecia como mediante el uso del láser se obtiene una mejora de la señal significativa, logrando reducir la temperatura a la cual se detectan los volátiles del aceite hasta los 205°C (dando lugar incluso a la saturación de la señal).

**Tabla 8.9.** Comparativa de PHF para diferentes tipos de emisores

Emisor	PHF (°C)
LED 940nm	228
Láser 980nm	205

\*valores con la correspondiente DER del método

Por concluir y a modo de resumen, se ha visto cómo es posible detectar el PHF a través de un sensor de dispersión, y substituir el PHV. Dicho sensor puede disponer de un LED, o un láser como emisor. Ambos sistemas son complementarios entre si y poseen determinadas ventajas, lo cual podría dar lugar a dos gamas de productos:

- LED
  - o Sería una solución de bajo coste.
  - o Posee la ventaja adicional de no requerir un etiquetado específico por la inclusión de un dispositivo láser (lo cual es desaconsejable de cara a su comercialización) (Figura 8. 40).



**Figura 8. 40.** Etiquetado requerido para dispositivos Láser

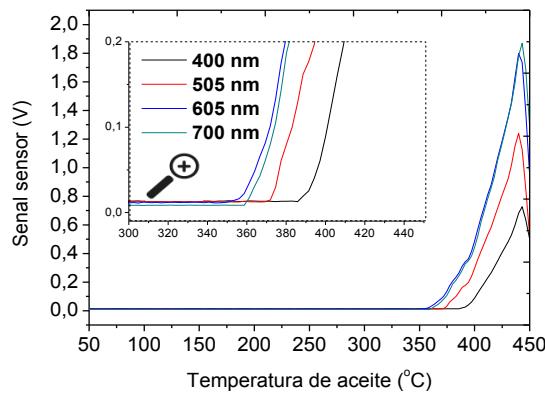
- Láser
  - o La sensibilidad del sensor es significativamente mayor.
  - o Permite realizar la detección de los volátiles a distancia (este tema se tratará en el punto 8.5).

#### *B) Optimización de la longitud de onda*

Tal como se ha visto anteriormente, otro parámetro a estudiar es la longitud de onda, de ahí que una vez diseñado el multisensor, se procedió a ver cómo afectaba a la señal del sensor.

Para ello, fue necesario realizar dos ensayos diferentes, así como distintas correcciones de señal (mostradas en la Tabla 8.6) debido al amplio rango de  $\lambda$  y LED utilizados:

- Ensayos a baja intensidad de intensidad LED (Figura 8. 41):



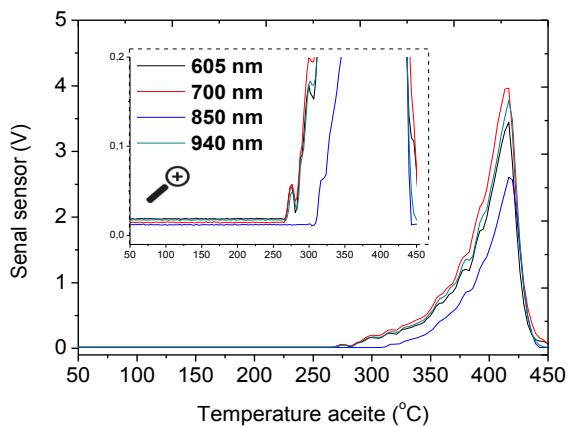
**Figura 8.41.** Comparativa del registro del multisensor con 30ml de aceite de girasol alto oleico. Corrección a 0,5V LED-PD. G=10M

**Tabla 8.10.** Comparativa de PHF para diferentes  $\lambda$

Emisor	PHF (°C)
400nm	386
505nm	372
605nm	355
700nm	360

\* valores con la correspondiente DER del método

- Ensayo a alta intensidad de intensidad LED (Figura 8.42):



**Figura 8.42.** Comparativa del registro del multisensor con 30ml de aceite de girasol alto oleico. Corrección a 1V LED-PD. G=10M

**Tabla 8. 11.** Comparativa de PHF para diferentes  $\lambda$ 

Emisor	PHF (°C)
605nm	312
700nm	270
850nm	270
940nm	270

\* valores con la correspondiente DER del método

Al estar detectando el PHF, podríamos asumir que el tamaño de partícula es pequeño y sigue el modelo Rayleigh. No obstante, se observa cómo no es así, ya que se debería de observar una mejora de la señal conforme la  $\lambda$  es menor (Figura 8.6); lo cual no se puede apreciar a partir de los ensayos experimentales.

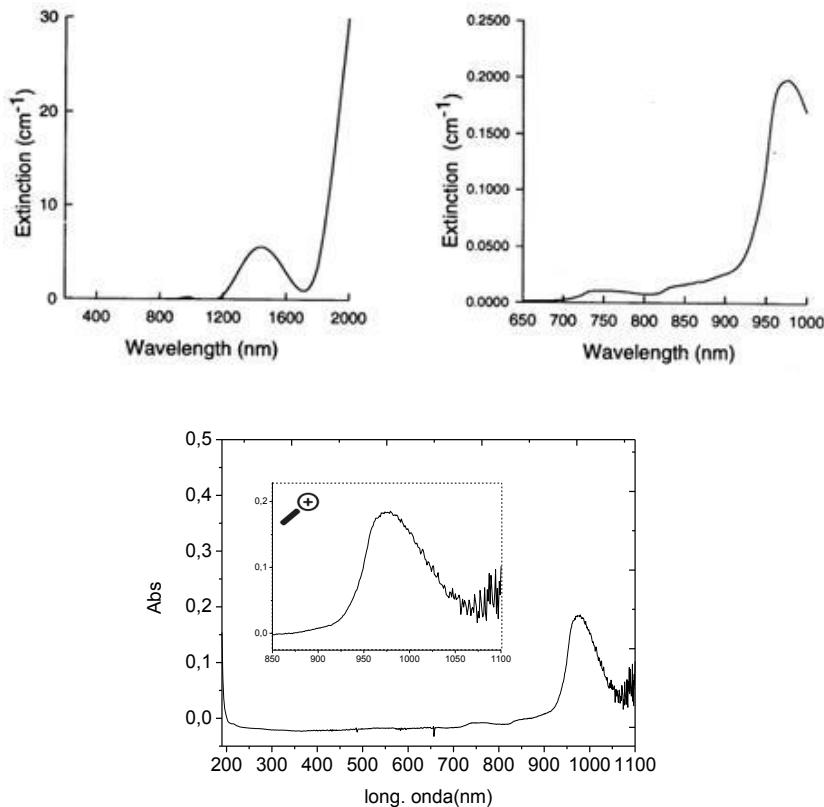
Por otro lado, no se observa una mejora al aumentar  $\lambda$ , sino más bien, un comportamiento errático. Esto podría explicarse de acuerdo al modelo Mie (Figura 8.7), ya que para un determinado tamaño de partícula “x”,  $Q_{sca}$  puede aumentar con la  $\lambda$ , pero también disminuir. Estos estudios, y el propio modelo Mie, ponen de manifiesto la necesidad de que la selección de la  $\lambda$  se haga a través de estudios experimentales.

#### 8.4.5. Futuros escenarios de aplicación: Efecto del agua

Los estudios realizados con el sensor se han dirigido hacia la optimización para detectar el PHF con la utilización directa de aceites. Sin embargo, hay otros posibles escenarios donde el sensor puede ser de gran utilidad, en particular aquellos que suponen la presencia de agua.

Es bien sabido que al agua presenta bandas de absorción molecular en la zona del IR próximo (NIR), en particular sobre la zona de funcionamiento del sensor de 940 nm. En las siguientes figuras se observa el espectro NIR del agua en esa zona. Como se observa, en la zona de 1400 nm, hay una banda de absorción con un valor de absorvidad molar razonablemente alto, mientras que

en la zona de 950 nm la sensibilidad es muchísimo más pequeña, aunque todavía apreciable.

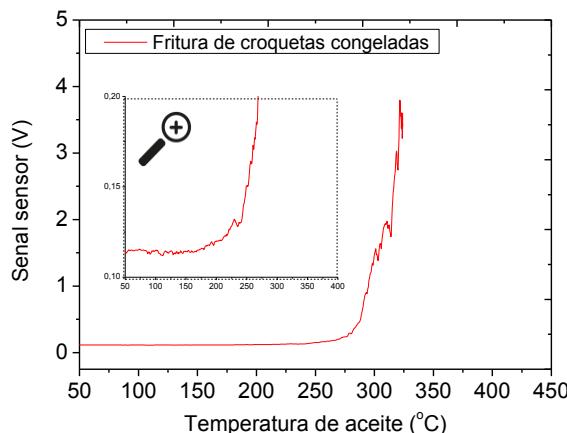


**Figura 8.43.** Espectros del agua en zona del IR próximo (NIR). Obtenidos A) y B) de la bibliografía [17] ; C) experimentalmente

Este hecho puede tener una doble lectura: 1) el agua puede actuar como una interferencia en la detección del PHF durante el proceso de cocción de un alimento con aceite o, 2) el sensor desarrollado para la medida de dispersión podría ser usado para la monitorización del agua, cuando se usen modalidades de cocción como escalfado, hervido e incluso en ollas a presión. En este apartado se hará una primera evaluación de estas posibilidades.

### A) Efecto del agua de alimentos

En la Figura 8. 44 se muestra una comparativa entre la señal producida por la degradación convencional del aceite, y la obtenida durante la fritura de unas croquetas congeladas. Se eligió este alimento porque la cantidad de agua que liberan los congelados durante la fritura es apreciable.



**Figura 8. 44.** Comparativa de los registros obtenidos para la fritura de croquetas congeladas. 940nm,  $i_0=30$ mA.  $G=10$ M

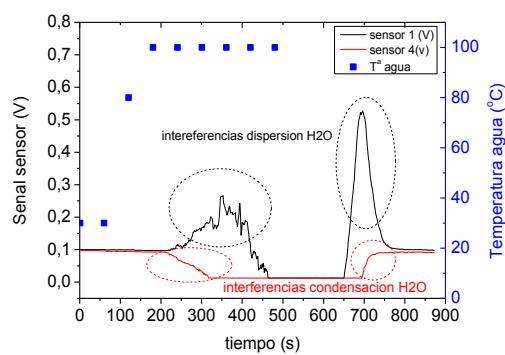
Se puede apreciar cómo en presencia de comida congelada, se obtienen mayores señales, y un menor PHF, que para la degradación del aceite (Figura 8.36). Esto podría ser atribuido a diversos fenómenos siendo los más probables que: A) la dispersión producida por el agua (aunque como se verá en el siguiente ensayo, la contribución es mínima sobre la señal total); B) la modificación del proceso de degradación del aceite a través de las rutas de descomposición mediante hidrólisis de los TGC; C) el propio proceso de fritura de alimentos, genera “humo” ya de por sí porque se están produciendo otros procesos químicos/físicos más complejos.

Sin embargo no se observa una disminución global de la intensidad de luz dispersada causada por la posible absorción de la luz por el agua, lo que indica que el contenido en agua no parece afectar al correcto funcionamiento del

sensor. No obstante, para asegurar esta conclusión, es necesario hacer ensayos con más tipos de alimentos.

### B) Cocinado con agua

Para ello se realizó una experiencia consistente en poner agua en un recipiente y llevarla hasta ebullición para evaluar así las señales producidas por el vapor de agua generado. En la Figura 8. 45 se muestran las señales que se obtuvieron para dos celdas sensoras (se realizó con 4 celdas con LEDs de 940nm, pero se ha simplificado para una descripción más clara).



**Figura 8. 45.** Registro del multisensor con agua en ebullición. 940nm,  $i_0 = 30\text{mA}$ ,  $G=10\text{M}$



**Figura 8. 46.** Condensación de agua sobre el multisensor

Se puede apreciar cómo tras comenzar la ebullición del agua a 180s, y tras un determinado tiempo para calentar el sistema y evitar la condensación de vapor de agua (Figura 8. 46), se observan señales con diferentes contribuciones:

- Existe un aumento de señal (registro en negro) producido por el vapor de agua generado y el efecto de dispersión que produce.
- A su vez, se produce también un decaimiento de la señal (registro en rojo). Este efecto, que se podría atribuir a la condensación de agua sobre los componentes ópticos (LED y PD), también podría ser debido a la absorción del vapor al encontrarse a elevada concentraciones.

A 500s se colocó una tapa sobre la cacerola para evaluar la evolución de la señal del sensor cuando desaparece el vapor de agua. Se puede apreciar como ambas señales se recuperan hasta los niveles iniciales.

### *C) Conclusiones y estudios futuros*

Es necesario realizar más pruebas para asegurar la naturaleza del efecto del agua sobre el sensor, pero en caso de confirmarse este comportamiento estaría indicando que el mismo dispositivo podría utilizarse para la detección del PHF, sin interferencia del agua, cuando se esté cocinando con aceite, y para monitorizar el nivel de vapor de agua cuando se esté cocinando con ella.

En el primer caso sería necesario desarrollar estrategias de trabajo complementarias, como definir un umbral de señal: la señal generada por el agua durante el proceso de cocción es relativamente baja comparada con la que produce el aceite hasta el punto de auto-ignición (~0,5 y 5V respectivamente). Lo cual podría solventarse mediante un umbral de señal, por ejemplo 1V, para así evitar el efecto del vapor de agua.

En el segundo caso, podría ser interesante evaluar el uso de este sensor como sistema de alerta e incluso como alternativo a los sensores convencionales que existen en las ollas a presión. Al disponer de una plataforma con cuatro sensores se podría combinar las respuestas a varias longitudes de onda para evaluar simultáneamente dispersión y absorción.

## **8.5. ADECUACION DEL DISPOSITIVO PARA DETECCIÓN REMOTA: PRIMEROS ENSAYOS**

### **8.5.1. Objetivo**

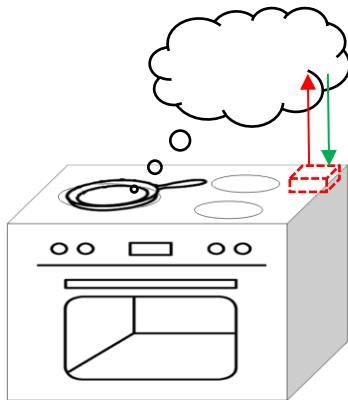
De forma paralela al diseño del multisensor, se pensó la posibilidad de realizar la detección del humo del aceite de forma remota mediante un

dispositivo láser. Este nuevo sensor, denominado sensor remoto de dispersión, no requerirá que el humo penetre a la celda sensora ya que en teoría lo hará a una determinada distancia de forma similar a cómo lo harían los sensores de Reflexión de Haz (Figura 8. 5).

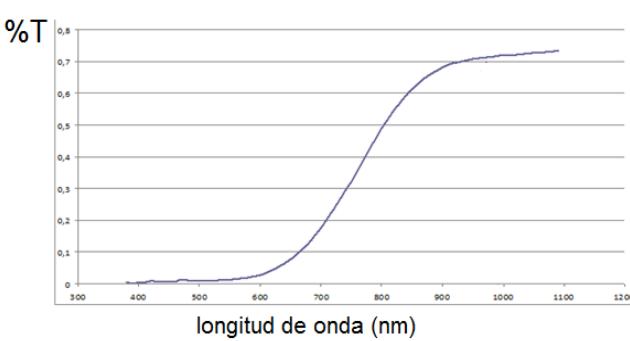
Es importante destacar como a pesar de que se pudiera comparar con el sensor de Reflexión de haz, el principio de funcionamiento es diferente:

- En los sensores Reflexión de Haz hay un elemento reflector de tal forma que se determina la Transmitancia producida por el humo, o lo que es lo mismo, la pérdida de intensidad del haz debida a la dispersión.
- En el caso del sensor Láser de dispersión, el funcionamiento es similar al del sensor descrito en las secciones 8.3 y 8.4: se mide la cantidad de luz producida a un determinado ángulo por la dispersión.

Si se lograra la detección de los volátiles a través de este dispositivo, sería posible por ejemplo implementarlo debajo de la encimera de cocción (Figura 8. 47), ya que el vidrio cerámico presenta una determinada transmitancia a 980nm (Figura 8. 48) y por tanto en teoría permitiría la emisión/detección de la señal. La situación del láser se haría conforme a la normativa de seguridad vigente y sin que se produjera ninguna insatisfacción para el usuario (aunque también se podría colocar en un punto adecuado de la campana extractora).



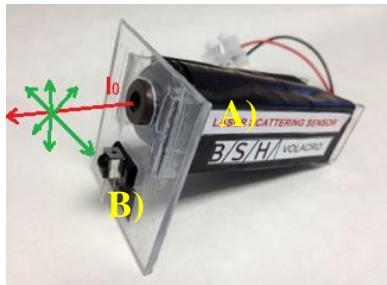
**Figura 8. 47.** Esquema ilustrativo de una posible localización del sensor remoto



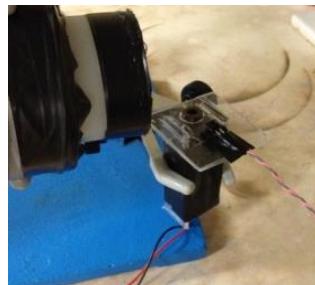
**Figura 8. 48.** Espectro de transmitancia de vidrio cerámico (utilizado para encimeras de inducción)

### 8.5.2. Descripción del sistema

Con el fin de realizar la prueba de concepto, se realizaron las modificaciones oportunas del sensor para realizar la detección a distancia (Figura 8. 49). Para ello, se diseñó un montaje en el cual se colocó el dispositivo laser (A) y el detector PD Si (B) en el mismo plano, de tal forma, que, al orientar el dispositivo hacia los volátiles a detectar, se produjera la dispersión de la radiación en todas direcciones y pudiera ser detectada.



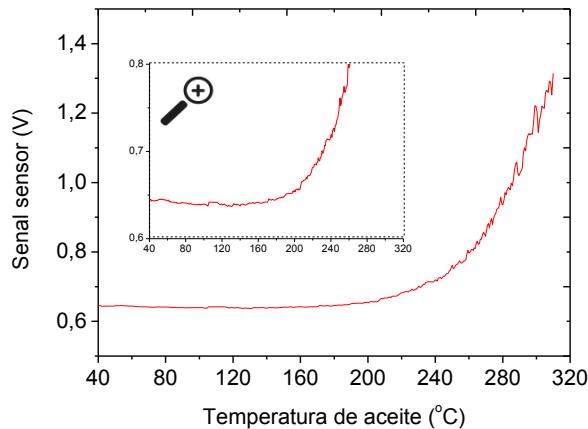
**Figura 8. 49.** Sensor remoto de dispersión.  
A) Láser 980nm. B) Detector PD Si



**Figura 8. 50.** Evaluación del sensor con el prototipo de cocina

Para esta primera prueba de concepto no se tuvo en cuenta el efecto del  $\theta$  sobre  $Q_{sca}$ , no obstante, en futuros desarrollos, habría que estudiar y optimizar este parámetro tal como se ha explicado anteriormente y se vio en las Figuras 8.7-8.8.

En la Figura 8. 51 se muestra la señal que se obtuvo con el sensor remoto en el prototipo de cocina (Figura 8. 50).



**Figura 8. 51.** Registro sensor remoto de dispersión, 10ml de aceite de girasol alto oleico, 980nm,  $i_0 = 25\text{mA}$ , sin ventilador,  $G=1\text{M}$

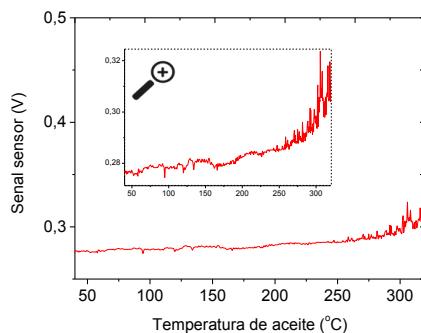
Se puede apreciar cómo existe una señal inicial muy elevada (~0.6V) debida probablemente a la dispersión que produce el haz láser con el techo de la campana extractora (dispersando la radiación), lo cual hizo que fuera necesario reducir la ganancia (G) para evitar la saturación de la señal.

No obstante, a pesar de esta señal de fondo, se puede apreciar cómo el sensor responde a los gases del aceite en torno a 170°C. Por lo tanto, gracias a este experimento se demostró que era factible realizar la detección a distancia del humo.

Tras realizar la prueba de concepto, se decidió ensayarlo en una situación similar a una situación real. Para ello, se colocó el láser focalizando el haz hacia el humo de una sartén (Figura 8. 52), simulando una posible localización bajo una encimera de cocción, y trabajando a una mayor distancia del foco de los volátiles. En la Figura 8. 53 se muestra el registro que se obtuvo.



**Figura 8. 52.** Montaje experimental para simular la detección a distancia



**Figura 8. 53.** Registro sensor remoto de dispersión, de 10ml de aceite de girasol alto oleico, 980nm,  $i_0= 25\text{mA}$ ,  $G=1\text{M}$

A la vista de los resultados, se puede apreciar cómo se obtienen señales muy inferiores al ensayo anterior debido a la mayor distancia desde el foco de emisión (según la ecuación (8.14) la  $S$  disminuye con la  $r^2$ ).

Destacar cómo existe una determinada señal de fondo, (aunque menor que en el experimento anterior), lo cual dificulta la determinación exacta del PHF.

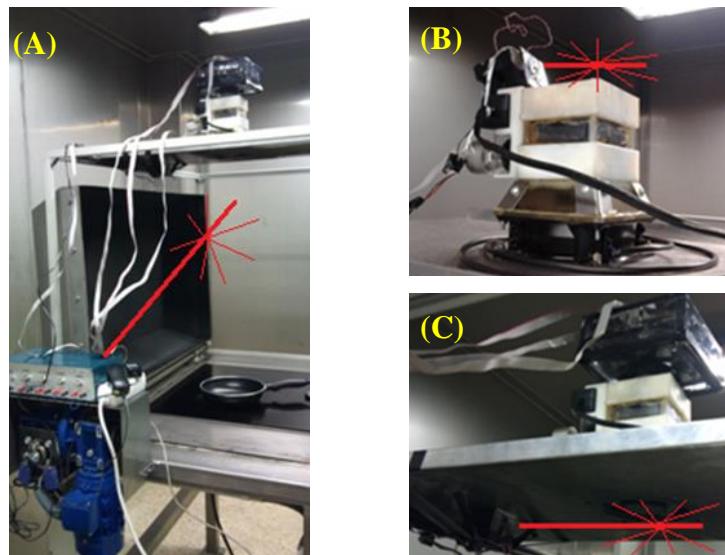
Tras realizar estos experimentos se vio que era factible detectar el humo a una determinada distancia. Sería recomendable realizar determinadas mejoras y optimizaciones con el fin de mejorar la señal, como por ejemplo:

- Optimizar el  $\theta$ , la cual vendrá dada por la disposición del láser y el detector.
- Optimizar la posición del sensor para reducir la señal de fondo inicial.

- Incluir una mayor etapa de amplificación de señal.

### 8.5.3. Efecto de la posición del laser

Con el objetivo de evaluar la señal del sensor en condiciones reales, se trabajó en diferentes posiciones de la Sala de Pirólisis (Figura 8. 54):



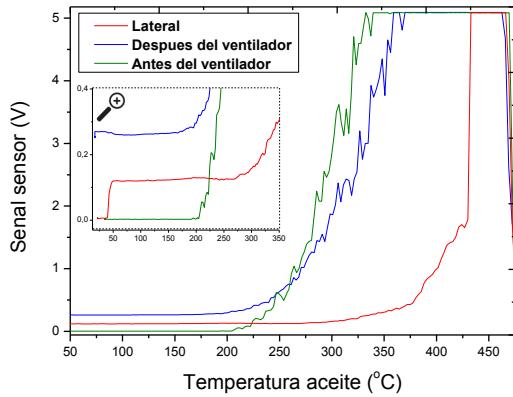
**Figura 8. 54.** Esquema ilustrativo de la posición el sensor y la distancia desde el foco de emisión. A) Lateral, B) después del ventilador, C) antes del ventilador

- **Desde el lateral a una distancia de 60cm** (Figura 8. 54A). Esta situación sería similar al ensayo que se realizó anteriormente con la sartén, pero trabajando a una mayor distancia sensor-humo.

- **Parte superior, después del ventilador** (Figura 8. 54B). Al comparar la posición B y C, será posible evaluar la posible pérdida de señal debido a la condensación/enfriamiento de los gases causados por el ventilador.

- **Parte inferior, antes del ventilador** (Figura 8. 54C). Este ensayo pretendía emular la posibilidad de colocar el sensor en la parte exterior de la campana extractora.

Al comparar las señales obtenidas para las tres localizaciones diferentes (Figura 8. 55), se aprecia cómo el sensor es capaz de detectar diferentes PHF (Tabla 8.12).



**Figura 8. 55.** Comparativa del sensor remoto de dispersión, de 30ml de aceite de girasol alto oleico. 980nm, 200mW, G=10M

**Tabla 8. 12.** Comparativa de PHF para diferentes posiciones del laser

Posición	PHF (°C)
Lateral	379
Después del ventilador	205
Antes del ventilador	192

\* valores con la correspondiente DER del método

A partir de estos estudios, se puede concluir que la posición del sensor es un parámetro crítico. Por tanto, se deberá de estudiar y optimizar en futuros desarrollos en el caso de que se planteará su implementación.

Por otro lado, cabe destacar cómo mediante el uso del dispositivo láser remoto se logra detectar los VOCs a PHF de 192°C, temperatura inferior a su ensayo homólogo en el que usando una celda de gases, se obtenía un PHF a 205°C (Figura 8. 39). Esto podría ser debido a que la inclusión de la celda requiere un determinado tiempo de llenado hasta que se produzca la dispersión

y adquisición de la señal. En cambio, con el sensor remoto de dispersión, la detección se produce en el preciso momento que se generan las partículas dispersantes.

## **8.6. CONCLUSIONES**

En este capítulo se ha descrito el diseño y puesta a punto de un sensor de dispersión para la detección del PHF durante la utilización de aceite.

A pesar de que a lo largo del capítulo han sido ya comentado y discutidos los resultados, a continuación, se muestra un resumen para lograr una exposición más clara:

- Partiendo del sensor comercial, se realizaron diversas optimizaciones para ser capaces de registrar la señal, obtener señales representativas con suficiente reproducibilidad y sensibilidad.

- Se estudiaron diversos parámetros como la geometría de la celda, la intensidad de emisión o la longitud de onda. A raíz de estos estudios, se pudo ajustar la respuesta del sensor a un modelo de dispersión con el cual estimar la señal obtenida.

- Se definió el “Punto de Humo de Físico” (PHF) como la temperatura a la cual son detectados los volátiles del aceite a través de exclusivamente un fenómeno físico. Mediante el PHF se vio que era posible detectar los volátiles a una temperatura muy inferior al PHV, e incluso el PHQ. Este resultado supone el haber abordado satisfactoriamente uno de los objetivos principales de esta Tesis; la detección del PHV a través de una señal o conjunto de señales, no subjetivas, y que además permita anticiparse al PHV.

- A raíz de la optimización de la  $i_0$ , se vio en la Sala de Pirólisis cómo era posible detectar los volátiles del aceite a temperaturas de 220°C mediante un sensor LED, o incluso de 200°C mediante un láser como emisor. Por tanto, se vio como el sensor era capaz de detectar el PHV (y en algunos casos incluso anticiparse), logrando prevenir la formación de fuego por auto-ignición del aceite. Por lo tanto, se ha solventado una de las principales problemáticas que pretendía resolver esta Tesis.

- De acuerdo a la literatura, cabría esperar un comportamiento tipo Rayleigh a bajas temperaturas (cercanas al PHV), y tipo Mie para mayores temperaturas y tamaños de “x”; no obstante, no se observó una mejora al aumentar  $\lambda$ , sino más bien, un comportamiento errático (debido a que  $Q_{sca}$  puede aumentar con la  $\lambda$ , pero también disminuir). Estos estudios, y el propio modelo Mie, ponen de manifiesto la necesidad de que la selección de la  $\lambda$  se haga a través de estudios experimentales.

- Fueron estudiados diversos tipos de escenarios alternativos en los que el sensor de dispersión también se podría usar, como por ejemplo en presencia de agua.

- Además del sensor de dispersión con el cual se trabajó principalmente, se propuso un diseño adicional para la detección a distancia de los volátiles generados mediante un sensor remoto de dispersión. Tras realizar la prueba de concepto y ver que era factible, se plantearon diversos posibles desarrollos para realizar en un futuro.

## 8.7. REFERENCIAS

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Smoke\\_detector#Ionization](https://en.wikipedia.org/wiki/Smoke_detector#Ionization).
2. *Application guide. Duct Smoke Detectors. System sensor.*
3. Bukowski, R.W., *Smoke measurements in large-and small-scale fire testing — Part II*. Fire Technology. **15**(4): p. 271-281.
4. *Application guide. System Smoke Detectors. System sensor.*
5. *APOLLO Fire detectors limited, Engineering Product Guide.*
6. *Application guide. Single-Ended Reflected Beam Smoke Detector. System sensor.*
7. *Light scattering by small particles.* H.C. van de Hulst. Dover Publication. 1957.
8. *Smoke, dust and haze. Fundamentals of aerosol dynamics. 2º edition.* S.K. Firelander. Oxford University Press. 2000.
9. *The scattering of light and other electromagnetic radiation.* M. Kerker. Oxford Academic Press. 1969.
10. *Validation of a Smoke Detection Performance Prediction Methodology. Volume 3. Evaluation of Smoke Detector Performance.* The Fire Protection Research Foundation, 2008.
11. Aggarwal, S. and V. Motevalf, *Investigation of an approach to fuel identification for non-flaming sources using light-scattering and ionization smoke detector response.* Fire Safety Journal, 1997. **29**(2-3): p. 99-112.
12. Xie, Q.Y., et al., *Characteristics of light scattering by smoke particles based on spheroid models.* Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007. **107**(1): p. 72-82.
13. Meacham, B. & Motevalli, V., *J. Fire Prot. Eng.*, 41 (1992) 17-28.
14. Litton, C.D., et al., *Combined optical and ionization measurement techniques for inexpensive characterization of micrometer and*

- submicrometer aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 2004. **38**(11): p. 1054-1062.
15. *R. Font, M.D. Rey, Kinetics of olive oil pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2013, 103,181-188. .*
16. *S. Vecchio, L. Cerretani, A. Bendini, E. Chiavaro, Thermal decomposition study of monovarietal extra virgin olive oil by simultaneous thermogravimetry/differential scanning calorimetry: relation with chemical composition, Journal of Agricultural and Food Chemistry 57 (11) (2009) 4793–4800.*
17. [https://www.ucl.ac.uk/medphys/research/borl/resources/intro-nirs.](https://www.ucl.ac.uk/medphys/research/borl/resources/intro-nirs)

# **CONCLUSIONES FINALES**



## CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES FINALES

A pesar de que a lo largo de cada capítulo se han ido discutiendo los resultados y conclusiones obtenidas, se ha considerado importante dar una visión global de los logros conceptuales, químicos y tecnológicos que se pueden vincular al desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

Para ello, se ha querido estructurar este Capítulo en torno a las tres ideas básicas que han configurado el desarrollo de este trabajo y que han permitido alcanzar, el Objetivo General y los Objetivos Específicos, así como demostrar la Hipótesis de Trabajo, enunciados al principio e esta memoria.

### **1.- Propuesta y demostración del PHQ y del PHF como alternativas al PHV**

Es sabido que durante el calentamiento del aceite previo al cocinado, se detecta una situación comúnmente denominada como Punto de Humo Visual (PHV) del aceite, que se utiliza como indicador del estado del aceite y del inicio de su descomposición. Esta referencia no es adecuada para estos fines; por un lado se trata de una alerta muy tardía a los procesos de degradación del aceite, y por otro, es un parámetro muy subjetivo.

**Conclusión 1.-** Con el objetivo de tener un mayor control sobre todo ese proceso previo que sufre el aceite antes de ser usado, durante este trabajo se ha establecido la hipótesis de que antes de la aparición del PHV, el aceite sufre un proceso de degradación que conduce a la liberación de volátiles con cierto grado de peligrosidad; se propone la denominación de “Punto de Humo Químico” (PHQ) para describir ese momento. Este PHQ se ha demostrado experimentalmente (**Objetivo 1**) mediante medidas de termogravimetría y usando una nueva herramienta metodológica (desarrollada en este trabajo)

basada en el uso de un sistema de cromatografía de gases; los compuestos que aparecen de la degradación se han caracterizado, al menos en parte, mediante CG-MS.

**Conclusión 2.-** Igualmente se ha demostrado (**Objetivo 1**) que se puede anticipar el PHV midiendo la aparición de las primeras partículas dispersantes, denominando a ese momento “Punto de Humo Físico” (PHF). El PHF se puede utilizar como alternativa para detectar la existencia de problemas relacionados con la peligrosidad ( posible riesgo de combustión del aceite).

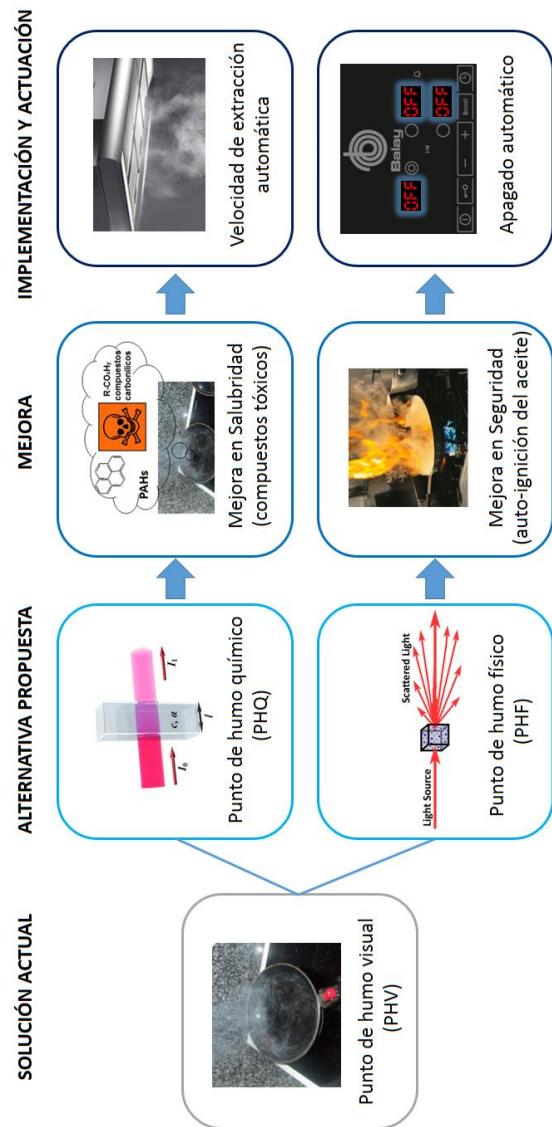
**Conclusión 3.-** Una tercera conclusión lleva a la propuesta de un esquema tecnológico de cómo podrían integrarse el PHQ y el PHF en la aplicación final (un electrodoméstico y compatible con el proceso de cocinado) (**Objetivo 8**). La Figura 9.1. muestra un posible escenario:

\* Al calentar el aceite, lo primero que se produciría sería su degradación en compuestos volátiles (algunos con elevada toxicidad), alcanzándose el PHQ, que debería ser detectado por un sensor diseñado para ello. Para evitar la exposición del usuario a estos compuestos tóxicos la campana de extracción aumentaría automáticamente su capacidad de extracción consiguiendo limpiar el ambiente, y trabajar en condiciones óptimas desde el punto de vista de salubridad. Alternativamente, la extracción se podría modular en función de la concentración de volátiles detectada por el sensor, logrando de esta forma adaptarla a cualquier escenario de cocinado.

\* Si continúa el calentamiento del aceite, se alcanzará el PHF. Debido a la elevada sensibilidad del sensor de dispersión, habría que definir un valor umbral de respuesta de éste como criterio para definir un posible riesgo de

auto-ignición del aceite, momento en el cual se produciría el apagado automático de la encimera de cocción.

\* A pesar de que el punto de auto-ignición podría ser evitado mediante un sensor de AM (PHQ), la inclusión de un sensor de dispersión (PHF) permitiría disponer de un sistema complementario, y un segundo punto de control.



**Figura 9.1.** Esquema ilustrativo de la sustitución del PHV por el PHQ y PHF, con la consecuente mejora de las problemáticas, y método de actuación en una situación real

## **2.- Desarrollo de nuevas herramientas para la detección del PHQ y del PHF**

Los estudios que se han realizado demuestran que es posible detectar los compuestos generados durante la degradación del aceite a través de técnicas espectroscópicas en fase gas, obteniéndose diferentes niveles de funcionalidad dependiendo de la técnica empleada, UV-Vis o IR (**Objetivo 2**).

**Conclusión 4.-** Dado que el proceso de descomposición del aceite (PHQ) es fundamentalmente debido a la oxidación por el O<sub>2</sub> del aire, dependiendo de la forma en la que se lleve a cabo el calentamiento del aceite, y del dispositivo utilizado, se verá solo el PHQ o ambos puntos. En la Tabla 9.1 se muestra un resumen, de las diferentes opciones utilizadas en este trabajo. En este sentido:

\* Mediante el desarrollo y optimización de una celda de análisis de gases, ha sido posible detectar, a escala de laboratorio, el PHQ así como los compuestos volátiles responsables de éste. Esto fue posible, porque en estas condiciones de trabajo, existía un defecto de muestra respecto del O<sub>2</sub>; y de esta forma se evitaron las posibles interferencias producidas por la volatilización de la muestra (señales de dispersión) (**Objetivo 3**).

\* A través de los estudios realizados en condiciones más próximas a la realidad (utilizando un prototipo construido y optimizado a tal efecto denominado “prototipo chimenea”) (**Objetivo 3**), fue posible detectar tanto el PHQ como el PHF.

**Conclusión 5.-** Aunque no era el objetivo que perseguía esta tesis, se observó cómo los aceites con un elevado % ácido oleico tenían una mayor estabilidad y

liberan menor cantidad de volátiles durante su degradación. No obstante, esto habría que confirmarlo con estudios adicionales (**Objetivo 4**).

**Conclusión 6.-** Además de haber solventado el objetivo principal de esta Tesis, estos resultados sirven como base para futuros estudios de volátiles mediante técnicas espectroscópicas, proponen dispositivos instrumentales para poder hacerlos y sientan las bases para el desarrollo de sensores ópticos para gases (**Objetivo 5**).

**Tabla 9.1.** Resumen de técnicas y métodos utilizados. Evaluación del nivel de detección, en función de la cantidad de muestra, atmósfera de O<sub>2</sub>, y temperatura.

	CONDICIONES	CANTIDAD DE MUESTRA	CANTIDAD DE O <sub>2</sub>	NIVEL DE DETECCIÓN
TÉCNICA DE ANÁLISIS	Termogravimetría	- a escala laboratorio, hasta 500°C	- en defecto (2mg) - en exceso (gas portador)	- descomposición de aceite (PHQ) - volatilización de aceite
	Prototipo GC-FID	- a escala laboratorio, hasta 400°C	- en defecto (10 y 25mg) - en exceso (50mg)	- descomposición de aceite (PHQ) - volatilización de aceite (solo para 50mg)
	Espectroscopía AM UV-Vis. Celda de gases	- a escala laboratorio, hasta 250°C	- en defecto (5mg) (celda de gases cerrada)	- descomposición de aceite (PHQ)
	Espectroscopía IR. Celda de gases	- a escala laboratorio, hasta 250°C	- en exceso (50mg)	- en defecto (celda de gases cerrada) - descomposición de aceite (PHQ)
	Espectroscopía AM UV-Vis. Prototipo de cocina	- a escala real (prototipo cocina), hasta 300°C	- en exceso (50ml)	- en defecto (respecto el aceite) - descomposición de aceite (PHQ) - volatilización de aceite (PHF)
SENSOR	Sensor IR	- a escala real (prototipo cocina), hasta 300°C - a escala real (sala Pirólisis), hasta 450°C	- en exceso (30ml)	- en defecto (respecto el aceite) - descomposición de aceite (PHQ)
	Sensor UV-Vis	- a escala real (prototipo cocina), hasta 300°C - a escala real (sala Pirólisis), hasta 450°C	- en exceso (30ml)	- en defecto (respecto el aceite) - descomposición de aceite (PHQ) - volatilización de aceite (PHF)
	Sensor de dispersión	- a escala real (prototipo cocina), hasta 300°C - a escala real (sala Pirólisis), hasta 450°C	- en exceso (30ml)	- en defecto (respecto el aceite) - volatilización de aceite (PHF)

### **3.- Desarrollo del sensor para la detección del PHQ y PHF**

**Conclusión 7.-** Se ha desarrollado un sensor óptico para el control del PHF, tomando como base un sensor comercial de dispersión. Se han desarrollado criterios y estrategias para modificar su sensibilidad a través de diversos parámetros. En este sentido el uso de tecnología láser puede suponer un cambio de paradigma en el diseño de este tipo de dispositivos (**Objetivos 6 y 7**).

**Conclusión 8.-** En cuanto al PHQ, se ha comprobado cómo es viable su detección desde el punto de vista espectroscópico; no obstante, a través de la tecnología actual su detección es tardía respecto al PHV. Se requieren de sistemas instrumentales más avanzados y costosos que los utilizados, que solo podrán ser compatibles con electrodomésticos de muy alta gama (**Objetivo 5**).

**Conclusión 9.-** Con el objetivo de tener una visión general, y ver qué sensor es el más adecuado; a continuación se muestra una tabla resumen de los sensores que se han desarrollado y el grado de protección que ofrecen:

**Tabla 9.2.** Visión general de los sensores desarrollados, y el nivel de protección que ofrecen durante el proceso de cocinado

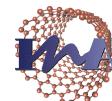
Sensor	Rango de protección que ofrece el sensor			Punto de auto-ignición
	bajo	medio	alto	
<b>Sensor UV-Vis</b>				
<b>Sensor IR</b>			-	
<b>Sensor de dispersión</b>	-			

\* se podría mejorar el rango de protección, en el caso de disponer de sistemas instrumentales más avanzados y costosos





Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
Universidad Zaragoza

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE SENSORES  
ÓPTICOS PARA LA MONITORIZACIÓN DE  
COMPUESTOS VOLÁTILES GENERADOS  
DURANTE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE  
ACEITES DE CONSUMO**

**ANEXOS**

Tesis Doctoral, Junio 2017

**Javier Sanz Naval**

Directores:

Dra. Susana de Marcos Ruiz

Dr. Javier Galbán Bernal

Grupo de Biosensores Analíticos

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias

Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza



## ANEXOS I

<b>ANEXO 2. 1. DEFINICIÓN DE LÍPIDOS .....</b>	<b>343</b>
<b>ANEXO 2. 2. ACEITES Y COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS .....</b>	<b>345</b>
<b>ANEXO 2. 3. INFORMACIÓN ADICIONAL SOBRE PRODUCTOS DESCOMPOSICIÓN DEL ACEITE.....</b>	<b>346</b>
<b>ANEXO 2. 4. TÉCNICAS CONVENCIONALES PARA EXTINCIÓN DEL FUEGO.....</b>	<b>347</b>
<b>ANEXO 2. 5. CLASIFICACIÓN DE TIPOS DE CONTAMINANTES POR FAMILIA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA .....</b>	<b>348</b>
<b>ANEXO 2. 6. DEPOSICIÓN DE PM EN SISTEMA RESPIRATORIO Y PROBLEMAS DE SALUD ASOCIADOS .....</b>	<b>349</b>
<b>ANEXO 2. 7. EJEMPLOS DE NIVELES DE PAH PERMITIDOS.</b>	<b>350</b>
<b>ANEXO 2. 8. PUNTO DE HUMO, DE INFLAMACIÓN Y AUTO-IGNICIÓN PARA DISTINTOS ACEITES.....</b>	<b>351</b>
<b>ANEXO 3. 1. ADECUACIÓN DEL DISPOSITIVO PARA LA MEJORA DE REPRODUCIBILIDAD .....</b>	<b>353</b>
3.1.1. Posición de la celda.....	353
3.1.2. Caudal de gas portador .....	355
<b>ANEXO 4. 1. DISOLVENTES Y VALORES CUT OFF.....</b>	<b>357</b>
<b>ANEXO 4. 2. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO.....</b>	<b>358</b>
4.2.1. Adecuación del dispositivo a la temperatura de trabajo .....	358
4.2.2. Adecuación del dispositivo para la señal de blanco .....	360
4.2.3. Adecuación del dispositivo para muestras de aceite .....	363
A) Corrección de dobles picos .....	363
B) Mejora de la reproducibilidad.....	366
C) Comparación de las señales de blanco.....	369
D) Comparación de la reproducibilidad .....	370

<b>ANEXO 4. 3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>373</b>
4.3.1. Cantidad de muestra.....	373
4.3.2. Otros parámetros .....	376
<b>ANEXO 5. 1. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO.....</b>	<b>378</b>
5.1.1. Mejoras en la sensibilidad de la detección .....	378
5.1.2. Mejoras en las condiciones de trabajo y la hidrodinámica del sistema .....	383
A) Longitud de las conducciones.....	383
B) Protocolo de trabajo: medida de blanco .....	388
C) Distancia sartén-espectrofotómetro.....	390
D) Necesidad de un ventilador y flujo utilizado .....	392
E) Cantidad de muestra .....	395
<b>ANEXO 6. 1. ESTUDIOS IR DE ACEITES Y ASIGNACIÓN DE BANDAS .....</b>	<b>397</b>
<b>ANEXO 6. 2. INTENSIDADES IR RELATIVAS .....</b>	<b>400</b>
<b>ANEXO 6. 3. SELECCIÓN VENTANAS ÓPTICAS .....</b>	<b>401</b>
<b>ANEXO 6. 4. CANTIDAD DE MUESTRA.....</b>	<b>402</b>
<b>ANEXO 6. 5. TIPOS DE ACEITES.....</b>	<b>405</b>
<b>ANEXO 6. 6. MUESTRAS CON DIFERENTE NIVEL DE DEGRADACIÓN.....</b>	<b>410</b>
ANEXO 6. 7. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN $K\lambda$ .....	413
ANEXO 6. 8. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN ESPECÍFICA $\Delta K\lambda$ .....	415
<b>ANEXO 7.1. CONVERSIÓN CM-1 A MICRÓMETROS .....</b>	<b>416</b>
<b>ANEXO 7.2. ESQUEMA DEL SENSOR IR DYNAMET Y FILTROS ÓPTICOS PARA HIDROCARBUROS .....</b>	<b>417</b>
ANEXO 7.3. LUZ PARÁSITA Y CORRECCIONES DEL SENSOR .....	418

---

<b>ANEXO 7.4. EMISOR JSIR 350-22 DE MICRO-HYBRID Y SU ESPECTRO DE EMISIÓN CARACTERÍSTICO .....</b>	<b>420</b>
<b>ANEXO 7.5. ESQUEMA DEL DETECTOR MICROHYBRID Y FILTROS ÓPTICOS SELECCIONADOS .....</b>	<b>421</b>
<b>ANEXO 7.6. EJEMPLO DE CONFIGURACIONES (FILTROS ÓPTICOS) DISPONIBLES EN LA CASA MICROHYBRID.....</b>	<b>422</b>
<b>ANEXO 7.7. CABINA DE PIRÓLISIS.....</b>	<b>423</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>426</b>

## **ANEXOS II. PUBLICACIONES**



## ANEXO 2. 1. DEFINICIÓN DE LÍPIDOS

No existe una definición clara de lípidos. Christie [1] denomina cómo lípidos a “un amplio rango de productos naturales que incluyen ácidos grasos y sus derivados, esteroides, terpenos, carotenoides y ácidos biliares, los cuales tienen en común de que so solubilidad en disolventes orgánicos, como por ejemplo dietil éter, hexano, benceno, cloroformo o metanol”.

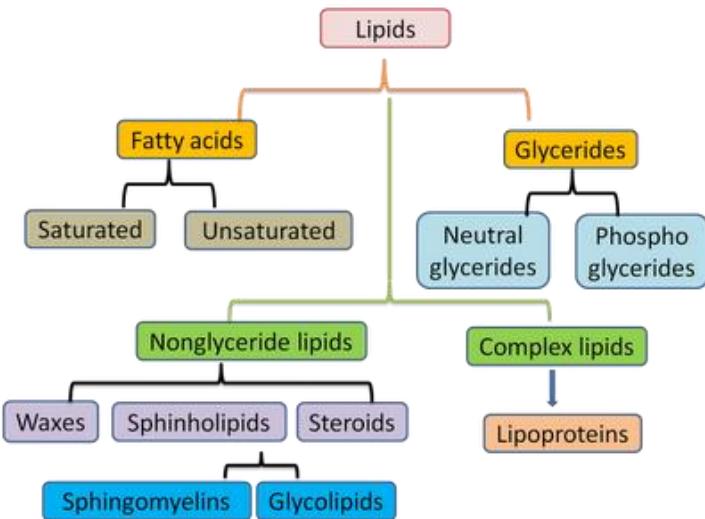
Kates [2] dice que un lípido es “aquella substancia que es (a) insoluble en agua; (b) soluble en disolventes orgánicos; (c) contiene una cadena larga de grupos hidrocarburos en su molécula; y (d) están presentes o derivan de los microorganismos vivos”.

Gurr and James[3] indican cómo la definición estándar de lípidos es “un grupo de moléculas heterogéneas químicamente, que tienen en común las propiedades de ser insolubles en agua, pero solubles en disolventes no-polares”.

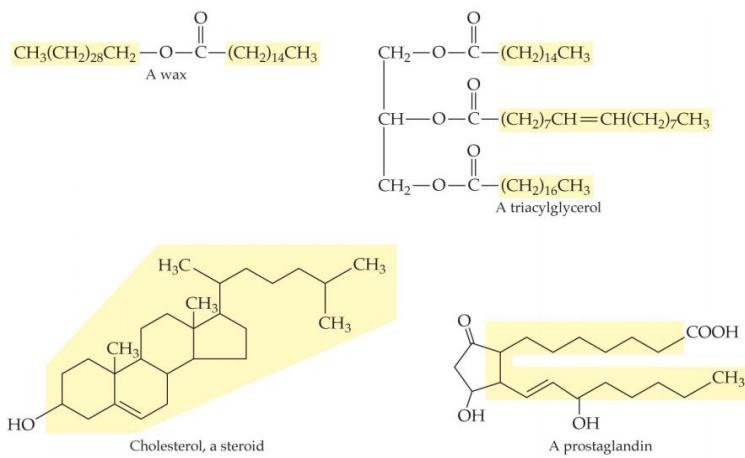
La definición tradicional de grasas totales en alimentos empleada por U.S. Food and Drug Administration (FDA), es “la suma de los componentes con características lipídicas que son extraídas mediante los métodos Association of Official Analytical Chemists (AOAC) o por procedimientos fiables y adecuados”. La FDA cambió la definición a una definición en función de su solubilidad, como “el total de ácidos grasos lipídicos expresados como triglicéridos”[4], con la intención de medir ácidos grasos calóricos.

Es posible clasificar las estructuras de los lípidos basándose en propiedades físicas a temperatura ambiente (aceites son líquidos, y grasas son sólidas), la polaridad (polar o neutros), si son esenciales para los seres humanos

(ácidos grasos esenciales y no esenciales), estructura química (simple o complejo). Los lípidos neutros incluyen ácidos grasos, alcoholes, glicéridos, y esteroles, mientras que los lípidos polares incluyen glicerofosfolípidos y gliceroglycolipids [5, 6].



**Figura A2. 1.** Ilustración esquemática de la clasificación de lípidos [7]



**Figura A2. 2.** Algunas estructuras de lípidos representativos

## ANEXO 2. 2. ACEITES Y COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS

	BUTYRIC	CAPROIC	CAPRYLIC	CAPRIC	LAURIC	MYRISTIC	PENTADECANOIC	PALMITIC	MARGARIC	STEARIC	ARACHIDIC	BEHENIC	LIGNOCERIC	MYRISTOLEIC	PALMITOLEIC	OLEIC	MARGAROLEIC	GADOLEIC	LINOLEIC	LINOLENIC
SATURATED																				
<i>Oil or Fat</i>	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	15:0	16:0	17:0	18:0	20:0	22:0	24:0	14:1	16:1	18:1	17:1	20:1	18:2	18:3
Beef tallow						3	1	24	2	19				1	4	43	1		3	1
Butterfat	4	2	1	3	3	11	2	27	1	12					2	29		2	1	
Canola								4		2						62		22	10	
Cocoa butter								26		34	1					34		3		
Coconut	1	8	6	47		18		9		3						6		2		
Corn								11		2						28		58	1	
Cottonseed						1		22		3					1	19		54	1	
High oleic canola								4		2						75		17	2	
High oleic safflower								7		2						78		13		
High oleic sunflower								4		5						79		11		
Lard					2			26		14					3	44	1	10		
Mid oleic sunflower								4		5						65		26		
Olive								13		3	1				1	71		10	1	
Palm kernel	3	4	48	16				8		3						15		2		
Palm						1		45		4						40		10		
Peanut								11		2	1	3	2			48	2	32		
Safflower								7		2						13		78		
Soybean								11		4						24		54	7	
Sunflower								7		5						19		68	1	

**Figura A2. 3.** Composición en ácidos grasos característica de los principales tipos de aceites y grasas (% en ácidos grasos totales) [8]

## ANEXO 2. 3. INFORMACIÓN ADICIONAL SOBRE PRODUCTOS DESCOMPOSICIÓN DEL ACEITE

**Tabla A2. 1.** Productos de reacción durante la fritura del aceite, mecanismos propuestos y métodos de análisis [9]

Main products	Characteristics	Proposed formation mechanism	Identifying methods
Oxidized decomposition compounds	Degradation product; volatility; alcohol, aldehyde, ketone, acid, lactone and hydrocarbon etc.; short-chain compounds (saturate or unsaturate); depending on the number and position of C=C, extra oxygen etc.; molecule weight lower than that of parent TAGs	Oxidation Homolytic reaction (Free radical reaction)	TD-GC-MS (Fullana et al., 2004; Overton and Manura, 1995), SPME-GC-MS (Mildner-Szkludlarcz and Jeleń, 2008), <sup>1</sup> H NMR (Guillén and Uriarte, 2009), EPR (Roman et al., 2012)
Hydrolysis products	Degradation product; polar; diacylglycerol (DAG), monoacylglycerol (MAG), glycerol and free fatty acids; depending on the presence of water; molecule weight lower than that of parent TAGs	Hydrolysis Heterolytic reaction (nucleophilic reaction)	GC (Lee et al., 2002), GC and HPSEC (Romero et al., 1998; Houhoula et al., 2003)
Oxidized TAG monomers	Oxidized TAGs with keto, epoxy, hydroxyl, aldehyde and epoxy groups (saturate or unsaturate); extra oxygen-containing groups may simultaneously exist in one molecule; polar; core aldehydes; cis and trans configuration; depending on the number and position of C=C, extra oxygen etc.; molecule weight approximately equals to that of parent TAGs	Oxidation Epoxidation Free radical reaction	GLC (Velasco et al., 2002), HPLC (Schulte, 2002), HPSEC (Caldwell et al., 2011), GC-MS (Kamal-Eldin et al., 1997), RPLC-TSP-MS (Yamane, 2002); RPLC-ESI-MS (Giuffrida et al., 2004a,b), <sup>1</sup> H NMR (Aerts and Jacobs, 2004; Guillén and Ruiz, 2008)
Cyclic fatty acid monomers	Nonpolar; low concentration and latent biological hazard; five- or six-membered rings (saturate or unsaturate); monocyclic and bicyclic rings; cis and trans configurations; depending on the number and position of C=C; molecule weight lower than that of parent TAGs	Cyclization Intramolecular rearrangement Catalyzed by free radicals Concerted reaction ([1,3]-prototropic migrations)	Ag-HPLC and GC-MS (Dobson et al., 1995), GC-EI-MS (Berdau et al., 2007), GC-MI-FTIR and GC-EI-MS (Mossoba et al., 1996a,b)
Trans isomers	Nonpolar; trans fatty acids, conjugated linoleic acids; adverse effects on human health; one more trans configurations may simultaneously exist; depending on the number and position of C=C; molecule weight lower than that of parent TAGs	Free radical reaction (Addition-elimination mechanism) Heat-induced isomerization Concerted reaction ([1,3]-sigmatropic rearrangements)	GC (Aro et al., 1998), GC-MS (Kandhro et al., 2008) and Ag-HPLC (Yurawecz et al., 1999; Eulitz et al., 1999), ATR-FTIR (Cho et al., 2011; Mossoba et al., 2007)
TAG polymerized products	Dimmers, trimers and oligomers, etc.; with the linkages of -C-C-, -C-O-C- and -C-O-O-C- among the TAG molecules; Nonpolar and polar; acyclic and cyclic polymers; depending on the number and position of C=C, extra oxygen etc.; can be polymerized by both abovementioned products and parent TAGs; molecule weight higher than that of parent TAGs	Oxidized polymerization and thermal polymerization Free radical reaction Concerted reaction (Diels-Alder reaction)	HPSEC (Dobarganes et al., 2000a,b; Caponio et al., 2007), on-line LC-EI-MS (Byrdwell and Neff, 2004), ATR-FTIR (Kuligowski et al., 2010a), On-line GPC-FTIR (Kuligowski et al., 2010b), NIR-PLS (Kuligowski et al., 2012)
Sterol derivatives	Formed mainly result in special molecule structure; Hydroxy, keto and epoxy group-containing compounds; sterol dimers, trimers and oligomers also present; homologous	Oxidation (Free radical reaction) Polymerization	GC-MS (Soupas et al., 2004); LC-APCI-MS (Kemmo et al., 2008); SEC-APCI-MS (Budnitska et al., 2010); HPLC-RU/UV/APCI-MS (Saldanha et al., 2006); SPE-HPSEC (Lampi et al., 2009); HPLC (Rennick and Warner, 2006); HPLC-NMR (Verleyen et al., 2001a,b)
Antioxidant alterations	Rooted in natural and synthetic antioxidants and called free radical scavengers; accompany with many changes (i.e. the decrease of some undesirable products) during the deep-fat frying course; possess the quinone structure	Free radical reaction Esterification Dimerization	
Heterocyclic compounds	Nitrogen- and sulphur-containing heterocyclic compounds; volatility; latent mutagenicity and carcinogenicity; derived from interactions between frying oil and food material constituents or their reaction products; formed from the interaction between lipid oxidation and maillard reaction	Free radical reaction Maillard reaction Electrocyclic and aromatization reaction Nucleophilic reaction	GC-MS (Horiuchi et al., 1998; Van Loon et al., 2005), Alternative GC-MS approaches: GC-ITMS, GC-TOFMS, GC × GC-TOFMS (Lojzova et al., 2009); HPTLC-UV-FLD (Jautz et al., 2008)
Acrylamide	Possesses neurotoxicity, genetic toxicity and carcinogenicity; depending on the oxidability of frying oil and the type of fried food; formed from the interaction between lipid oxidation and maillard reaction; acrolein has been proposed as its precursor	Oxidation (Free radical reaction) Maillard reaction (Strecker degradation)	GC-ECD (Zhang et al., 2006), GC-MS/MS (Hoenicke et al., 2004), HPLC-UV (Wang et al., 2008), LC-DAD (Gökmen et al., 2005), LC-MS/MS (Carriero et al., 2010; Pedreschi et al., 2007; Viklund et al., 2007), NIR-PLS (Pedreschi et al., 2010)

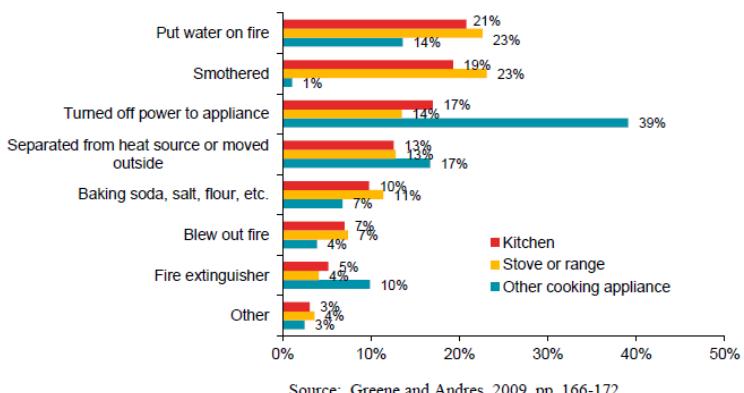
## ANEXO 2. 4. TÉCNICAS CONVENCIONALES PARA EXTINCIÓN DEL FUEGO

En la Figura A2. 4 se muestran los métodos más comunes que se suelen utilizar para intentar extinguir los fuegos originados en la cocina.

Se puede apreciar cómo al menos un cuarto (23%) de las personas que fueron encuestadas, intentó apagar el fuego mediante el uso de agua, lo cual supone un grave error.

Cada uno de estos métodos tiene una serie de problemas o limitaciones. A continuación se comentan aquellos más relevantes:

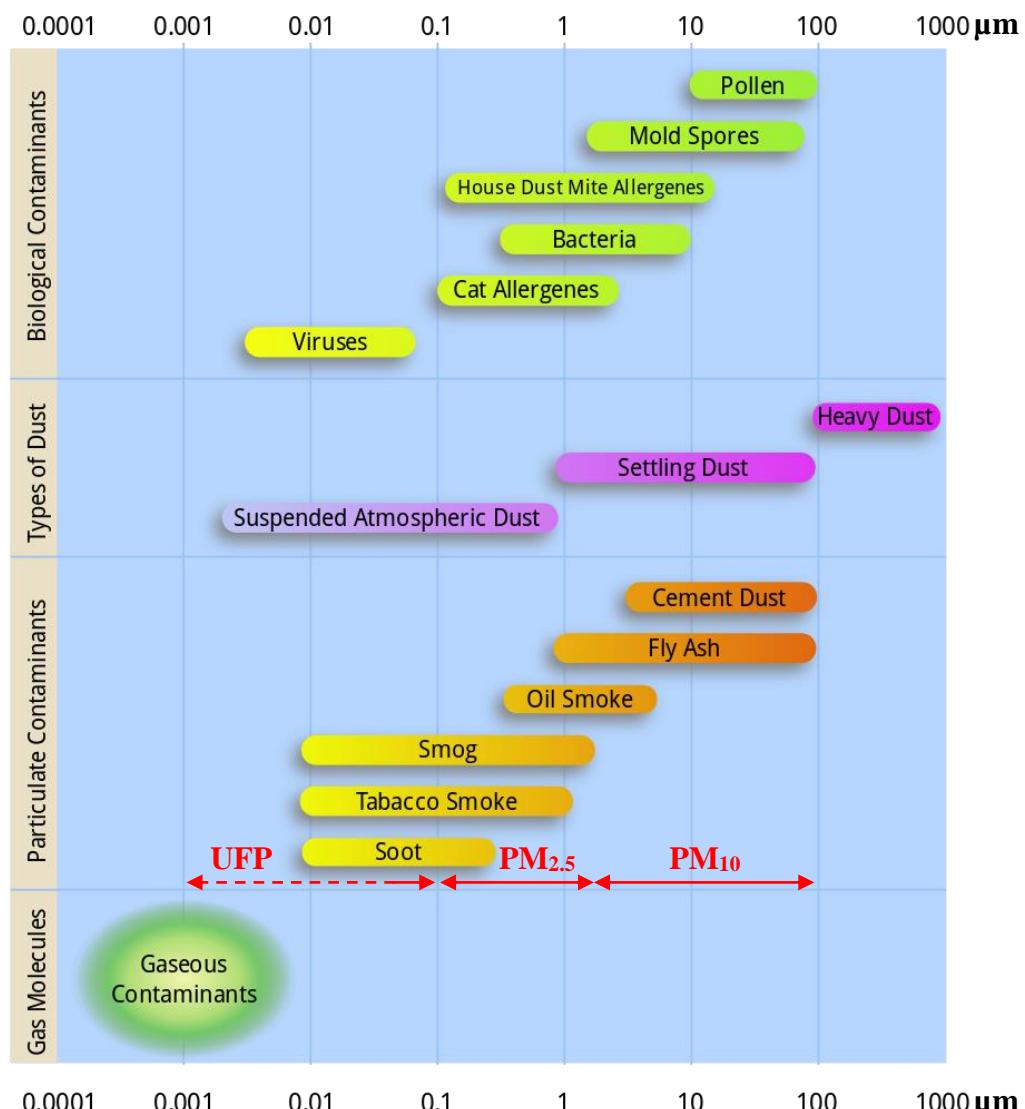
- Poner agua sobre el fuego: es muy peligroso ya que el agua puede hacer que se produzcan salpicaduras del aceite y el fuego se extienda
- Desconectar la alimentación: es un excelente primer paso, pero insuficiente a no ser que el fuego esté localizado en un volumen pequeño (ej. horno, microondas...).
- Sofocarlo con una tapa: es la forma más segura y eficaz de extinguir el fuego. La tapa debe de mantenerse hasta que la sartén se haya enfriado, ya que de lo contrario podría volver a formarse fuego.
- Llevar el recipiente al exterior: esta acción es realmente peligrosa, especialmente si se trata de una sartén con aceite.



Source: Greene and Andres, 2009, pp. 166-172.

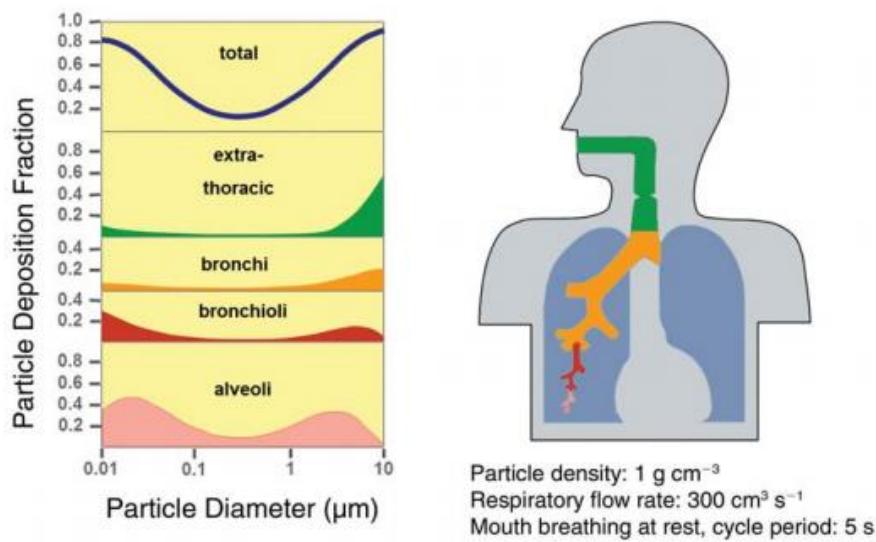
**Figura A2. 4.** Métodos de extinción de fuego usados en la cocina

## ANEXO 2. 5. CLASIFICACIÓN DE TIPOS DE CONTAMINANTES POR FAMILIA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

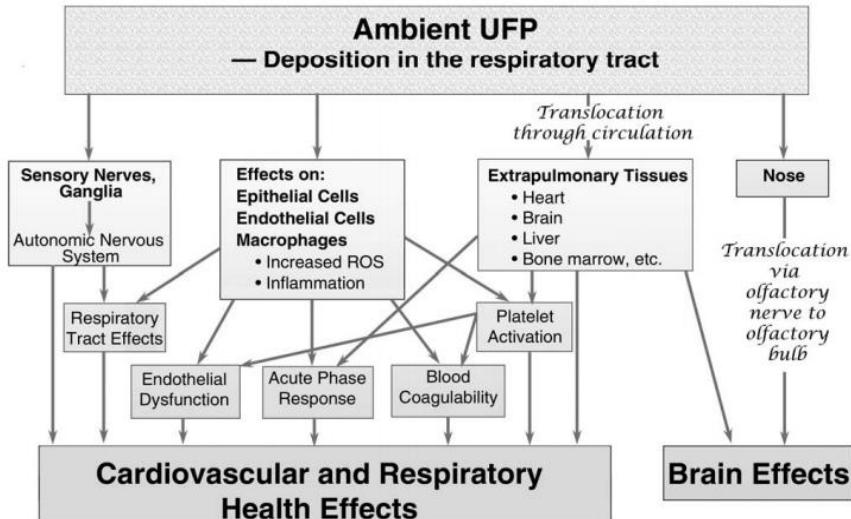


**Figura A2. 5.** Clasificación de tipos de contaminantes por familia y tamaño de partícula [10]

## ANEXO 2. 6. DEPOSICIÓN DE PM EN SISTEMA RESPIRATORIO Y PROBLEMAS DE SALUD ASOCIADOS



**Figura A2. 6.** Deposición de PM en el sistema respiratorio de un adulto humano de acuerdo a “Respiratory Tract Model” del ICRP [11]



**Figura A2. 7.** Rutas hipotéticas de los principales efectos respiratorios y cardiovasculares producidos por la inhalación de UFP [11]

## ANEXO 2. 7. EJEMPLOS DE NIVELES DE PAH PERMITIDOS

**Table 3.** Overview of maximum limits for PAHs in certain types of food, set in certain EU Member States before Commission Regulation (EC)208/2005 came into force (abbreviations according to Table 1; BeP: benzo[e]pyrene; DgP: dibenzog[h,i]pyrene

Czech Republic	Meat products Roasted coffee, cereals, fruits, vegetables, fats and oils Fish, spirits, flavorings Beverages, beer, wine, tea	BaA, BbF, BkF, DhA, DhP, DiP, IcP, CHR BaA, BbF, BkF, DhA, DhP, DiP, IcP, CHR BaA, BbF, BkF, DhA, DhP, DiP, IcP, CHR BaA, BbF, BkF, DhA, DhP, DiP, IcP, CHR	3.0 µg/kg 2.0 µg/kg 1.0 µg/kg 0.5 µg/kg
Slovak Republic	Smoked meat products and non-smoked fish products Smoked fish products Oils and fats of plant origin Other foodstuffs of plant origin	BaP	1.0 µg/kg 2.0 µg/kg 5.0 µg/kg 10.0 µg/kg
Italy	Olive pomace oil and refined olive pomace oil	BaP, BeP, BaA, BbF, BkF, DgP, IcP sum of above	2.0 µg/kg each 5.0 µg/kg
Germany	Cheese and cheese products, smoked or containing smoke flavorings. Cheese products manufactured by using smoked or smoke-flavored food ingredients Smoked meat and meat products. Meat products, partly containing smoked food ingredients Food ready for consumption containing food flavorings, with the exception of food treated with freshly produced smoke	BaP	1.0 µg/kg 1.0 µg/kg Max. 0.03 µg/kg may be added by adding flavorings
Poland	Smoke flavorings	BaP	Max. 0.03 µg/kg may be added by adding flavorings
Belgium	Smoked meat and meat preparations	BaP	2.0 µg/kg
Spain	Olive pomace oil	BaA, BbF, BkF, DhA, IcP, BaP, BeP, BgP sum of above	2.0 µg/kg each 5.0 µg/kg
Greece	Olive pomace oil	BaA, BbF, BkF, DhA, IcP, BaP, BeP, BgP sum of above	2.0 µg/kg each 5.0 µg/kg
Sweden	Olive pomace oil and refined olive pomace oil	BaA, BbF, BkF, DhA, IcP, BaP, BeP, BgP sum of above	2.0 µg/kg each 5.0 µg/kg
United Kingdom France Ireland Cyprus Luxembourg Denmark Slovenia	No legal limits, but some countries have recommended maximum levels		

**Table 4.** Maximum levels of benzo[a]pyrene in food, specified in Commission Regulation (EC) 208/2005 (Numbering of food groups is identical with numbering in Regulation)

Product	Maximum level (µg/kg wet weight)
7.1.1. Oils and fats intended for direct human consumption or use as an ingredient in foods	2.0
7.1.2. Foods for infants and young children	1.0
7.1.2.1. Baby food and processed cereal-based foods for infants and young children	
7.1.2.2. Infant formulae and follow-on formulae, including infant milk and follow-on milk	
7.1.2.3. Dietary foods for special medical purposes intended specifically for infants	
7.1.3. Smoked meats and smoked meat products	5.0
7.1.4. Muscle meat of smoked fish and smoked fishery products excluding bivalve mollusks	5.0
7.1.5. Muscle meat of fish, other than smoked fish	2.0
7.1.6. Crustaceans, cephalopods, other than smoked	5.0
7.1.7. Bivalve mollusks	10.0

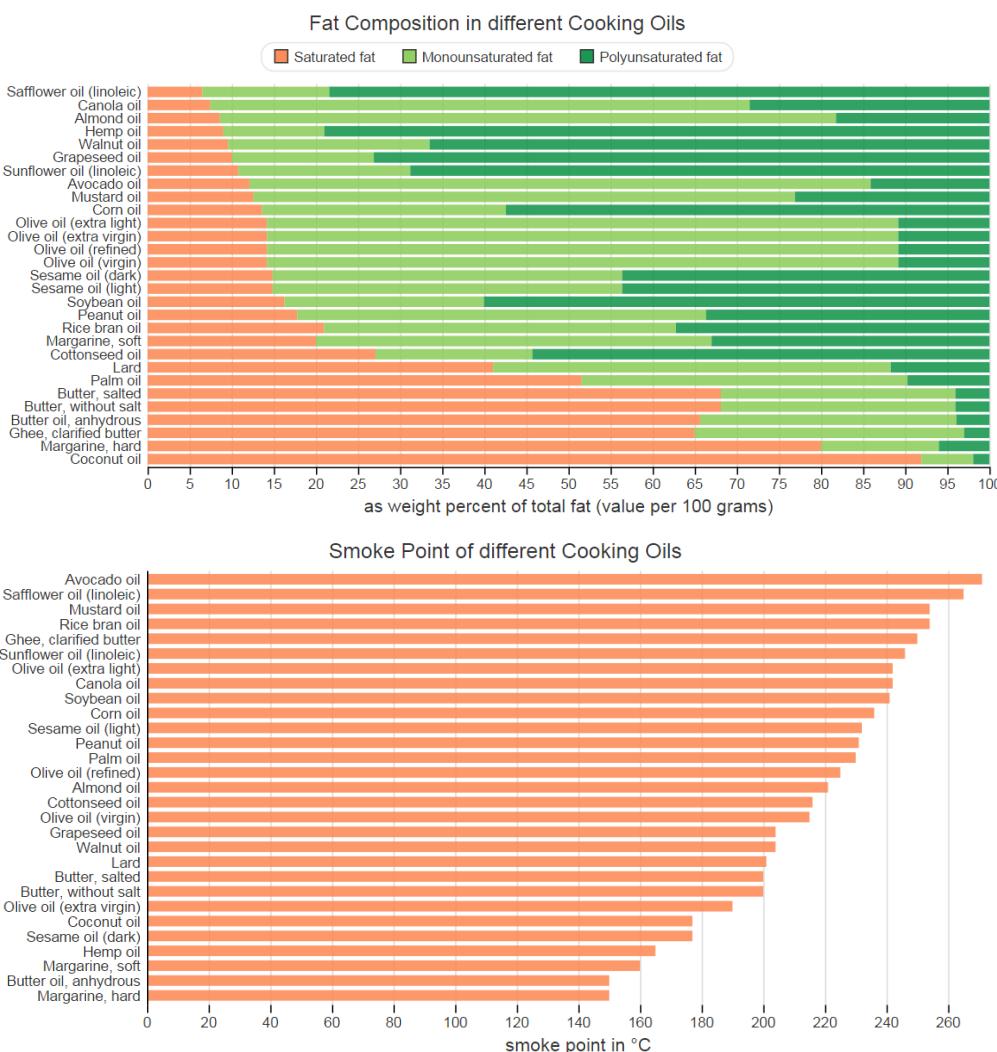
Source: Wenzl, T., et al., *Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2006. 25(7): p. 716-725.

## ANEXO 2. 8. PUNTO DE HUMO, DE INFLAMACIÓN Y AUTO-IGNICIÓN PARA DISTINTOS ACEITES

**Tabla A2. 2. Smoke, Flash and Fire points of common edible fats [12]**

Fat or Oil	Free Fatty Acids (%) <sup>a</sup>	Smoke Point (°C)	Flash Point (°C)	Fire Point (°C)
Castor	n. s.	200	298	335
Coconut	0.2	194	288	329
Corn	n. s.	227	326	359
Cottonseed	0.04	223	322	342
	0.18	185	318	357
Lard	2.30		282	352
Linseed	n. s.	160	309	360
Olive (virgin)	n. s.	199	321	361
Palm	0.06	223	314	341
Peanut	n. s.	229		
	0.09	207	315	342
	0.11	198	333	363
Rapeseed	0.08	218	317	344
Safflower, crude	1.7	159	317	362
Sesame	n. s.	165	319	
Soybean	n. s.	234	328	363
	0.04	213	317	342
Sunflower	n. s.	253		
	0.1	209	316	341
Tallow	2.5		263	332
	0.5		324	357

<sup>a</sup> Abbreviation: n. s., not specified.



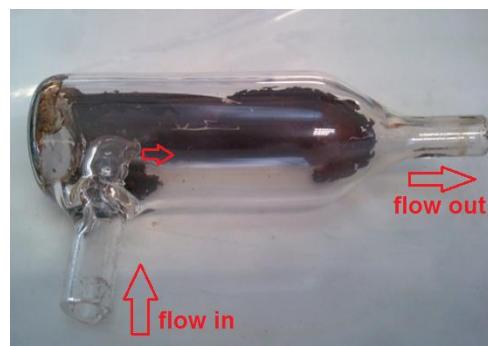
**Figura A2. 8.** Composición y punto de humo para diferentes tipos de aceites [13]

## ANEXO 3. 1. ADECUACIÓN DEL DISPOSITIVO PARA LA MEJORA DE REPRODUCIBILIDAD

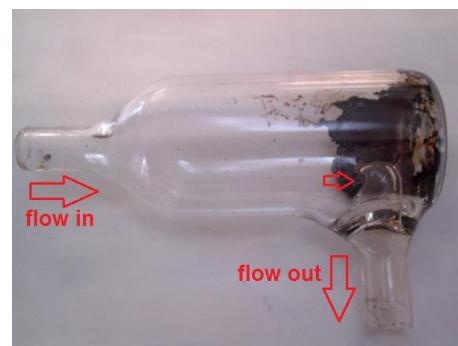
### 3.1.1. Posición de la celda

A lo largo de sucesivos ensayos que se realizaron, se observó cómo la posición de la celda podía ser un factor crítico de cara a mejorar la reproducibilidad del método.

Un indicador claro de éste, es cómo quedaban diferentes residuos tras finalizar un ensayo (Figura A3. 1 y Figura A3. 2). En función de la posición de la celda se aprecian perfiles de suciedad característicos, lo cual muestra cómo es posible que se esté modificando el perfil de desprendimiento de los VOC, y por lo tanto se introduzca una cierta irreproducibilidad.

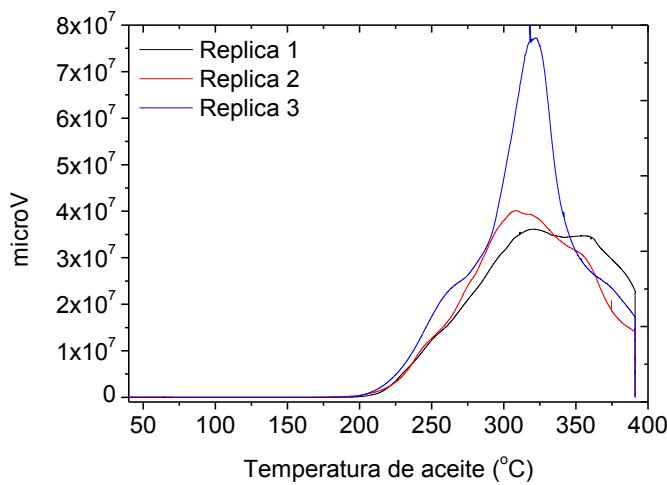


**Figura A3. 1** Representación de celda en posición 1 (entrada del gas portador se realiza por el codo de la celda)

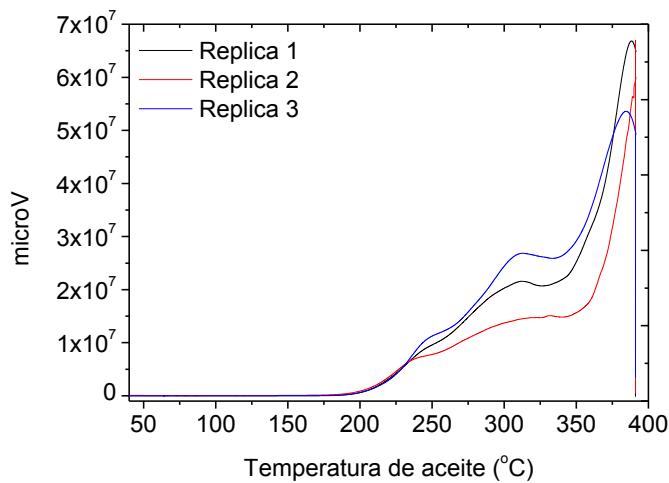


**Figura A3. 2** Representación de celda en posición 2 (entrada del gas portador se realiza por la parte superior de la celda)

Para comprobar cómo afectaba este parámetro, se realizaron 3 réplicas para cada una de las posiciones de la celda. Al observar las señales FID obtenidas (Figura A3. 3 y Figura A3. 4), se observó cómo los perfiles obtenidos para la posición 2 eran más reproducibles entre sí. Por lo tanto, se tomó como posición óptima la nº 2.



**Figura A3.3.** Celda en posición 1. Señal FID de 50μl aceite girasol alto oleico. Rampa 16C·min<sup>-1</sup>, Gas portador Aire 150cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, FID, Rango 100, Atenuación x8



**Figura A3.4** Celda en posición 2. Señal FID de 50μl aceite girasol alto oleico. Rampa 16 C·min<sup>-1</sup>, Gas portador Aire 150cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, FID, Rango 100, Atenuación x8

### 3.1.2. Caudal de gas portador

Los estudios mostrados hasta el momento, fueron sido obtenidos con un flujo de gas portador no optimizado, seleccionado  $150\text{cm}^3/\text{min}$  como valor estándar debido a que es el caudal que se suele utilizar en los análisis TG.

No obstante, llegados a este punto en el cual se están optimizando diversos parámetros, se decidió evaluar cómo afectaba el flujo del gas portador sobre la señal, y así seleccionar el caudal óptimo.

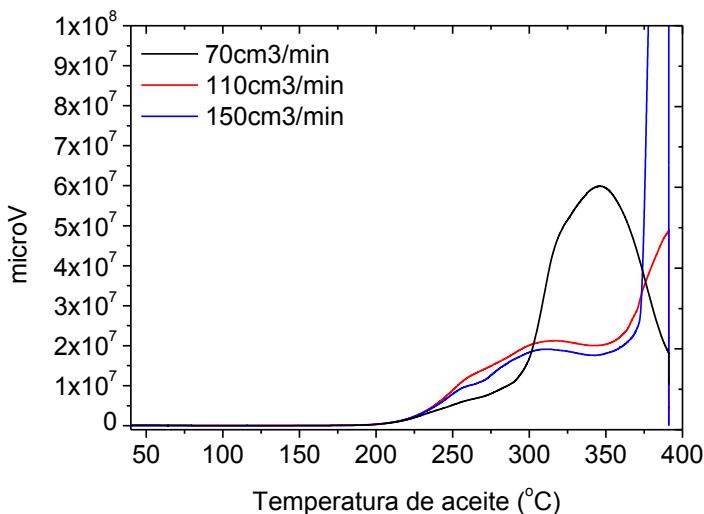
Para seleccionar los caudales de flujo a estudiar, primero se llevó a cabo una selección preliminar en función de la estabilidad del FID (Tabla 3.1). De todos los caudales planteados, algunos de ellos fueron descartados debido a que se trataban de flujos muy elevados y producían la desestabilización de la llama, o incluso que ésta llegara a apagarse.

**Tabla A3.1.** Ensayos preliminares para distintos caudales de gas portador

Caudal de gas portador ( $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ )	Estabilidad del FID
600	NOK. Se apaga la llama
480	NOK. Se apaga la llama
340	NOK. Se apaga la llama
250	NOK. Se desestabiliza la llama, señales anómalas
150	OK
110	OK
70	OK

Tras haber realizado realizar la selección preliminar, se decidió estudiar la señal FID para los caudales  $70$ ,  $110$  y  $150\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Al observar la Figura A3. 5 se aprecian diferentes comportamientos en función del caudal de gas portador. Las señales FID para 110 y 150  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  son muy similares, mientras que para un caudal 70  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  se aprecia cómo puede producirse una posible pre-concentración de los VOCs, ya que se obtienen señales de mayor intensidad que el resto.



**Figura A3. 5** Señal FID de 50 $\mu\text{l}$  aceite girasol alto oleico. Rampa 16 $\text{C}\text{min}^{-1}$ , Gas portador Aire, FID, Rango 100, Atenuación x8

En función de los resultados obtenidos, se decidió seleccionar 150  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  como el valor óptimo debido a que:

- Caudales bajos ( $70 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ) producen una pre-concentración de VOC y que se obtengan perfiles no representativos de la muestra de aceite.
- Caudales elevados ( $\geq 250 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ) desestabilizan el FID o hacen que incluso se apague la llama.

**ANEXO 4. 1. DISOLVENTES Y VALORES CUT OFF****Tabla A4. 1.** Tabla de valores *Cut Off* (nm) de disolventes comunes para espectroscopia UV-Vis

Solvent	Cut Off (nm)	Solvent	Cut Off (nm)
Water	180	Chloroform	245
Acetonitrile	190	Methyl Acetate	260
H-Heptano	197	Ethyl Acetate	260
Cyclohexano	200	Carbon tetrachloride	265
Methanol	205	Benzene	280
N-Propanol	205	Tetrachloroethylene	280
THF	225	Toluene	285
1,2-Dichloroethane	225	Acetone	330
Methylene Chloride	232	Nitromethane	380

## **ANEXO 4. 2. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO**

### **4.2.1. Adecuación del dispositivo a la temperatura de trabajo**

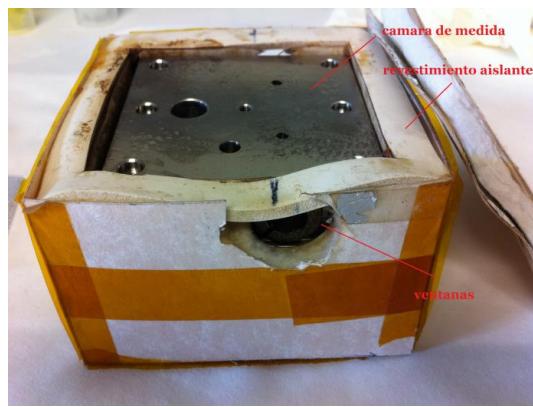
Uno de los primeros inconvenientes que se observó es la máxima temperatura que alcanza el dispositivo (210 °C), lo cual hace que sea insuficiente para la generación de los VOCs durante la degradación del aceite (o alcanzar el punto de humo de algunas de las muestras). Por esta razón se plantearon dos posibles alternativas:

- Incorporar un revestimiento aislante en torno a la celda

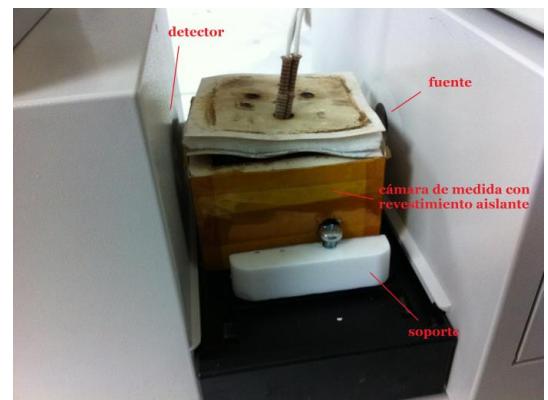
De esta manera, el calor generado por la resistencia no se disiparía y podría ser factible alcanzar temperaturas mayores. Igualmente, permitiría una manipulación más segura del dispositivo, evitando el riesgo de quemaduras o el calentamiento excesivo de algunos de los componentes de la instrumentación sobre la que va incorporado (Figura A4. 1 y Figura A4. 2)

Para ello se eligió un revestimiento de fibra refractaria (Superpak 607<sup>TM</sup> MAX, RS) cuyas especificaciones (temperatura máxima de trabajo 1200°C) se adaptaban a las necesidades de las experiencias.

Tras realizar un ciclo de calentamiento, se observó cómo gracias al revestimiento era posible alcanzar los 280°C. No obstante, tras realizar diversos ensayos, se decidió retirar el revestimiento porque se observó cómo se producía una acumulación de suciedad, que se acababa desprendiendo y generaba una señal de fondo muy significativa.



**Figura A4. 1.** Cámara de medida para gases con el revestimiento aislante

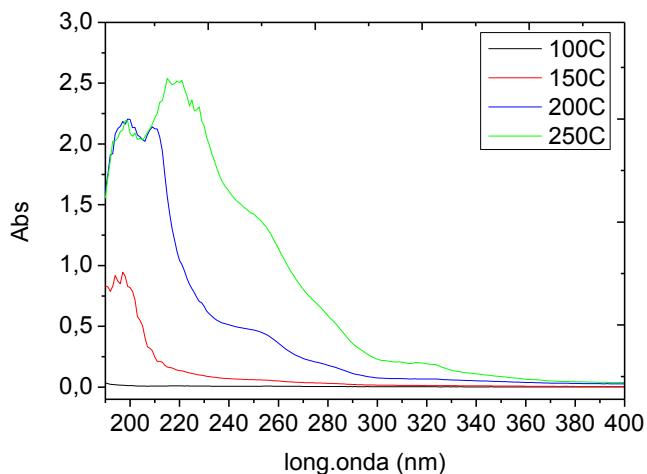


**Figura A4. 2.** Dispositivo para análisis de gases en el compartimento de muestras del espectrofotómetro

- La segunda medida fue la de sustituir la resistencia eléctrica por una nueva de mayor potencia

Tras realizar la modificación, se observó cómo era posible alcanzar 260°C. Gracias a esta modificación, fue posible alcanzar temperaturas suficientemente elevadas como para poder trabajar con muestras de aceite, ya que como se ha visto anteriormente, el punto de humo máximo de las muestras seleccionadas es de 220°C.

Tras haber substituido la resistencia, se decidió realizar un blanco del sistema para comprobar si existía alguna señal de fondo. En la Figura A4. 3 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos a diferentes temperaturas. Se observa cómo surgen unas señales inespecíficas de elevada intensidad, debidas posiblemente a factores externos.



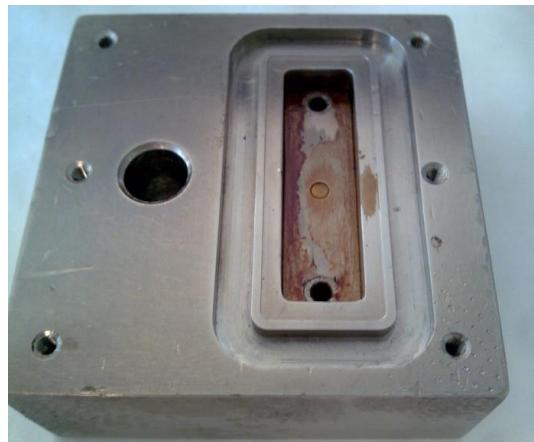
**Figura A4. 3.** Espectros UV-Vis de un blanco sin optimizar

#### 4.2.2. Adecuación del dispositivo para la señal de blanco

Con el fin de identificar a qué razón eran debidas las señales obtenidas al realizar el blanco, se realizó un estudio en profundidad del sistema, identificando cada componente del dispositivo, aislando y realizando su correspondiente blanco para comprobar de donde procedía la señal.

Una vez finalizado el estudio, se llegó a la conclusión de que esta señal inespecífica era debida a un cúmulo de señales generadas por:

- degradarse térmicamente la base de teflón del compartimento de muestra.
- degradarse térmicamente las juntas tóricas que permiten sellar la cámara de medida.
- la posible suciedad que podían quedar en la celda tras realizar un ensayo (Figura A4. 4).



**Figura A4. 4.** Cámara de medida y restos de suciedad de aceite.

Con el fin de solventarlo, se realizaron las siguientes modificaciones:

- Substituir la base de teflón por una base cerámica
- Substituir las juntas tóricas por unas de mayor resistencia térmica
- Desarrollar un protocolo de limpieza exhaustivo

Cabe destacar cómo este último aspecto resultó especialmente problemático. Para asegurarse de la limpieza del dispositivo, se evaluaron diversos protocolos, comprobando a su vez su eficacia mediante la realización de sucesivos blancos.

Para ello, se utilizaron disoluciones de NaOH, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, disolventes universales (basados en una mezcla tolueno, metanol, acetato de metilo y propanona), así como diversos desengrasantes y detergentes comerciales.

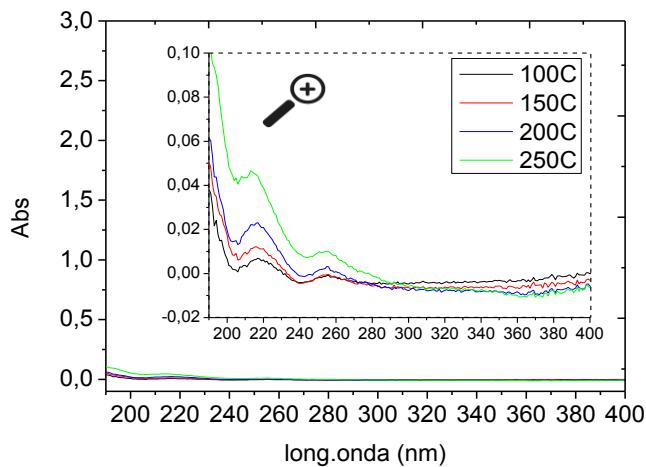
A partir de los resultados experimentales obtenidos con todos estos métodos, se pudo concluir que la mejor forma de limpiar la cámara de medida, teniendo en cuenta el tiempo que conlleva y su efectividad, era mediante el siguiente protocolo:

- Paso 1: retirando la suciedad incrustada con un desengrasante y un material abrasivo (Figura A4. 5)
- Paso 2: eliminando el resto de suciedad mediante una disolución caliente de tensoactivos y ultrasonidos (15min).



**Figura A4. 5.** Útiles para limpieza de la cámara de medida.

En la Figura A4. 6 se muestra la señal del blanco tras haber realizado las mejoras descritas. Se observa cómo la señal del blanco ha sido reducida notablemente respecto a la situación anterior (Figura A4. 3), pasando de valores de absorbancia en torno a 2,5 con el sistema anterior, hasta valores del orden de 0,05 (50 veces menores) con el protocolo optimizado.



**Figura A4.6.** Espectros UV-Vis de un blanco optimizado

A pesar de haber reducido notablemente las señales inespecíficas, se continúa observando una determinada señal. No obstante, debido a que se trata de una señal de intensidad tan pequeña, se puede tomar como despreciable, siendo posible continuar con el resto de estudios y pasar a analizar una muestra de aceite.

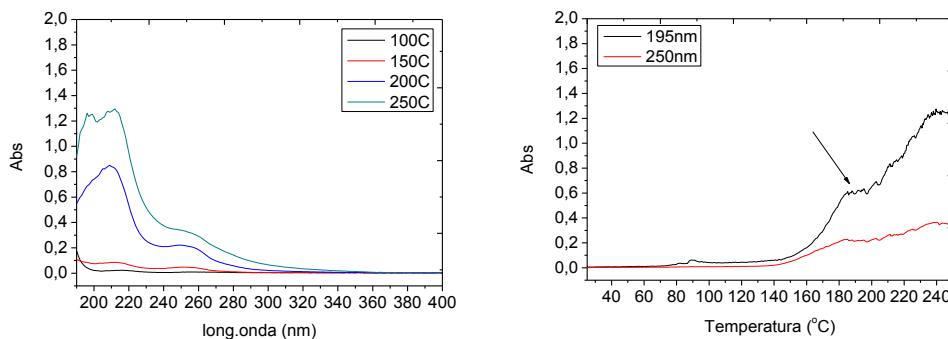
A pesar de considerarla despreciable, como medida de precaución se realizaron blancos con cierta periodicidad con el fin de controlar esta señal y evitar que se volviera significativa.

#### 4.2.3. Adecuación del dispositivo para muestras de aceite

##### A) Corrección de dobles picos

Una vez optimizada la señal del blanco, se empezaron a realizar los primeros análisis de aceites, con el fin de comprobar si la absorbancia era significativa, y a su vez evaluar el tipo de señal que podían generar las muestras de aceite.

En la Figura A4. 7 se muestra cómo evolucionan los espectros UV-Vis al ir aumentando la temperatura, así como los registros cinéticos registrados a longitudes de onda concretas. Se puede apreciar cómo los gases se liberan en dos tiempos diferentes, formándose un pequeño hombro sobre el perfil de la señal, lo cual da lugar a pensar de qué se trata de un efecto anómalo.



**Figura A4. 7.** Espectros UV-Vis y registros cinéticos de  $5\mu\text{L}$  de aceite de girasol alto oleico (compartimento de muestra con cristales de vidrio)

En un principio, se pensó en la existencia de gradientes de temperatura en el sistema, pero tras realizar varios ensayos se pudo demostrar que la razón de estas dobles señales radicaba en los orificios que tiene el dispositivo para poder realizar la alimentación continua de la muestra (ver Figura A4. 8).



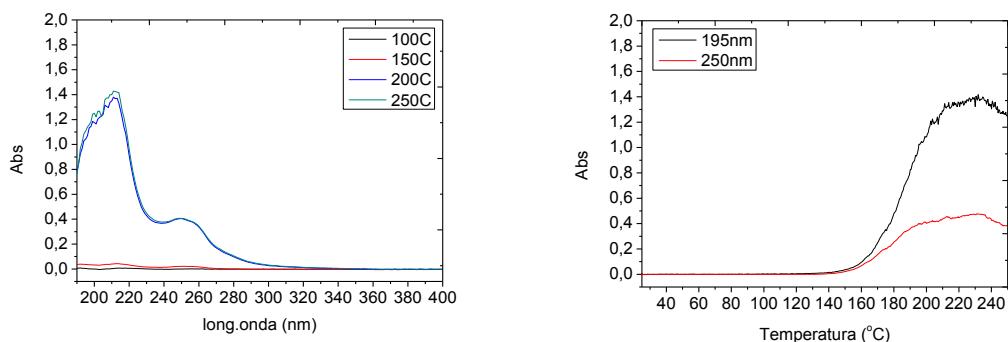
**Figura A4. 8.** Dispositivo con cristales de vidrio en la cámara de muestra

**Figura A4. 9.** Dispositivo con tapones de acero en la cámara de muestra

Este efecto había sido parcialmente anulado depositando (por gravedad) un vidrio sobre ellos; los resultados indican que, por capilaridad, parte de la muestra pasa a los orificios en los que puede producirse un desfase térmico respecto de la temperatura del resto del sistema, dando lugar a la doble volatilización.

Con el fin de solventarlo, se realizó el mismo experimento pero sustituyendo los cristales de vidrio por unos tapones de acero inoxidable que permiten una unión más precisa (Figura A4. 9).

Al repetir el ensayo tras substituir los vidrios por los tornillos, se observó cómo desaparecía el hombro de la señal y se liberaban los gases de una forma continua (Figura A4. 10).

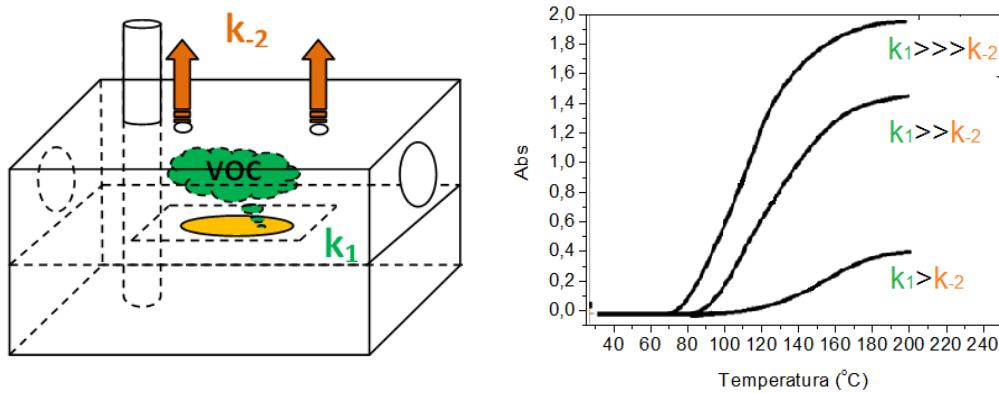


**Figura A4. 10.** Espectros UV-Vis y registros cinéticos de 5 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico (compartimento de muestra con tapones de acero)

Por lo tanto, gracias a la modificación que se realizó, se consiguió una mejor reproducibilidad en la preparación de la muestra (cómo se deposita en el compartimento del dispositivo), lo cual permite una mejora notable en la reproducibilidad de los perfiles VOCs y reducir la aparición de señales anómalas.

### B) Mejora de la reproducibilidad

Todos los ensayos que se realizaron, se obtuvieron trabajando con el dispositivo de análisis de gases abierto en cierta medida (existen dos aberturas en la parte superior de la cámara de volátiles), lo cual supone que los perfiles de señal observados sean el resultado de dos contribuciones diferentes (Figura 4.30):



**Figura A4. 11.** Esquema ilustrativo del dispositivo de análisis de gases y ejemplo de los registros cinéticos con diferentes velocidades de difusión al exterior ( $k_{-2}$ ).

- Por un lado está el perfil de desprendimiento de VOCs por la muestra de aceite ( $k_1$ ).
- Por otro lado se tiene la contribución de la difusión de los gases al exterior ( $k_{-2}$ ).

Inicialmente se decidió trabajar con el dispositivo abierto al aire con el fin de evitar condensaciones del aceite volatilizado y ayudar a mantenerlo limpio; no obstante, es posible que se cometiera una cierta irreproducibilidad entre ensayos debido a los procesos de difusión.

Por lo tanto, con el fin de poner a punto un método de análisis de gases con suficiente reproducibilidad, se planteó la posibilidad de trabajar con el dispositivo cerrado.

Para ello, se incluyó una nueva modificación de la cámara de volátiles, en la cual se colocaron unas conexiones de gases (1/8") (ver Figura A4. 12 y Figura A4. 13), para poder cerrar completamente el dispositivo y poder evitar (o reducir) la difusión de los gases al exterior de la cámara.



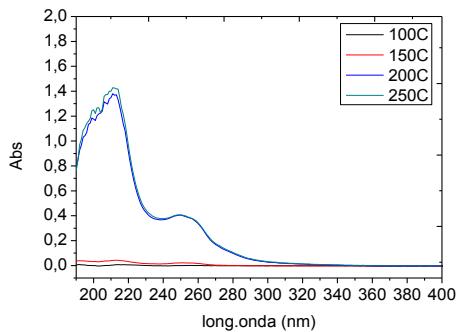
**Figura A4. 12.** Cámara de volátiles.  
Descripción del montaje a realizar



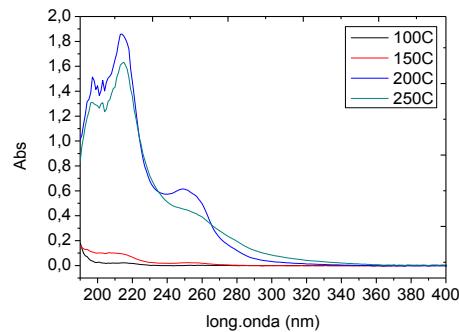
**Figura A4. 13.** Cámara de volátiles tras incorporar las conexiones de gases 1/8"

Para evaluar el efecto de la difusión sobre el perfil de la señal, se analizó la misma muestra con el sistema abierto (difusión) y posteriormente cerrado (acumulación).

En las Figura A4. 14 y Figura A4. 15 se muestran los espectros que se obtuvieron para ambas situaciones. Se observa cómo existen pequeñas diferencias espectrales, además de, como era esperar, una mayor intensidad de la señal en el caso de trabajar mediante acumulación de gases.

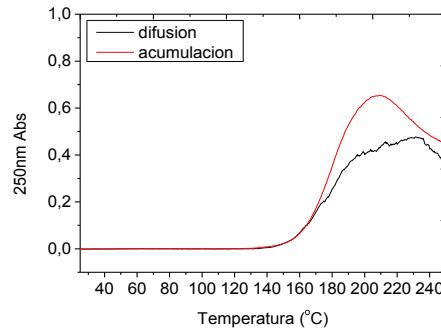
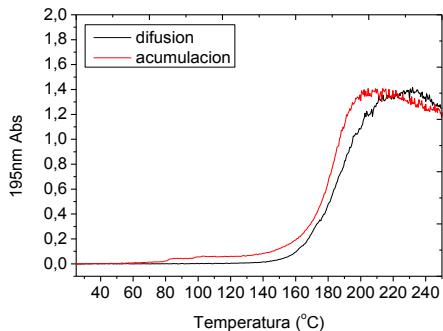


**Figura A4. 14.** Espectros UV-Vis de 5  $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico. Análisis mediante difusión



**Figura A4. 15.** Espectros UV-Vis de 5  $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico. Análisis mediante acumulación

En la Figura A4. 16 se muestra una comparativa de los registros cinéticos para ambas situaciones a dos longitudes de onda diferentes. En ellos se observan ciertas similitudes, no obstante, al trabajar por acumulación se obtienen unos perfiles mucho mejor definidos.

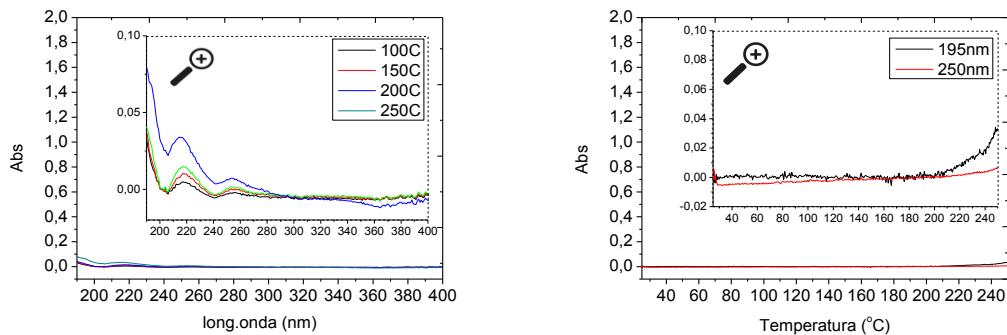


**Figura A4. 16.** Comparativa de registros cinéticos UV-Vis para dos métodos de trabajo. A) Difusión, B) Acumulación

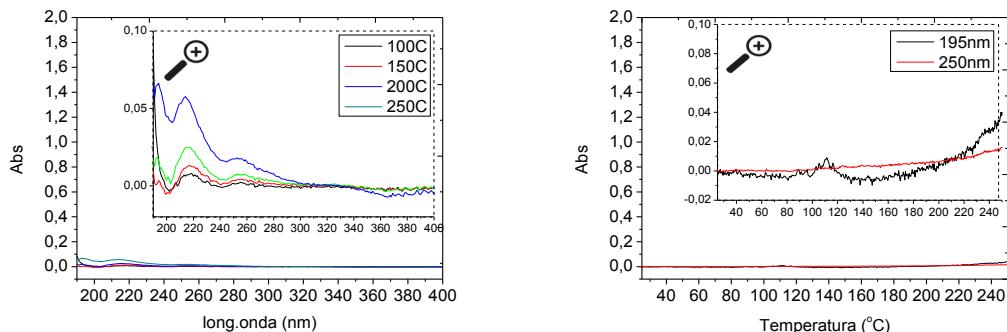
Para demostrar la mejora en la calidad de los resultados, se muestra, a continuación, un estudio comparativo de ambos métodos de trabajo. Primero se detallará el efecto sobre el valor del blanco y después sobre la reproducibilidad.

### C) Comparación de las señales de blanco

En las figuras Figura A4. 17 y Figura A4. 18 se muestran los resultados tras haber realizado un blanco en condiciones de acumulación, o de difusión. Se muestran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas, así como los registros cinéticos para longitudes de onda representativas.



**Figura A4. 17.** Espectros UV-Vis y registros cinéticos del blanco. Método de análisis por difusión



**Figura A4. 18.** Espectros UV-Vis y registros cinéticos del blanco. Método de análisis por acumulación

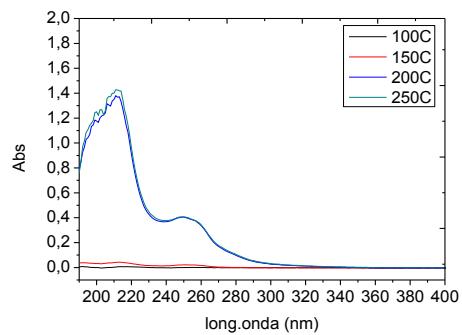
A la vista de los resultados obtenidos, se puede apreciar cómo la señal de fondo se mantiene bajo control en ambos escenarios, sin que se observen grandes diferencias de señal en función del modo de trabajo (difusión o acumulación).

*D) Comparación de la reproducibilidad*

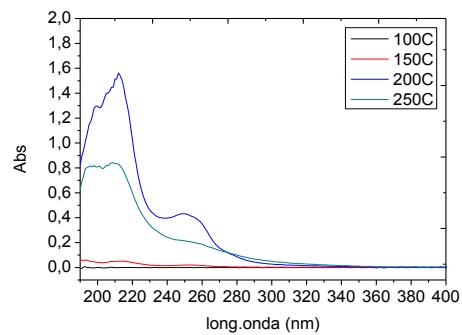
Tras haber comprobado la señal del blanco del sistema, se continúa con el estudio de la reproducibilidad para cada tipo de configuración.

A continuación se muestran los espectros UV-Vis obtenidos para cada réplica de aceite, la comparativa de los registros cinéticos a dos longitudes de onda, y la reproducibilidad calculada a través de la DER de diversos parámetros.

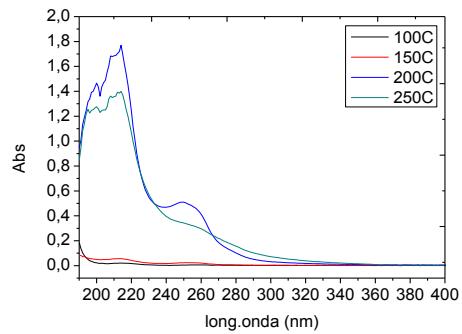
- Reproducibilidad mediante difusión de gases:



**Figura A4. 19.** Espectros UV-Vis de 5 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico. Réplica 1



**Figura A4. 20.** Espectros UV-Vis de 5 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico. Réplica 2

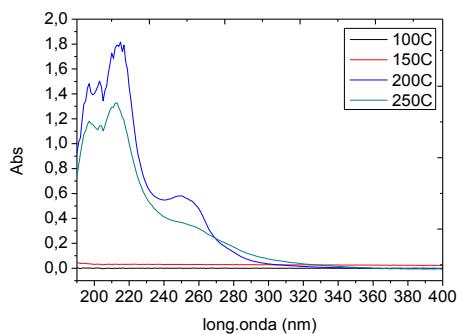
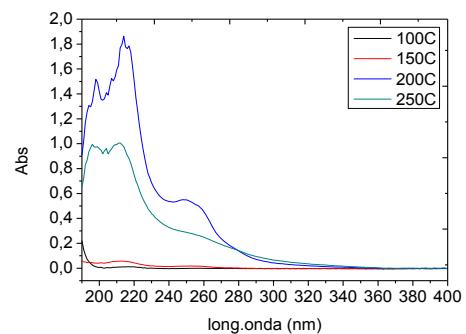
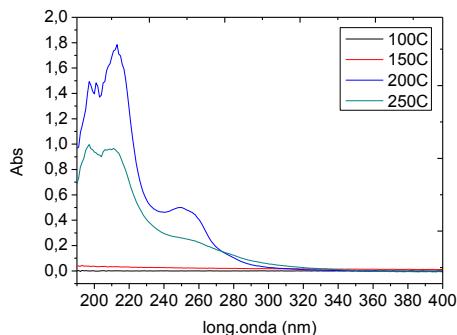


**Figura A4. 21.** Espectros UV-Vis de 5 $\mu$ L de aceite de girasol alto oleico. Réplica 3

**Tabla A4. 2.** Comparativa de resultados por difusión

Muestra	195nm		250nm	
	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área
Réplica 1	130	88,669	137	32,856
Réplica 2	135	84,739	138	30,134
Réplica 3	142	103,574	139	37,806
DER=s/X	4,44%	<b>10,76%</b>	0,72%	<b>11,58%</b>

- Reproducibilidad mediante acumulación de gases:

**Figura A4. 22.** Espectros UV-Vis de 5μL de aceite de girasol alto oleico. Réplica 1**Figura A4. 23.** Espectros UV-Vis de 5μL de aceite de girasol alto oleico. Réplica 2**Figura A4. 24.** Espectros UV-Vis de 5μL de aceite de girasol alto oleico. Réplica 3

**Tabla A4. 3.** Comparativa de resultados por acumulación

Muestra	195nm		250nm	
	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área
Réplica 1	142	94,319	138	39,231
Réplica 2	141	93,187	137	36,203
Réplica 3	144	90,948	140	32,533
DER=s/X	1,07%	<b>1,85%</b>	1,10%	<b>9,32%</b>

Al comparar los resultados, se aprecia una mejora notable de la reproducibilidad al trabajar mediante acumulación de gases, ya que:

- Al realizar diversas réplicas, se observa qué los experimentos son más reproducibles
- Los registros cinéticos son regulares, están mejor definidos y exentos de anómalos
- A través de la DER de las áreas, se observa una mayor reproducibilidad

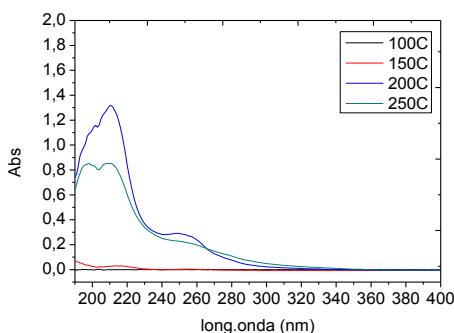
Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se decide tomar como configuración óptima el método de trabajo mediante acumulación de gases.

Finalmente, tras haber realizado diversas mejoras y optimizaciones sobre el dispositivo de análisis de gases (previamente diseñado para otros estudios), fue posible poner a punto un método para el estudio de los VOCs con suficiente reproducibilidad.

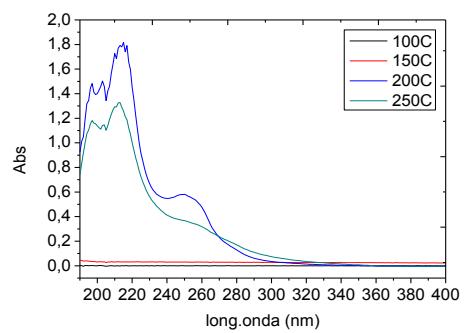
## ANEXO 4. 3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

### 4.3.1. Cantidad de muestra

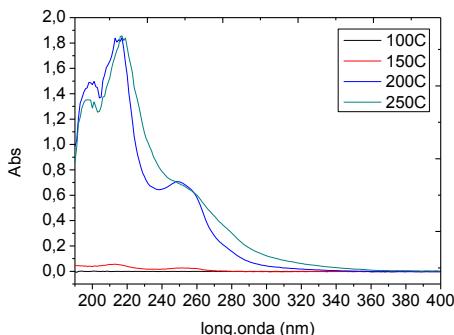
Tras haber puesto a punto el dispositivo instrumental y haber comprobado que la reproducibilidad era aceptable, se decidió continuar estudiando el efecto de la cantidad de muestra. Para ello, se analizaron tres cantidades del mismo tipo de aceite: 2, 5 y 10  $\mu\text{L}$ . Se decidió no analizar mayores cantidades ya que se observó que se pueden producir salpicaduras si la cantidad de muestra era excesiva. A continuación se muestran los espectros obtenidos (Figura A4. 25 a Figura A4. 27), así como la comparativa de los registros cinéticos (Figura A4. 28).



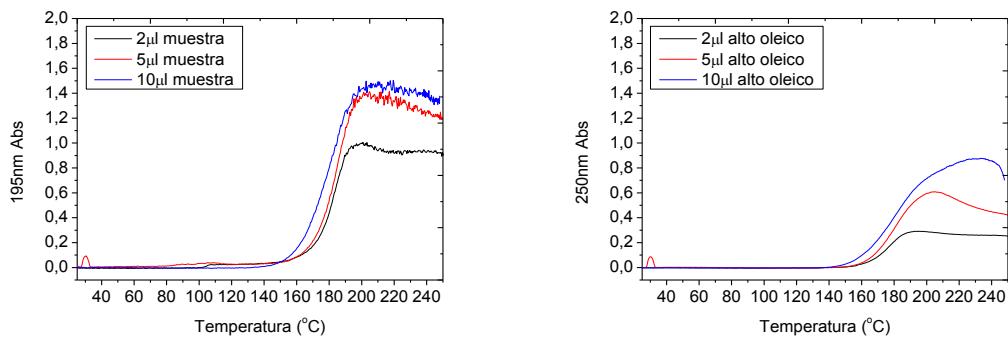
**Figura A4. 25.** Espectros UV-Vis de 2  $\mu\text{L}$  aceite de girasol alto oleico



**Figura A4. 26.** Espectros UV-Vis de 5  $\mu\text{L}$  aceite de girasol alto oleico



**Figura A4. 27.** Espectros UV-Vis de 10  $\mu\text{L}$  aceite de girasol alto oleico



**Figura A4. 28.** Comparativa de registros cinéticos para tres cantidades de muestra

**Tabla A4. 4.** Comparativa de resultados por acumulación

Muestra	195nm		250nm	
	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área
2 μL muestra	144	70,838	140	21,603
5 μL muestra	142	94,319	138	39,231
10 μL muestra	130	102,35	136	57,1

Al observar los registros cinéticos, se aprecia cómo para 250nm se mantiene una cierta proporcionalidad de las señales, liberándose una mayor cantidad de VOCs en función de la cantidad de muestra Figura A4. 29.

En cambio, para 195nm no se aprecia esta tendencia, lo cual puede ser debido a que la señal se encuentra en niveles de saturación del espectrofotómetro y no es posible discernir mayores absorbancias (a 195nm el nivel de saturación se encuentra sobre 1,5Abs).

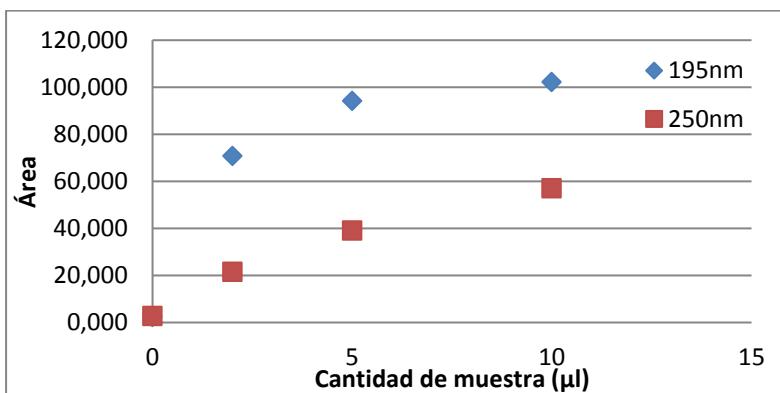
Tras realizar este estudio y evaluar cómo afectaba la cantidad de muestra sobre los VOCs liberados, se decidió tomar como valor óptimo 5 μL de muestra.

A pesar de que, en función del tipo de aceite, podría llegarse a observar saturación de la señal, especialmente a longitudes de onda más bajas, a diferencia

de  $2\mu\text{L}$ , trabajar con  $5\mu\text{L}$  es más reproducible en cuanto a la manipulación de muestra, y por lo tanto la incertidumbre experimental que se cometerá será menor.

**Tabla A4. 5.** Comparativa de resultados

Muestra	Área a 195nm	Área a 250nm
0 $\mu\text{l}$ muestra	2,499	2,845
2 $\mu\text{l}$ muestra	70,838	21,603
5 $\mu\text{l}$ muestra	94,319	39,231
10 $\mu\text{l}$ muestra	102,350	57,100



**Figura A4. 29.** Comparativa de áreas en función de cantidad de muestra

Teniendo en cuenta la relación entre la señal y la cantidad de muestra, así como el estudio de blancos llevado a cabo anteriormente, es posible obtener el límite de detección y de cuantificación; este último sería la cantidad más pequeña que se puede medir para obtener información cuantitativa fiable. El valor obtenido sería:

	195nm	250nm
<b>Límite de detección</b>	$0,024\mu\text{L} = 0,022\text{mg}$	$0,11\mu\text{L} = 0,10\text{mg}$
<b>Límite de cuantificación</b>	$0,081\mu\text{L} = 0,073\text{mg}$	$0,37\mu\text{L} = 0,33\text{mg}$

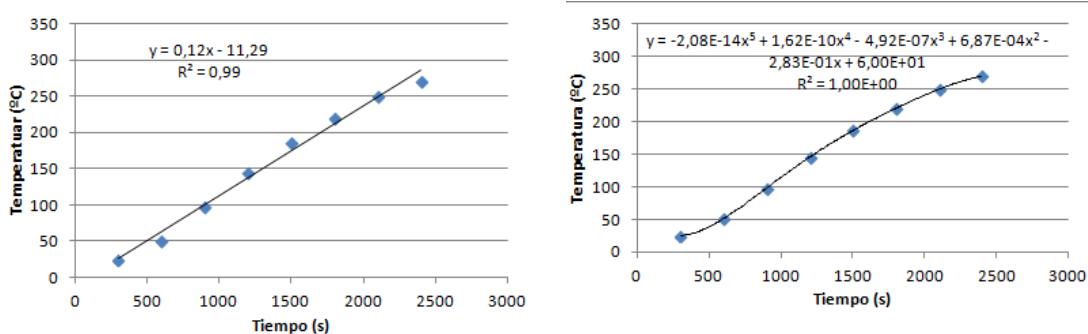
### 4.3.2. Otros parámetros

Durante la optimización de las condiciones experimentales, además de la cantidad de muestra, se contemplaron los siguientes parámetros:

- Rampa de calentamiento

Como se ha descrito anteriormente, la muestra fue calentada a través de una resistencia eléctrica que permite calentar la cámara de medida y es monitorizada con un termopar. De cara a seleccionar el tipo de calentamiento óptimo (continuo, rampa de calentamiento, isoterma...), se seleccionó trabajar con la rampa de calentamiento máxima con el fin de trabajar en condiciones similares a la realidad.

En la Figura A4. 30 se muestra la temperatura de la cámara de medida y su evolución con el tiempo con la máxima rampa de temperatura (aproximadamente  $0,12^{\circ}\text{C/s}$ ). Se puede apreciar cómo para alcanzar  $250^{\circ}\text{C}$ , se requiere que cada ensayo dure en torno a 40min.



**Figura A4. 30.** Evolución de la temperatura de la cámara de medida vs. tiempo con rampa de calentamiento máxima. A) Ajuste lineal, B) Ajuste a polinomio

Si se compara con una situación real de cocinado, se trata de una rampa de calentamiento muy lenta (es debido a la elevada pérdida de calor de la cámara de medida, así como la baja conductividad del

acero). No obstante, se decidió continuar trabajando con el actual dispositivo ya que como se ha visto anteriormente, la inclusión de revestimientos aislantes conlleva otra serie de desventajas (acumulación de suciedad y señal de fondo significativa).

- Derivatización para favorecer la volatilización

Se contempló la posibilidad de incluir determinadas substancias para favorecer la formación de especies volátiles. Finalmente se descartó esta opción debido a que podría desvirtuar el resultado obtenido.

## ANEXO 5. 1. OPTIMIZACIÓN DEL DISPOSITIVO

### 5.1.1. Mejoras en la sensibilidad de la detección

Para que todo el gas formado en la volatilización del aceite forme parte de la muestra, se elimina el tubo muestreador (**F**) (Figura 5.1) y se enfoca la boca de salida (**D**) hacia el espectrofotómetro (Figura A5. 1 y Figura A5. 2). Para lograrlo, fue necesario incorporar una celda de cuarzo cilíndrica, de tal forma que se pudiera adaptar el tubo de salida de la chimenea al compartimento del espectrofotómetro UV-Vis.

Mediante esta modificación se quiso trabajar en unas condiciones mucho más favorables, y trabajar con la totalidad de los VOCs generados para obtener la mayor señal posible. Por lo tanto, este escenario se caracteriza por:

- evita tener que hacer reducciones que puedan desfavorecer el flujo de gases
- se consigue trabajar directamente y en continuo, sin tener que realizar una toma de muestra (mayor complejidad, tiempo, posible desvirtuación de las señales...).



**Figura A5. 1.** Prototipo adaptado al espectrofotómetro



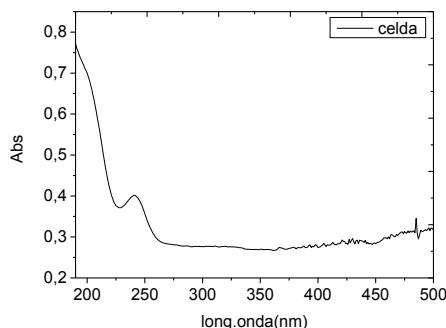
**Figura A5. 2.** Celda de cuarzo en el compartimento del espectrómetro

Previamente a obtener los espectros de los VOCs generados al calentar aceite, se estudió la celda de cuarzo, con el fin de:

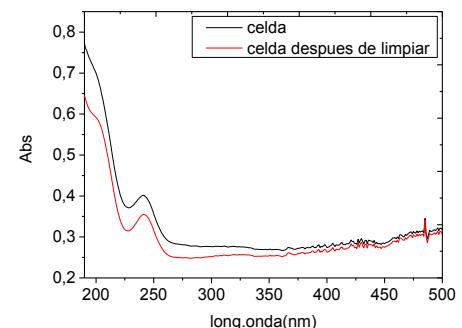
- Conocer el espectro UV-Vis de la celda en sí, cuantificando la señal que absorbe. A su vez, la forma cilíndrica podría generar algún tipo de señal de fondo adicional.
- Comprobar que no se favorece la aparición de una señal de fondo significativa debida a la acumulación de restos procedentes de la muestra.
- Comprobar si existe una variabilidad debida a una posible no homogeneidad de la celda de cuarzo, la cual podría afectar de forma significativa a futuros ensayos.

En la Figura A5. 3 se muestra el espectro UV-Vis de la celda de cuarzo. Se aprecia cómo posee unos valores de Absorbancia muy elevados (lo cual podría dificultar la medida de pequeñas Abs), debidos probablemente:

- la forma de la celda facilita pérdidas por reflexión y llegada de luz parásita al detector
- su elevado espesor comparado con las celdas de cuarzo convencionales.



**Figura A5.3.** Espectros de la celda de cuarzo



**Figura A5.4.** Espectros de la celda de cuarzo tras protocolo de limpieza

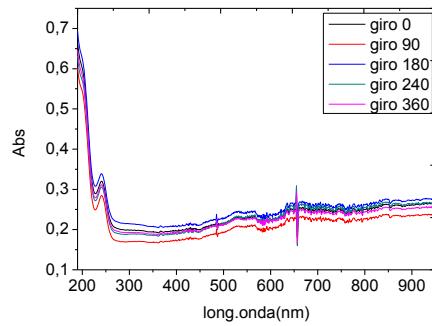
Para comprobar si la señal espectral era debida a la propia celda, o posibles restos de suciedad, se realizó una limpieza exhaustiva de la celda (diversos disolventes, pirolisis a 400°C durante 1h...).

Tras la limpieza, se observa cómo se ha reducido el espectro un cierto grado, pero no en su totalidad (Figura A5. 4). Esto demuestra cómo es debido a la absorbancia intrínseca de la celda y no a posibles restos de suciedad.

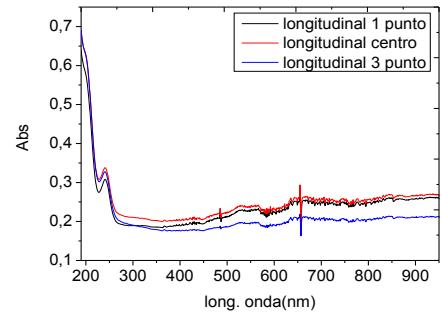
Al realizar un muestreo de la celda en distintas posiciones para evaluar su homogeneidad (Figura A5. 5) y observar los espectros obtenidos (Figura A5. 6 a Figura A5. 8), se aprecia una pequeña variabilidad en función de la posición exacta, aunque no es muy elevada y puede solventarse colocando la celda sobre el compartimento de muestra de una forma reproducible.



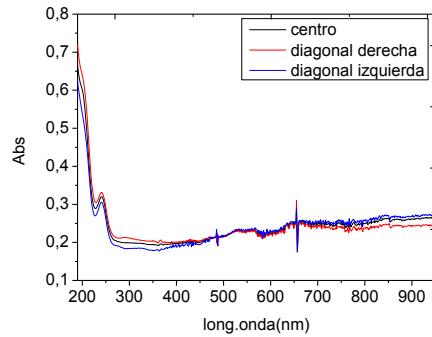
**Figura A5. 5.** Celda de cuarzo y esquema ilustrativo de las distintas posiciones de muestreo



**Figura A5.6.** Espectros de la celda de cuarzo, en determinadas ángulos



**Figura A5.7.** Espectros de la celda de cuarzo, en determinadas longitudes

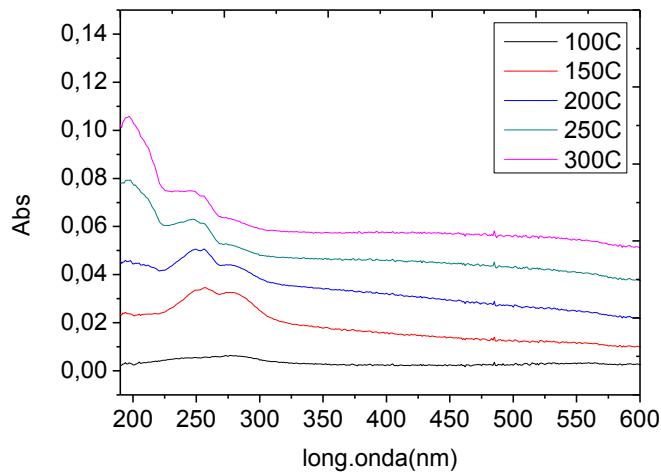


**Figura A5.8.** Espectros de la celda de cuarzo, en determinadas diagonales

Tras finalizar el estudio de la celda de cuarzo, se continuó analizando los espectros UV-Vis generados por el aceite con el fin de evaluar si las mejoras realizadas habían surgido efecto y se lograba obtener mayores señales UV-Vis.

En la Figura A5. 9 se observan los espectros obtenidos al calentarse una muestra de aceite. Se observa cómo mediante las modificaciones realizadas, se logró obtener unos espectros más definidos y con valores de absorbancia mayores que con el anterior diseño.

No obstante, continúa apareciendo una considerable señal de dispersión, sobre la cual se solapan los picos espectrales en torno a 200 y 250nm.



**Figura A5. 9.** Espectros de VOCs generados al calentar 100ml de aceite de girasol alto oleico

A pesar de que se habría mejorado la señal respecto al anterior prototipo, las bandas UV-Vis continúan siendo pequeñas en comparación con las señales de dispersión producidas. Por ello, se continuó mejorando el dispositivo con el fin de lograr una mayor optimización de la señal UV-Vis.

### 5.1.2. Mejoras en las condiciones de trabajo y la hidrodinámica del sistema

#### A) Longitud de las conducciones

Partiendo de la hipótesis de que la señal de fondo observada es debida a la retención de muestra tras sucesivos ensayos, hay varias formas de reducirla:

- Reducir la longitud de las conducciones hasta la menor distancia posible, con el fin de evitar que se enfríen los gases y condensen
- Cubrir las conducciones con algún tipo de sistema termostatizado (ej. manta térmica)
- Incorporar un filtro que elimine el humo generado, pero que no retenga el resto de VOCs (para evitar que desvirtúe la señal).

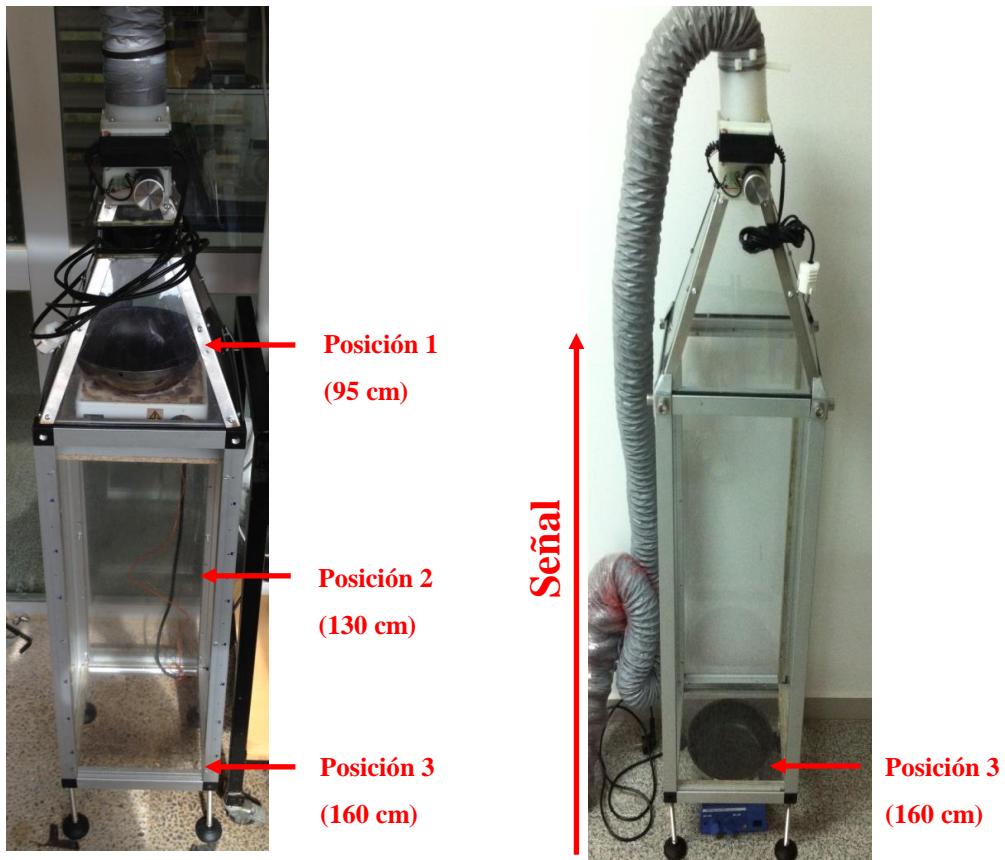
Finalmente se optó por reducir las conducciones del prototipo a la mínima longitud posible. En la Figura A5. 10 se muestra cómo hubo que disponer el montaje para poder adaptarlo al compartimento de muestras del espectrofotómetro UV-Vis.



**Figura A5. 10.** Montaje del dispositivo

Además de reducir notablemente las conducciones, sobre el actual dispositivo se realizó una mejora adicional. Mediante la inclusión de diversos niveles en la chimenea, fue posible colocar la sartén a diferentes alturas respecto del suelo (Figura A5. 11), pudiendo de esta forma reducir aún más la distancia entre la sartén y el espectrofotómetro.

En los anteriores dispositivos (Figura A5. 12), la sartén se colocó en la parte inferior. No obstante, tras valorarlo detenidamente, se pensó que la distancia era muy superior a una situación real y de ahí que se pudieran obtener señales inferiores a las que debería.



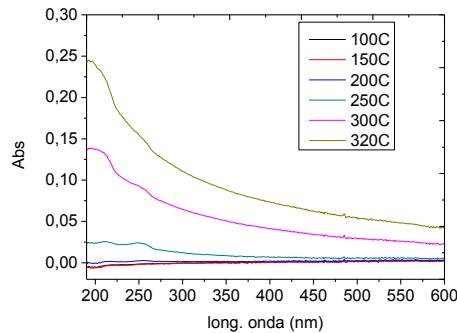
**Figura A5. 11.** Sistema propuesto con distintas posiciones (distancia total desde sartén al espectrofotómetro)

**Figura A5. 12.** Primer sistema con una única posición

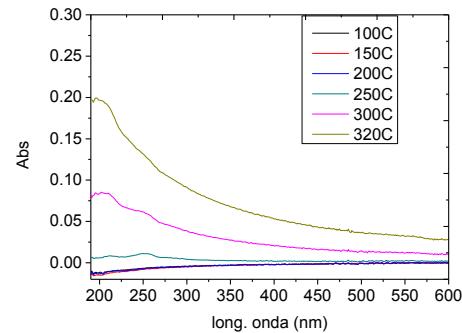
Conforme mayor sea la distancia entre la formación de los VOCs y el espectrofotómetro, se espera obtener una menor señal debido a su enfriamiento y condensación sobre las conducciones.

Una vez realizadas las modificaciones, se decidió evaluar el tipo de señal que permitía obtener este dispositivo. Para ello, se analizaron varias réplicas de aceite para comprobar a su vez la reproducibilidad del método, colocando la sartén en la posición nº1 para conseguir la máxima sensibilidad de señal.

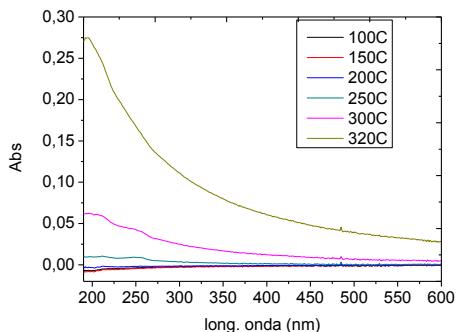
A continuación se muestran los espectros UV-Vis (Figura A5. 13 a Figura A5. 15) y los registros cinéticos (Figura A5. 17) de las réplicas. Además, de forma adicional en la Figura A5. 16 se muestra la temperatura de los gases en el momento de su detección (se determinó mediante un termopar). Esto permite asegurarse de que las variaciones en los espectros no son debidas a un posible enfriamiento y condensación de los VOCs.



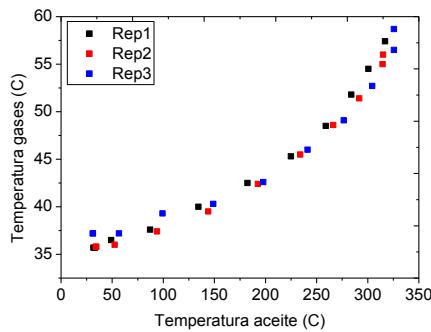
**Figura A5. 13.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº1



**Figura A5. 14.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº2



**Figura A5. 15.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite de girasol alto oleico. Réplica nº3



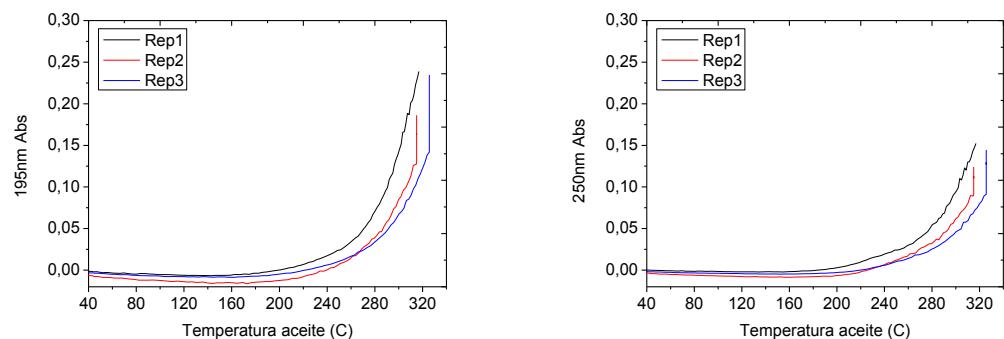
**Figura A5. 16.** Comparativa temperatura gases

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden apreciar las siguientes conclusiones:

- Tras realizar las mejoras, los espectros obtenidos difieren bastante de los obtenidos anteriormente (Figura A5. 9). Se observa una señal total con varias contribuciones: unas bandas espectrales en torno a 200 y 250nm, junto a una señal de dispersión característica.
- Gracias a las modificaciones que se realizaron, fue posible mejorar los espectros UV-Vis y conseguir bandas más intensas. Probablemente debido a que se ha desfavorecido la condensación de los VOCs.
- A pesar de haber reducido el enfriamiento y condensación de los VOCs, no fue posible eliminar por completo la señal de dispersión.
- La temperatura de los gases fue bastante reproducible entre diferentes ensayos.

Al observar cómo evolucionan los espectros mediante los registros cinéticos (Figura 5.24), se aprecia cómo existe una cierta irreproducibilidad entre

ensayos. Si se calcula la DER de las áreas (Tabla A5. 1), se aprecia cómo se sitúan en torno al 30%.



**Figura A5. 17.** Comparativa registros para distintas réplicas

**Tabla A5. 1.** Comparativa de resultados

Muestra	195nm		250nm	
	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área	T <sup>a</sup> de detección (°C)	Área
Réplica 1	180	6,384	190	4,556
Réplica 2	190	4,418	200	3,284
Réplica 3	200	3,504	210	2,409
DER=s/X	5,26%	<b>30,86%</b>	5,00%	<b>31,60%</b>

A pesar de que la DER es del 30%, se consideró que la reproducibilidad era aceptable, para continuar trabajando y estudiar otros parámetros.

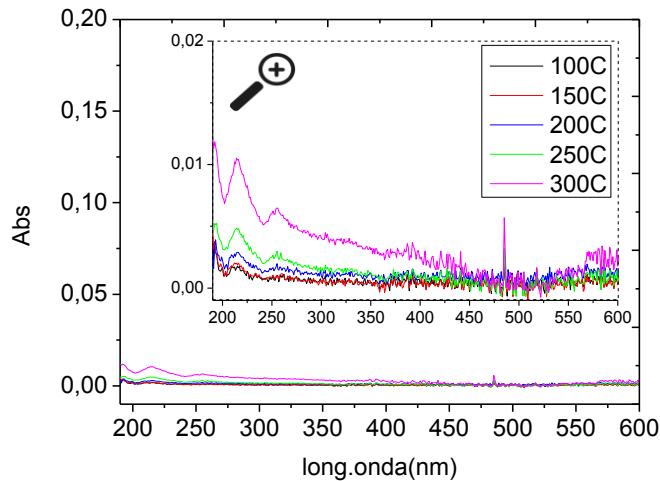
*B) Protocolo de trabajo: medida de blanco*

Con el fin de comprobar si las mejoras realizadas afectaban a la señal del blanco y era posible trabajar en estas condiciones, se hizo un estudio de comprobación sobre la señal del fondo del sistema.

En anteriores estudios de UV-Vis a escala de laboratorio, se había podido constatar en repetidas ocasiones cómo la señal de fondo es un parámetro clave en la puesta a punto del método. Uno de los parámetros críticos a la hora de reducir la señal de fondo, es realizar una limpieza exhaustiva del dispositivo. Por esa razón, se desarrolló el siguiente protocolo de limpieza:

- Limpiar la sartén con un tensioactivo comercial junto a la acción de una pequeña abrasión con un estropajo (si fuera necesario, es posible utilizar un desengrasante comercial).
- La celda de cuarzo se limpia conforme al protocolo de limpieza mostrado anteriormente.
- Se aclaran ambos con agua destilada en abundancia, para eliminar los posibles restos. Finalmente se seca.

Tras realizar el protocolo de limpieza, se obtuvo la señal del blanco del sistema con los parámetros estándar usados en el apartado anterior. En la Figura A5. 18 se observa cómo se obtienen unos espectros de baja intensidad, con una señal de fondo máxima en torno a 0,01 Abs.



**Figura A5. 18.** Espectros UV-Vis de blanco

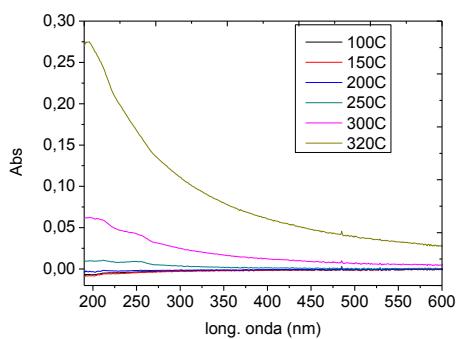
Sería posible reducir la señal de fondo y de esta forma optimizar el blanco (por ejemplo cambiando conducciones, limpiándolo exhaustivamente...), no obstante, esto requeriría mucho trabajo adicional entre ensayos.

Si se compara la señal de fondo, con las señales de los VOCs del aceite y con los resultados experimentales del apartado anterior (Figura A5. 13), se observa cómo la señal de fondo no es significativa. Por lo tanto, fue asumible trabajar con el método descrito. A pesar de ello, cada cierto número de ensayos se estudiaba el blanco para controlar esta señal de fondo y evitar que se pudiera volver significativa.

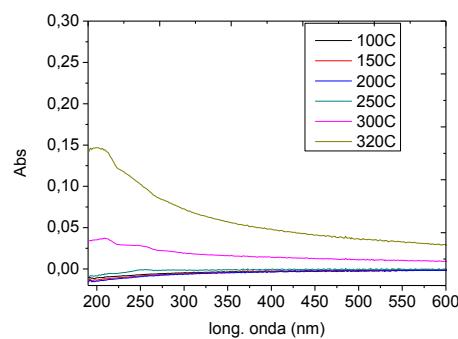
### C) Distancia sartén-espectrofotómetro

Tras haber obtenido la señal del blanco y ver que la reproducibilidad del método era aceptable, se decidió evaluar cómo afectaba la distancia de la sartén y el espectrofotómetro sobre las señales UV-Vis. Para ello, se obtuvieron los espectros UV-Vis de los VOCs formados al calentar el aceite, en las tres posiciones diferentes ya descritas durante la optimización del prototipo (Figura A5. 11).

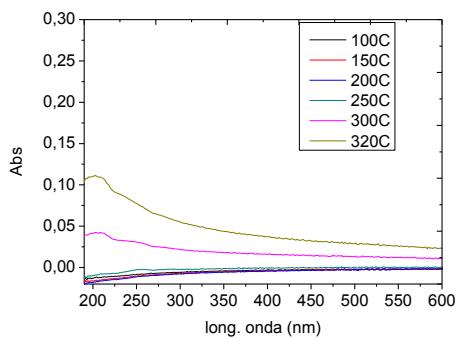
Al comparar los espectros obtenidos a distintas distancias (Figura A5. 19 a Figura A5. 21), los registros cinéticos (Figura A5. 23), se pueden observar las siguientes conclusiones:



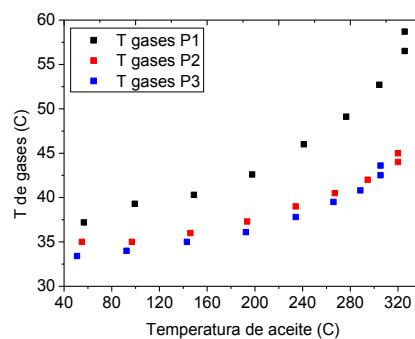
**Figura A5. 19.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol. Posición n°1 (95cm)



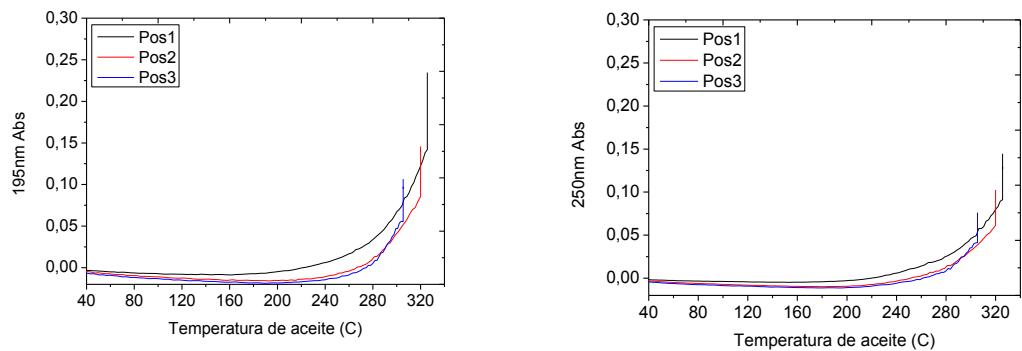
**Figura A5. 20.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol. Posición n°2 (130cm)



**Figura A5. 21.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite girasol. Posición n°3(160cm)



**Figura A5. 22.** Comparativa temperatura gases



**Figura A5. 23.** Comparativa registros cinéticos para distintas posiciones

- La temperatura de los gases a la cual llegan los gases al espectrofotómetro, difieren según la posición de la sartén entre 5-15°C (dependiendo de la temperatura del aceite).
- La forma de los espectros UV-Vis es diferente en función de la posición. Probablemente al trabajar a menores temperaturas (posición 2 y 3), aquellos VOCs menos volátiles acaban condensando antes de poder detectarlos.
- Debido a la mayor temperatura de los gases al trabajar en la posición nº1, se obtienen unos valores de Abs mayores que el resto. A su vez, la temperatura del aceite a la cual se detectan los primeros VOCs, es significativamente menor que para las otras posiciones.

Por lo tanto, a la vista de los resultados, se decidió tomar como posición óptima la nº1 por las siguientes razones:

- Existe una mayor representatividad de los resultados obtenidos, ya que la distancia entre una campana extractora (possible localización del sensor a desarrollar) y la encimera con la sartén, se encuentra en torno a 60cm.

Hubiera sido posible trabajar a 60cm de distancia, no obstante hubiera supuesto un rediseño completo del prototipo. Por lo tanto se decidió trabajar con 95cm por ser lo más próximo a una situación real.

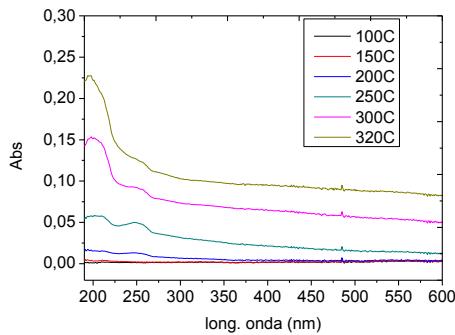
- Debido a que la temperatura de los gases es superior que el resto de posiciones 2 y 3, se obtuvieron unas señales espectrales mayores. A su vez, la temperatura a la cual comenzaron a detectarse los VOS fue inferior.

#### *D) Necesidad de un ventilador y flujo utilizado*

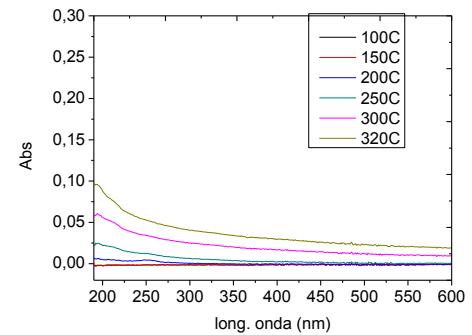
Desde un principio se consideraron los pros y contras de introducir un ventilador en el sistema. Previsiblemente al trabajar con ventilador se diluirán los gases y se obtendrán señales menores, en comparación con la difusión natural, mediante la cual se obtendrían mayores concentraciones de VOCs y por tanto mayores señales UV-Vis.

El inconveniente de la difusión natural es que propicia el estancamiento de los volátiles, por tanto, el aumento de la señal de fondo, posibles cambios en la composición (reacciones en fase gas) y el empeoramiento de la reproducibilidad.

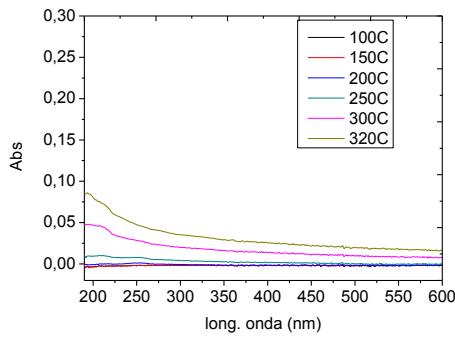
Para comprobarlo, se obtuvieron los espectros UV-Vis de los VOCs generados al calentar aceite en diferentes escenarios donde se modifica el flujo de gas. Al comparar los espectros UV-Vis obtenidos (Figura A5. 24 a Figura A5. 26) y los registros cinéticos (Figura A5. 28), se pueden apreciar las siguientes conclusiones.



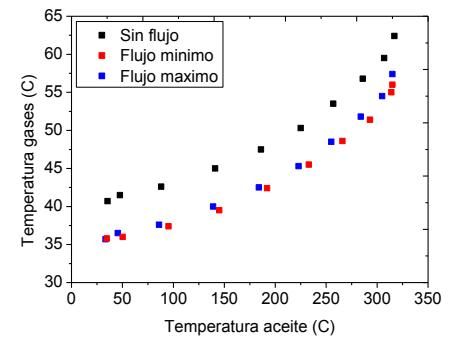
**Figura A5. 24.** Espectros UV-Vis de 10ml de girasol alto oleico. Sin flujo



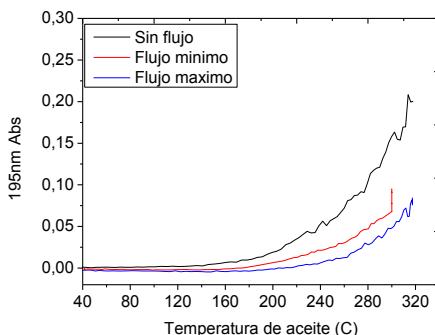
**Figura A5. 25.** Espectros UV-Vis de 10ml de girasol alto oleico. Flujo mínimo



**Figura A5. 26.** Espectros UV-Vis de 10ml de girasol alto oleico. Flujo máximo



**Figura A5. 27.** Comparativa temperatura gases



**Figura A5. 28.** Comparativa registros cinéticos para diferentes flujos de gases

- Al trabajar sin ventilador, se produce una preconcentración de gases de forma que se obtienen mayores Abs.
- Con ventiladores se observa cómo los espectros UV-Vis son diferentes. Esto puede ser debido a:
  - o al enfriar los gases condensan
  - o quedan diluidos con los del ambiente
- No hay mucha diferencia entre trabajar con un ventilador a flujo máximo o mínimo, especialmente en cuanto a la forma de los espectros se refiere.

A pesar de que los resultados muestran cómo es mejor trabajar sin ventilador ya que se obtienen espectros UV-Vis más definidos, de valores de Abs superiores y se detectan los VOCs a temperaturas del aceite inferiores; se decidió trabajar con flujo máximo por las siguientes razones:

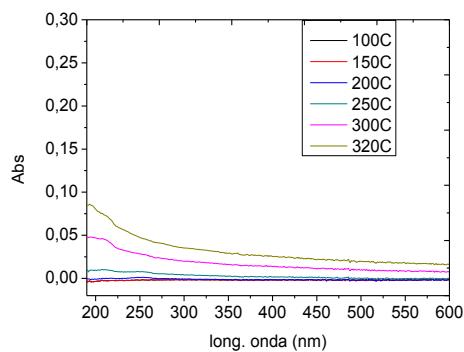
- Sin ventilador previsiblemente obtendremos un falso perfil de desprendimiento de VOCs, por tanto no sea fiel a una situación real en una cocina.
- Tener una mejor reproducibilidad entre ensayos. Un ventilador que aporta un flujo constante, evitará así posibles variabilidades debidas a la velocidad de difusión de los VOCs.

Por lo tanto, a la vista de los resultados y las razones descritas para cada escenario, se decide seleccionar el flujo máximo  $160\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  como el caudal óptimo.

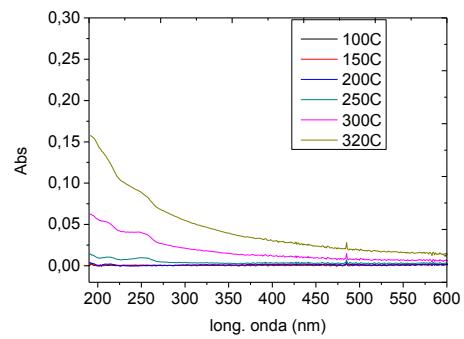
### E) Cantidad de muestra

Tras optimizar diversos parámetros, se decidió comprobar si existía algún tipo de dependencia de la señal UV-Vis con la cantidad de muestra, más allá de las que se podrían esperar como una mayor intensidad de las señales.

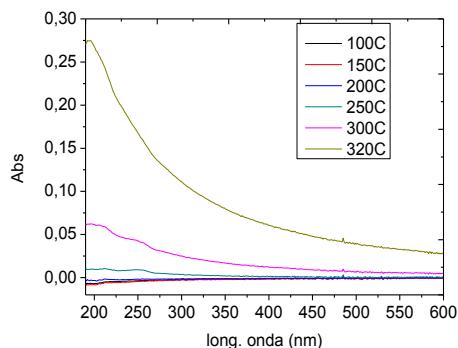
Se ensayaron tres cantidades distintas de aceite de girasol alto oleico: 10, 50 y 250 mL. Como se aprecia en las Figura A5. 29 y Figura A5. 30, además del esperable cambio de absorbancia al aumentar la cantidad de muestra, no hay diferencias en cuanto a la evolución y forma de los espectros, independientemente de la cantidad de aceite que se utilice.



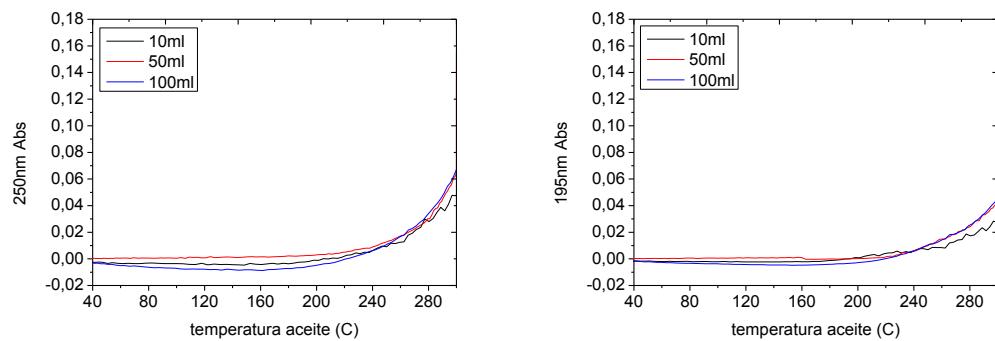
**Figura A5. 29.** Espectros UV-Vis de 10ml de aceite



**Figura A5. 30.** Espectros UV-Vis de 50ml de aceite



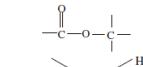
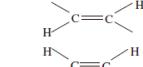
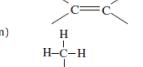
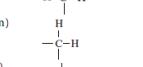
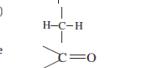
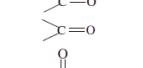
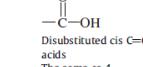
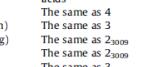
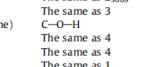
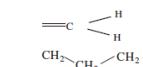
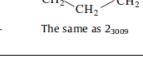
**Figura A5. 31.** Espectros UV-Vis de 250ml de aceite



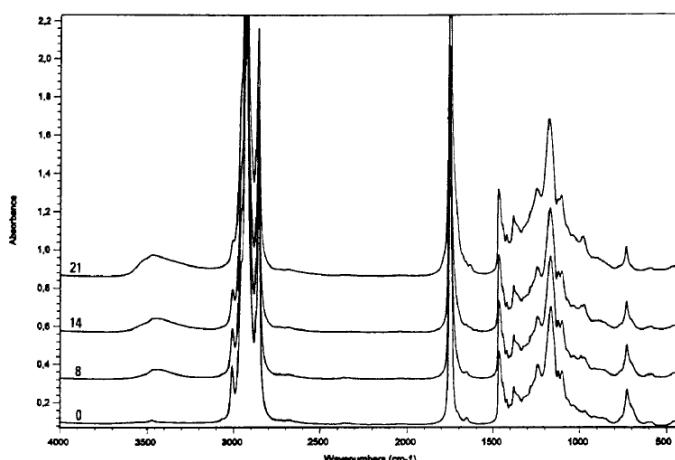
**Figura A5. 32.** Comparativa de registros cinéticos para tres cantidades de muestras

## ANEXO 6. 1. ESTUDIOS IR DE ACEITES Y ASIGNACIÓN DE BANDAS

**Tabla A6. 1. Regiones del espectro IR de los aceites y descripción detallada**

Absorption bands No.	Range (cm <sup>-1</sup> )	Nominal frequency (cm <sup>-1</sup> )	Functional group	Mode of vibration	PSU <sup>c</sup>	Absorption intensity <sup>d</sup>
1	3550-3450	3473	=C=O (ester)	Overtone		w
2	3035-2989	3025 <sup>a</sup>	=C-H (trans)	Stretching		vw
		3009 <sup>a</sup>	=C-H (cis)	Stretching		m
3	2989-2949	2953 <sup>a</sup>	-C-H (CH <sub>3</sub> )	Stretching (asym)		m
4	2949-2881	2926 <sup>a</sup>	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Stretching (asym)		vs
5	2881-2780	2854 <sup>a</sup>	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Stretching (sym)		vs
6	2750-2500	2677	Carbonyl group	Fermi resonance		w
7	1850-1677	1744 <sup>a</sup>	=C=O (ester, aldehyde, ketone, anhydride)	Stretching		vs
		1711 <sup>a</sup>	=C=O (free fatty acid)	Stretching		vw
8	1667-1625	1654	C=C (cis)	Stretching	Disubstituted cis C=C of acyl groups of oleic and linoleic acids	w
9	1486-1446	1464 <sup>b</sup>	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Scissoring	The same as 4	m
10	1446-1425	1450 <sup>b</sup>	-C-H (CH <sub>3</sub> )	Stretching (asym)	The same as 3	m
11	1425-1407	1418 <sup>a</sup>	=C-H (cis)	Bending (rocking)	The same as 2 <sub>3009</sub>	w
12	1407-1390	1397 <sup>b</sup>	=C-H (cis)	Bending	The same as 2 <sub>3009</sub>	w
13	1390-1371	1377 <sup>a</sup>	=C-H (CH <sub>3</sub> )	Bending (sym)	The same as 3	m
14	1371-1331	1359 <sup>b</sup>	O-H	Bending (in-plane)	C-O-H	vw
15	1290-1215	1238	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Bending	The same as 4	m
16	1215-1147	1163	-C-H (CH <sub>2</sub> )	Bending	The same as 4	s
17	1127-1111	1120 <sup>a</sup>	-C-O (ester)	Stretching	The same as 1	m
18	1111-1072	1099 <sup>a</sup>	-C-O (ester)	Stretching	The same as 1	m
19	1006-929	968 <sup>a</sup>	-HC=CH- (trans)	Bending (out-of-plane)	The same as 2 <sub>3025</sub>	w
20	929-885	914 <sup>a</sup>	-HC=CH- (cis)	Bending (out-of-plane)	The same as 2 <sub>3009</sub>	w
21	885-802	850 <sup>b</sup>	=CH <sub>2</sub>	Wagging		w
22	802-630	723 <sup>a</sup>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Rocking		m
		-HC=CH- (cis)	Bending (out-of-plane)	The same as 2 <sub>3009</sub>	w	

A continuación se muestran los espectros IR del aceite y su variación tras haberlo sometido a su degradación oxidativa.



**Figura A6. 1.** Espectro IR de aceite de colza después de 0, 8, 14 y 21 días bajo condiciones oxidativas [14]

**Tabla A6. 2.** Descripción de los cambios producidos en el espectro IR del aceite sometido a degradación oxidativa [14]

Description of feature	Stage	Significance
Band near $3468\text{cm}^{-1}$	FS	Non-oxidised sample
Broadening of band from $3600$ to $3100\text{cm}^{-1}$	End of FS	Oxidation. Presence of hydroperoxides
Broad band near $3445\text{cm}^{-1}$	SS	Oxidised sample. Large proportion of hydroperoxides
Broad band near $3468\text{cm}^{-1}$	TS	Advanced stage of oxidation. Appreciable proportion of alcohols
Slight decrease in frequency value of band near $3006\text{cm}^{-1}$	End of FS	Disappearance of <i>cis</i> double bonds. The lower the frequency value, the more advanced the oxidation
Sharp decrease in frequency value of band near $3006\text{cm}^{-1}$	Beginning of SS	
Extinction of band near $3006\text{cm}^{-1}$	TS	Disappearance of <i>cis</i> double bonds. Very advanced oxidation process
Slight decrease in frequency value of band near $1746\text{cm}^{-1}$	Beginning of SS	Presence of carboxylic compounds. The lower the frequency value, the more advanced the oxidation process
Frequency value of band near $1744\text{cm}^{-1}$	Middle or end of SS	
Extinction of band at $1654\text{cm}^{-1}$	Usually in transition between SS and TS	Disappearance of <i>cis</i> double bonds
Appearance of band near $1630\text{cm}^{-1}$	In transition between SS and TS	Presence of unsaturated aldehydic or ketonic groups in appreciable proportions
Sharp decrease (or increase) in frequency value of band near $1119\text{cm}^{-1}$ (or near $1163\text{cm}^{-1}$ )	In transition between FS and SS	Oxidised sample. The lower (or higher) the frequency value, the more advanced the oxidation process
Band at $988\text{cm}^{-1}$	In transition between FS and SS	Presence of <i>trans,trans</i> - and/or <i>cis,trans</i> -conjugated olefinic double bonds
Maximum absorption of band	Beginning of SS	
Maximum absorption of band $967\text{--}976\text{cm}^{-1}$	In transition between SS and TS	Possible presence of aldehydic or ketonic groups with isolated <i>trans</i> double bonds
Band near $973$ or $976\text{cm}^{-1}$	End of TS	
Extinction of band at $914\text{cm}^{-1}$	In transition between SS and TS	Very advanced oxidation

Otro trabajo interesante que se encontró en la literatura, fue la monitorización por ATR-IR de los cambios producidos durante la degradación del aceite. Gracias a este método, es posible observar en continuo los diversos fenómenos que se producen al calentar el aceite.

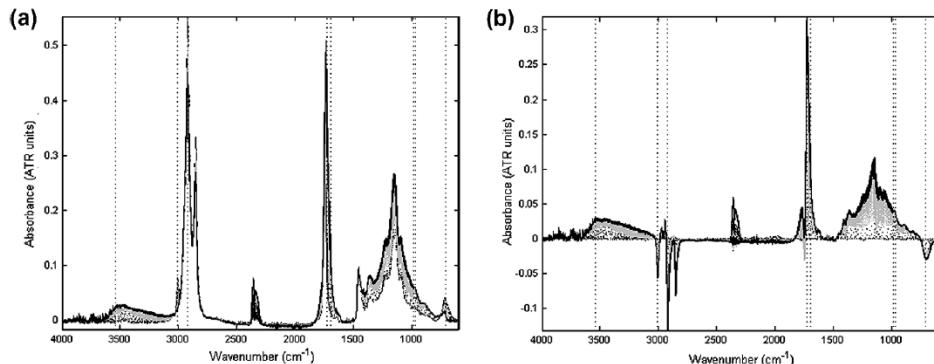


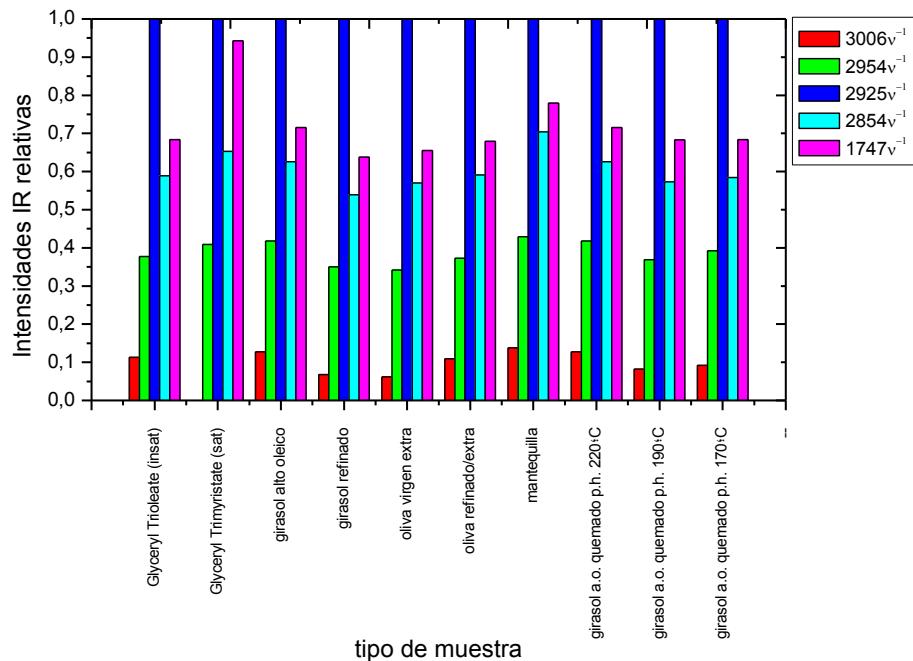
Fig. 1. (a) 60 baseline-corrected spectra of Sunflower oil submitted to 150 °C temperature in the ATR crystal during 1 h.  $t_0-t_{20}$  (—);  $t_{21}-t_{40}$  (grey);  $t_{41}-t_{60}$  (black). (b) The same data subtracting the spectrum at  $t_0$ . Vertical lines indicate the wavenumbers which were selected for detailed analysis.

**Figura A6. 2.** Espectro IR de aceite de girasol tras someterlo a degradación térmica oxidativa. a) la parte gris corresponde  $t=21-40$ , b) similar al anterior, pero se ha substraído el espectro a  $t=0$  [15]

**Tabla A6. 3.** Rangos espectrales seleccionados para la degradación térmica del aceite

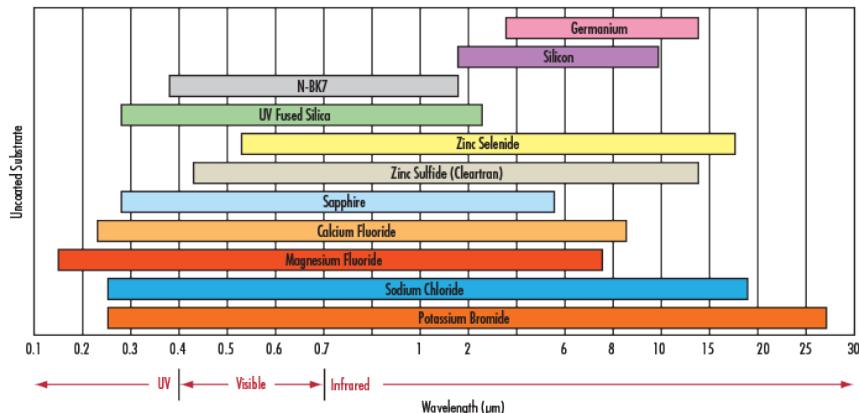
Experimental wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Functional group	Reference
3539	3560–3360	O–H stretching alcohols, secondary oxidation products hydroperoxides	Guillén and Cabo (2002)
	3020–3018	C=C–H cis asymmetrical stretching	Guillén and Cabo (1999); Magdi, Richard, Edconald, David, and Samuel (1990)
3008	3008–3007	C=C–H cis stretching	Moya Moreno et al. (1999a); Vlachos et al. (2006); Guillén and Cabo (1997)
2922	2935–2922	CH <sub>2</sub> asymmetrical stretching	Magdi et al. (1990); Guillén and Cabo (1997); Innawong et al. (2004); Safar M (1995); Van de Voort et al. (1994)
1732	1749–1743	C=O stretching: esters	Yang et al. (2005); Guillén and Cabo (1997, 1999, 2002); Guillén and Goicoechea (2007); Vlachos et al. (2006), Safar (1995)
1699	1728	C=O stretching: aldehydes, ketones	Guillén and Cabo (2002)
	1658	C=C stretching: olefins	Guillén and Cabo (1999); Vlachos et al. (2006)
985	988	C=C–H bending: conjugated <i>trans-trans</i> or <i>cis-trans</i> dienic system	Guillén and Goicoechea (2007); Van de Voort et al. (1994)
970	974	C=C–H bending: isolated <i>trans</i> double bond	Guillén and Cabo (1999)
	967	C=C–H bending <i>trans</i> double bond	Christy et al. (2003); Guillén and Cabo (1999); Belton, Wilson, Sadeghi, Orabchi, and Peers (1988); Safar (1995)
	950	C=C–H bending: <i>cis-trans</i> conjugated dienic system	Guillén and Goicoechea (2007)
710	723	CH <sub>2</sub> bending (rocking) C=C–H bending: <i>cis</i> double bond	Vlachos et al. (2006)

## ANEXO 6. 2. INTENSIDADES IR RELATIVAS



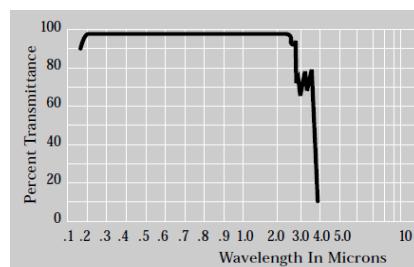
**Figura A6. 3.** Intensidades IR relativas para distintas muestras en fase líquida

### ANEXO 6. 3. SELECCIÓN VENTANAS ÓPTICAS

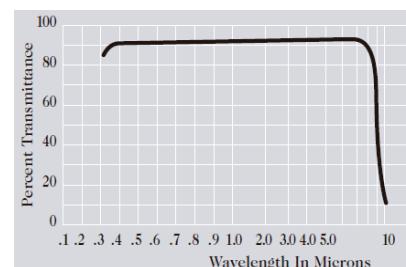


**Figura A6. 4.** Transmision range optical (info from Edmundoptics)

Tras realizar una prospección de diferentes materiales, así como de casas comerciales, finalmente se decidió seleccionar unas ventanas de  $\text{CaF}_2$ .



**Figura A6. 5.** Espectro de transmitancia ventanas  $\text{SiO}_2$  cuarzo

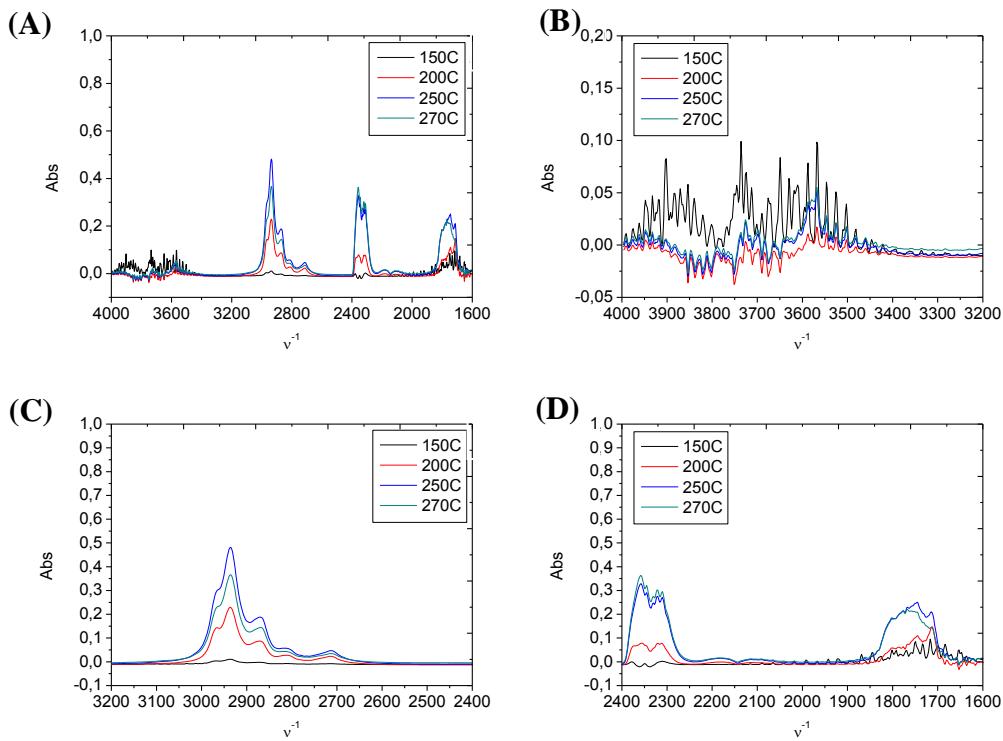


**Figura A6. 6.** Espectro de transmitancia ventanas  $\text{CaF}_2$

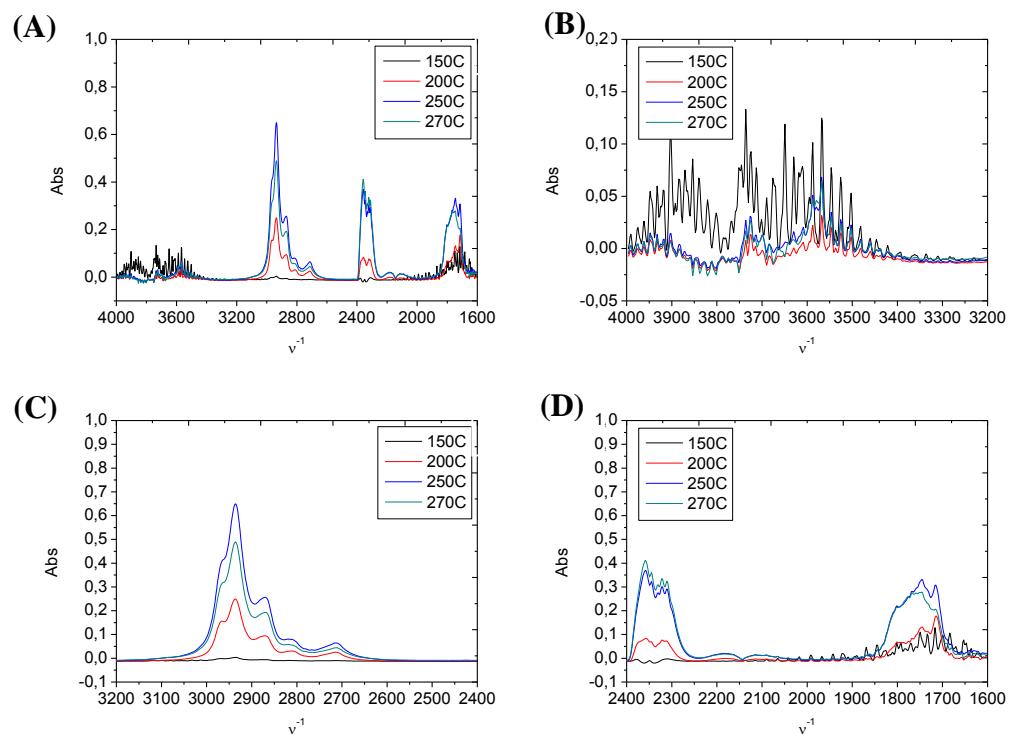
A pesar de que existen otros materiales con una ventana espectral más amplia (por ejemplo Ge, KBr o NaCl tienen una mayor transmitancia), se decidió seleccionar  $\text{CaF}_2$  debido a los requerimientos específicos, es más adecuado para esta aplicación por su:

- Mayor resistencia mecánica
- Resistencia a la temperatura adecuada
- Baja solubilidad en  $\text{H}_2\text{O}$  y resistencia química adecuada (posibilidad de limpiarla entre ensayos) adecuada

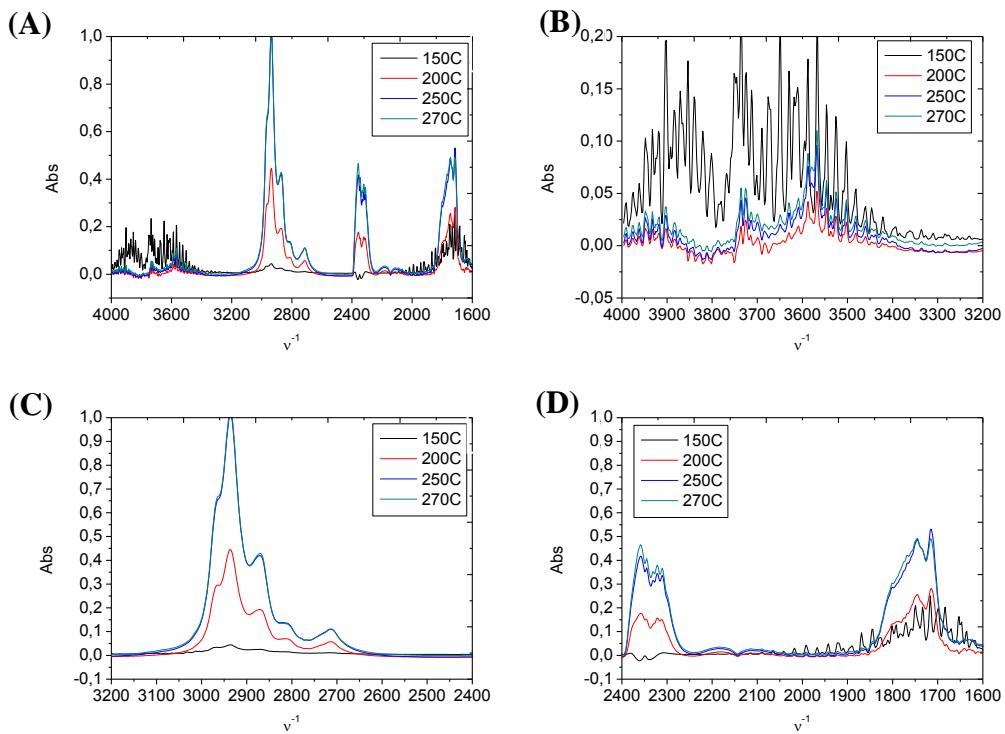
#### ANEXO 6. 4. CANTIDAD DE MUESTRA



**Figura A6.7** Espectros IR en fase gas 25μl aceite de girasol alto oleico. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

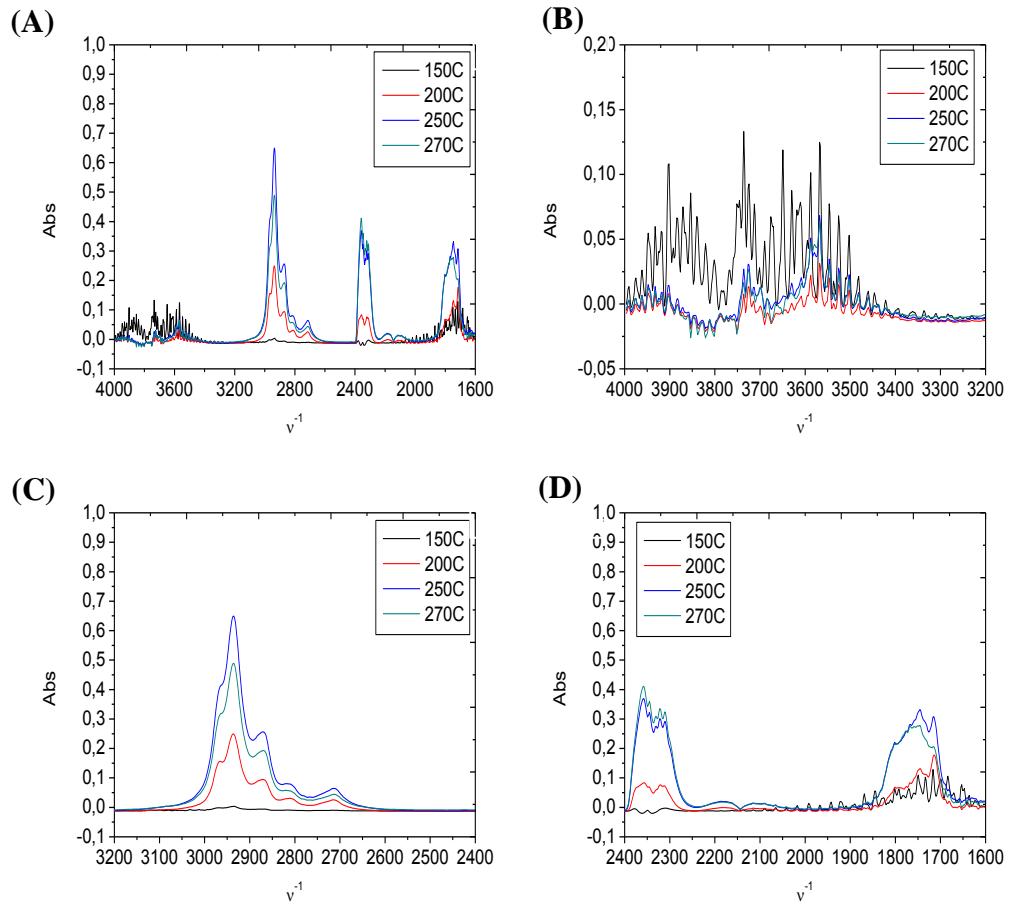


**Figura A6.8** Espectros IR en fase gas 50μl aceite de girasol alto oleico. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm⁻¹, C) 3200-2400cm⁻¹, D) 2400-1600cm⁻¹

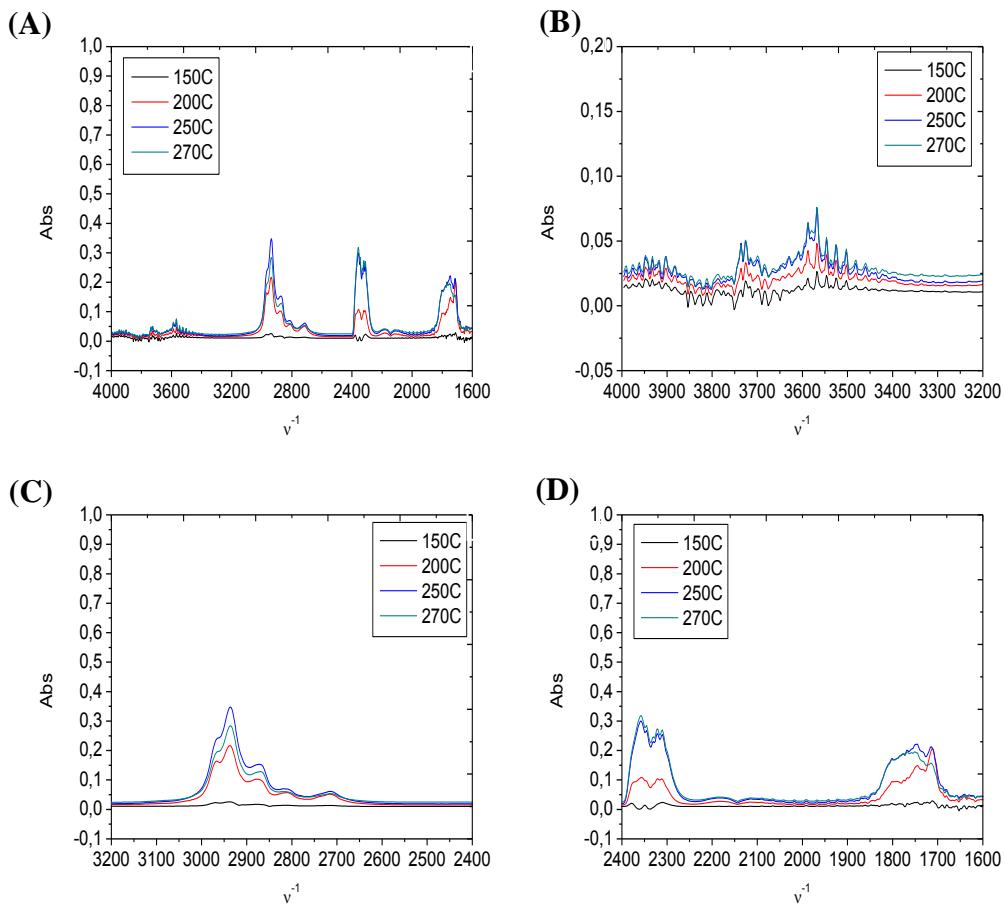


**Figura A6.9** Espectros IR en fase gas 100 $\mu\text{l}$  aceite de girasol alto oleico. A) global, y ampliado en B) 4000-3200 $\text{cm}^{-1}$ , C) 3200-2400 $\text{cm}^{-1}$ , D) 2400-1600 $\text{cm}^{-1}$

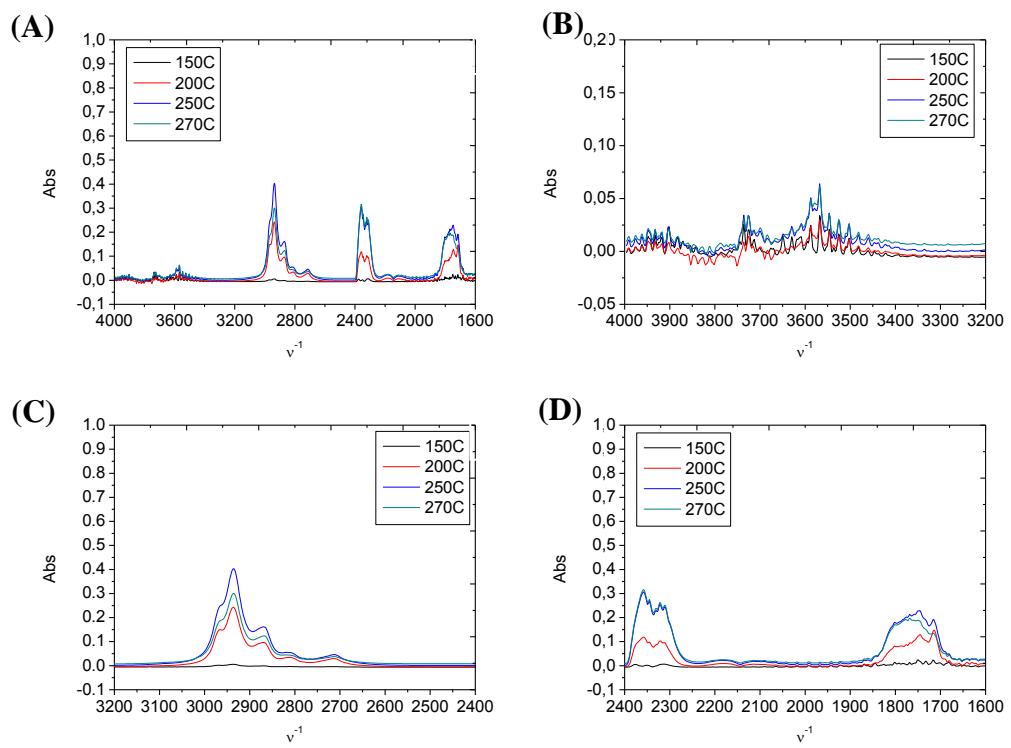
## ANEXO 6. 5. TIPOS DE ACEITES



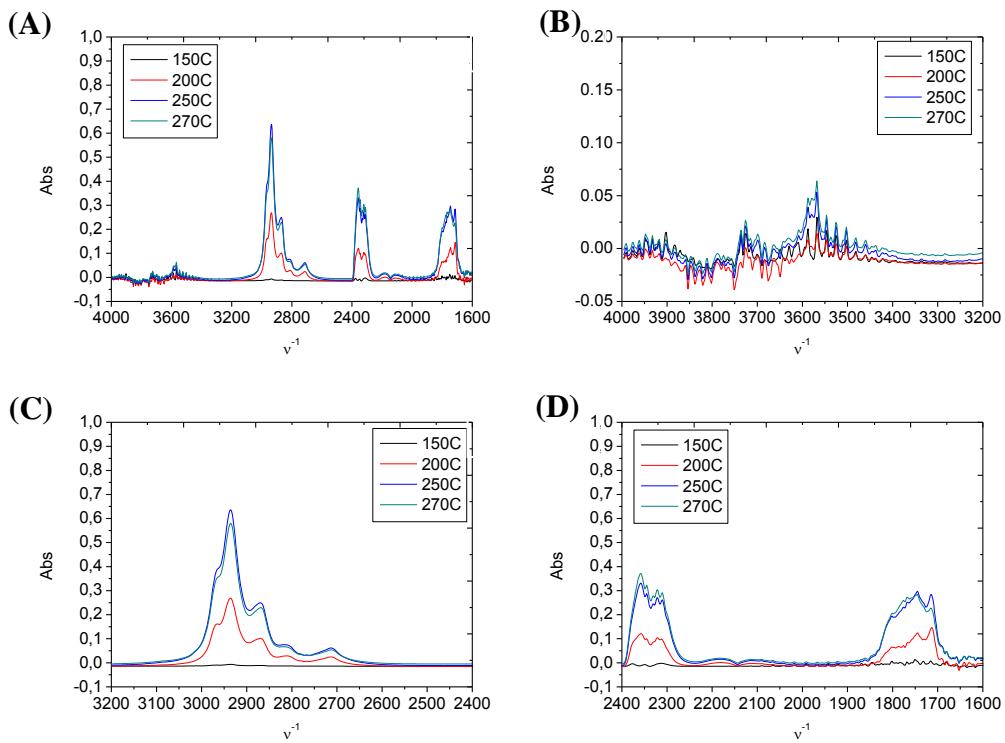
**Figura A6. 10** Espectros IR en fase gas 50 $\mu$ l aceite de girasol alto oleico. A) global, y ampliado en B) 4000-3200 $\text{cm}^{-1}$ , C) 3200-2400 $\text{cm}^{-1}$ , D) 2400-1600 $\text{cm}^{-1}$



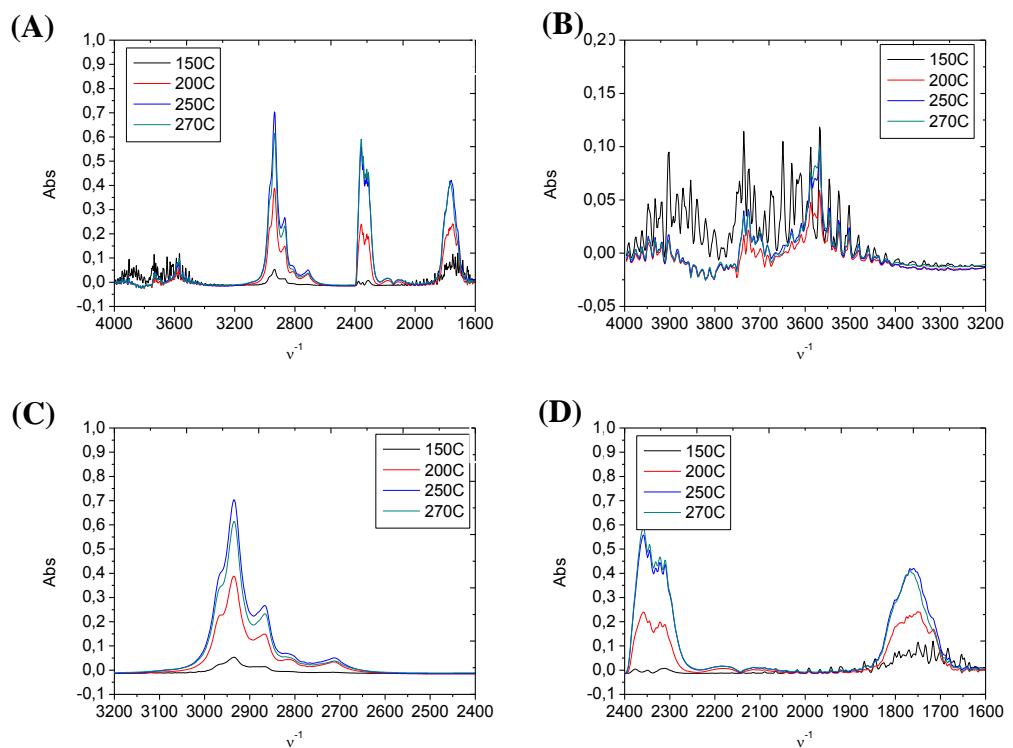
**Figura A6.11** Espectros IR en fase gas 50μl de aceite girasol refinado. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>



**Figura A6. 12** Espectros IR en fase gas 50 $\mu$ l aceite oliva extra/refinado. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

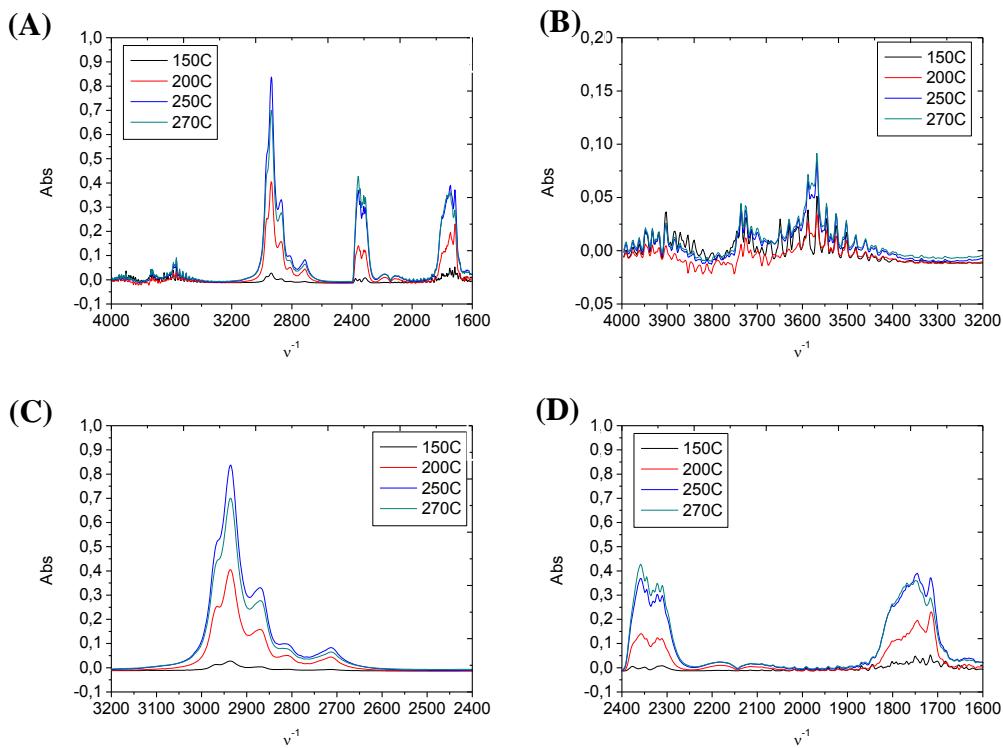


**Figura A6.13** Espectros IR en fase gas 50μl aceite de oliva virgen extra. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

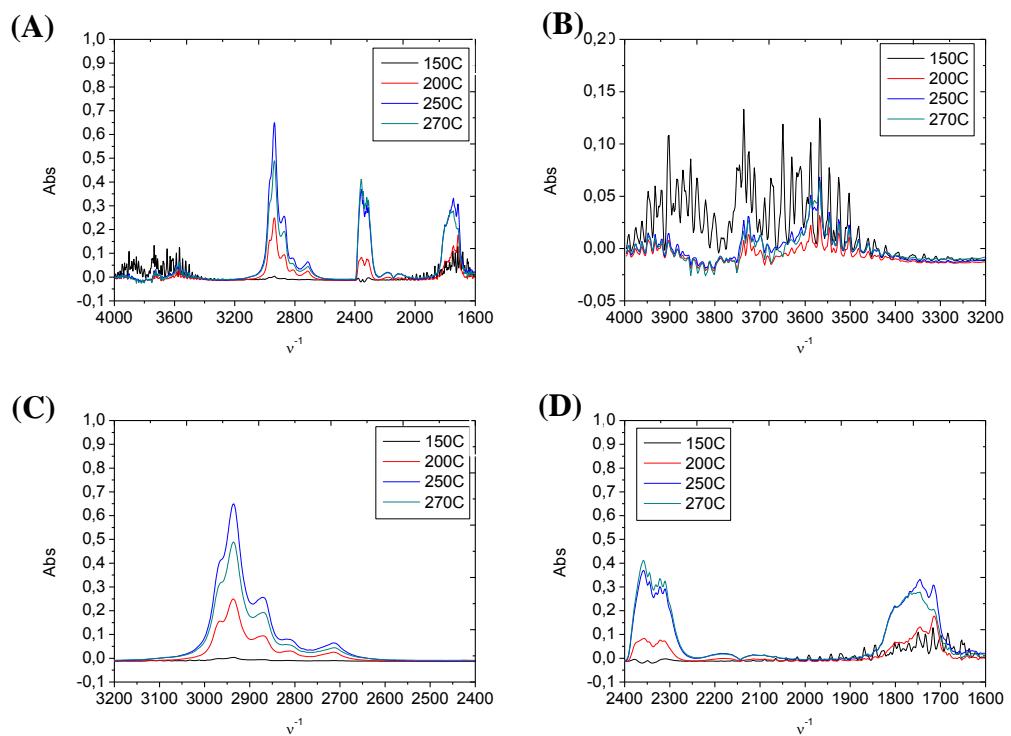


**Figura A6.14** Espectros IR en fase gas 50mg de mantequilla. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

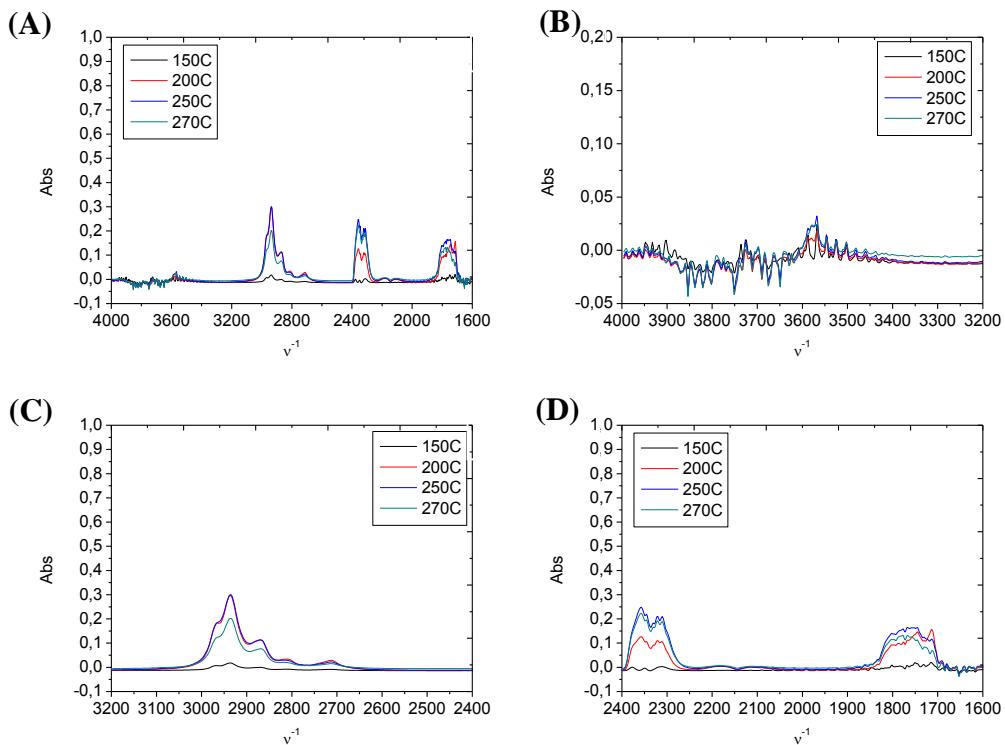
## ANEXO 6. 6. MUESTRAS CON DIFERENTE NIVEL DE DEGRADACIÓN



**Figura A6. 15** Espectros IR en fase gas de 50µl aceite girasol alto oleico con PHV=220°C. A) global, y ampliado en B) 4000-3200 $\text{cm}^{-1}$ , C) 3200-2400 $\text{cm}^{-1}$ , D) 2400-1600 $\text{cm}^{-1}$



**Figura A6.16** Espectros IR en fase gas de 50 $\mu$ l aceite girasol alto oleico con PHV=190°C. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm<sup>-1</sup>, C) 3200-2400cm<sup>-1</sup>, D) 2400-1600cm<sup>-1</sup>

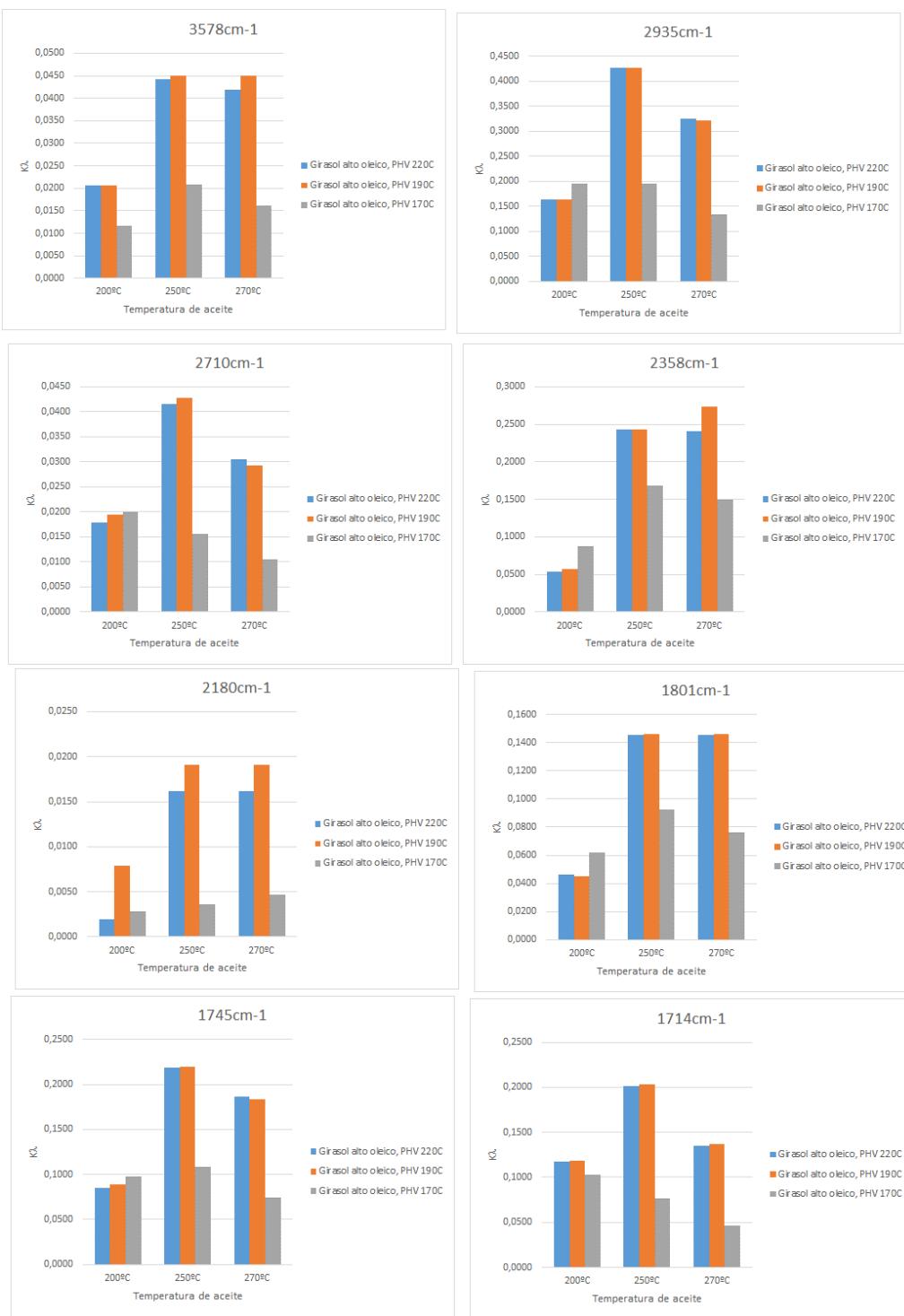


**Figura A6. 17** Espectros IR en fase gas de 50 $\mu$ l aceite girasol alto oleico con PHV=170°C. A) global, y ampliado en B) 4000-3200cm $^{-1}$ , C) 3200-2400cm $^{-1}$ , D) 2400-1600cm $^{-1}$

## ANEXO 6. 7. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN $K\lambda$



## Anexos



**ANEXO 6. 8. COEFICIENTES DE EXTINCIÓN ESPECÍFICA**  
 **$\Delta K\lambda$**

250C	K $\lambda$	K $\lambda$	K $\lambda$
Muestra	1745	1801	1714
Girasol alto oleico	0,218	0,146	0,202
Girasol refinado	0,146	0,113	0,141
Oliva extra/refinado	0,151	0,120	0,127
Oliva virgen extra	0,196	0,128	0,187
Mantequilla	0,250	0,192	0,141

$\Delta K = K1755 - (K1801 + K1714) / 2$
0,045
0,019
0,027
0,038
0,084

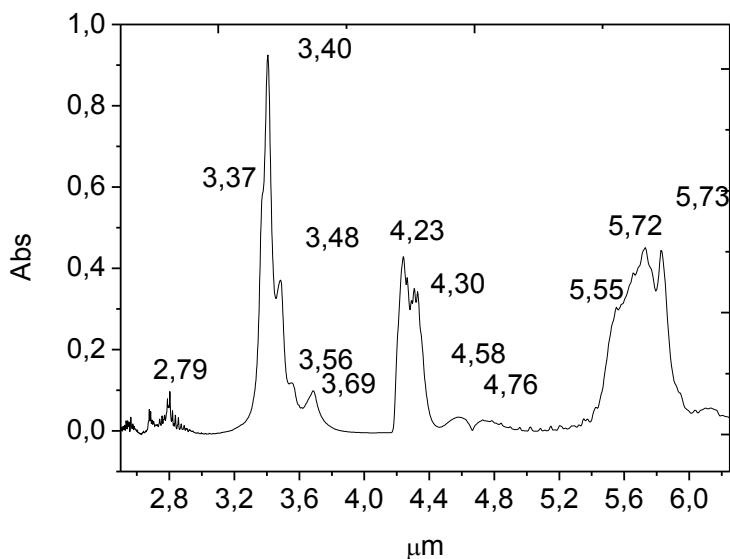
250C	K $\lambda$	K $\lambda$	K $\lambda$
Muestra	1745	1801	1714
Girasol alto oleico, PHV 220C	0,218	0,146	0,202
Girasol alto oleico, PHV 190C	0,220	0,146	0,203
Girasol alto oleico, PHV 170C	0,109	0,092	0,077

$\Delta K = K1755 - (K1801 + K1714) / 2$
0,045
0,045
0,024

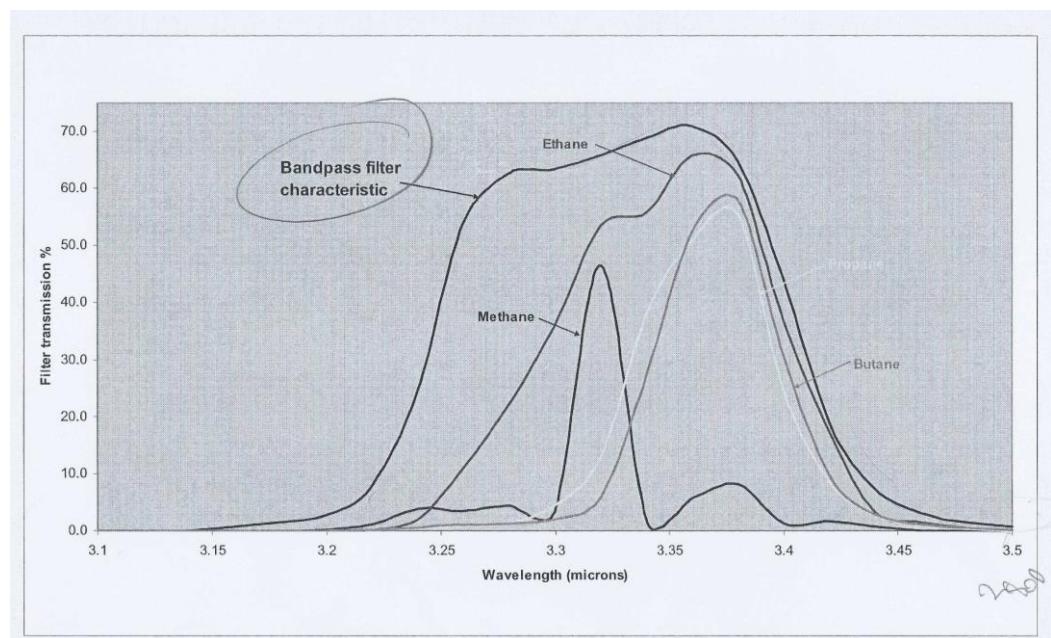
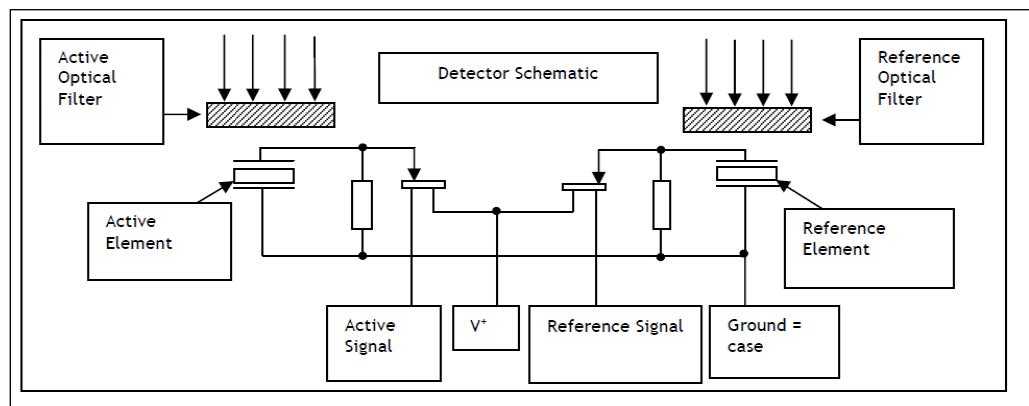
## ANEXO 7.1. CONVERSIÓN CM-1 A MICRÓMETROS

$$- \quad \mu\text{m} = 10^4 / \text{X cm}^{-1} \quad \text{cm}^{-1} = 10^4 / \text{X}\mu\text{m}$$

Frecuencia	Longitud de onda		Frecuencia	Longitud de onda		
cm-1	μm	nm	cm-1	μm	nm	
4000	2,50	2500		2183	4,58	4581
3584	2,79	2790		2100	4,76	4762
2967	3,37	3370		1801	5,55	5552
2940	3,40	3401		1748	5,72	5721
2873	3,48	3481		1745	5,73	5731
2808	3,56	3561		1500	6,67	6667
2720	3,68	3676		700	14,29	14286
2364	4,23	4230		500	20,00	20000
2325	4,30	4301				



## ANEXO 7.2. ESQUEMA DEL SENSOR IR DYNAMENT Y FILTROS ÓPTICOS PARA HIDROCARBUROS

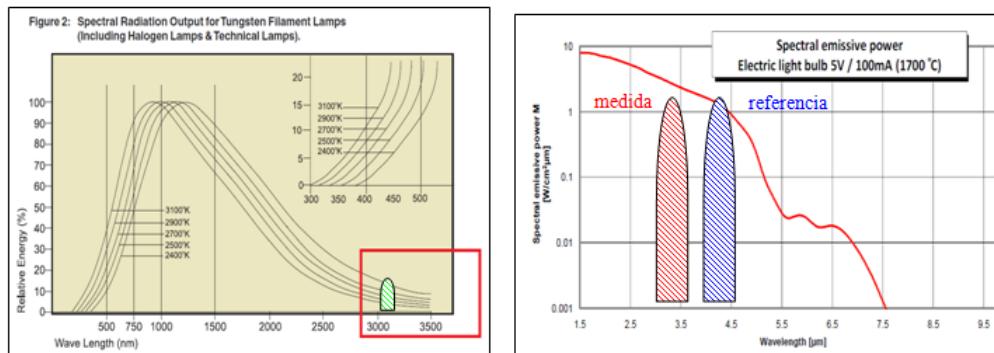


### ANEXO 7.3. LUZ PARÁSITA Y CORRECCIONES DEL SENSOR

Los cálculos del sensor parten de la ley de Beer-Lambert.

$$(1) \log(I / I_0) = -\epsilon cl$$

La ley de Beer-lambert se cumple exclusivamente para radiaciones monocromáticas, la cual no se aplica para estos sensores ya que el filamento de tungsteno emite un espectro continuo y solo se absorbe una pequeña radiación en la zona del infrarrojo medio.



**Figura A7.1.** Espectro de emisión IR de filamento de tungsteno. Ejemplo de los filtros ópticos utilizados en los detectores de medida y referencia.

Por lo tanto la ecuación (1) sufre una desviación y queda de la siguiente forma:

$$(2) Abs = -\log \frac{I + I_p}{I_0 + I_p} = -\log \frac{10^{-Abs} + P}{1 + P}$$

Según los cálculos que se muestran en Application Note AN3 de Dynamant, esta desviación de la luz parásita es tenida en cuenta. Para ello introducen un nuevo factor (S) denominado como contribución de luz que se absorbe, de forma que (1-S) es la contribución de luz que no se absorbe. Es decir, con este factor S se consigue en teoría corregir la luz parásita del sensor, quedando la ecuación (1) de la siguiente forma.

$$(3) I = I_0 * ((1 - S) * \exp(-\alpha X^\beta) + S)$$

**I** intensidad de medida

**I<sub>0</sub>** intensidad de referencia

**X** concentración del gas

**α** coeficiente de absorvidad del gas

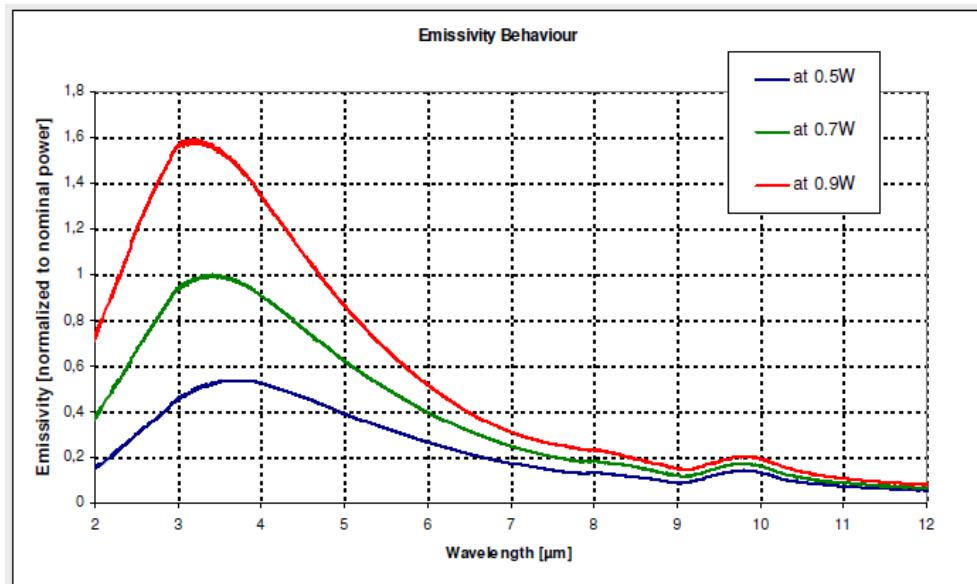
**β** factor de corrección que define las unidades en %v/v o ppm

**S** factor de corrección debida a radiación policromática y luz parásita

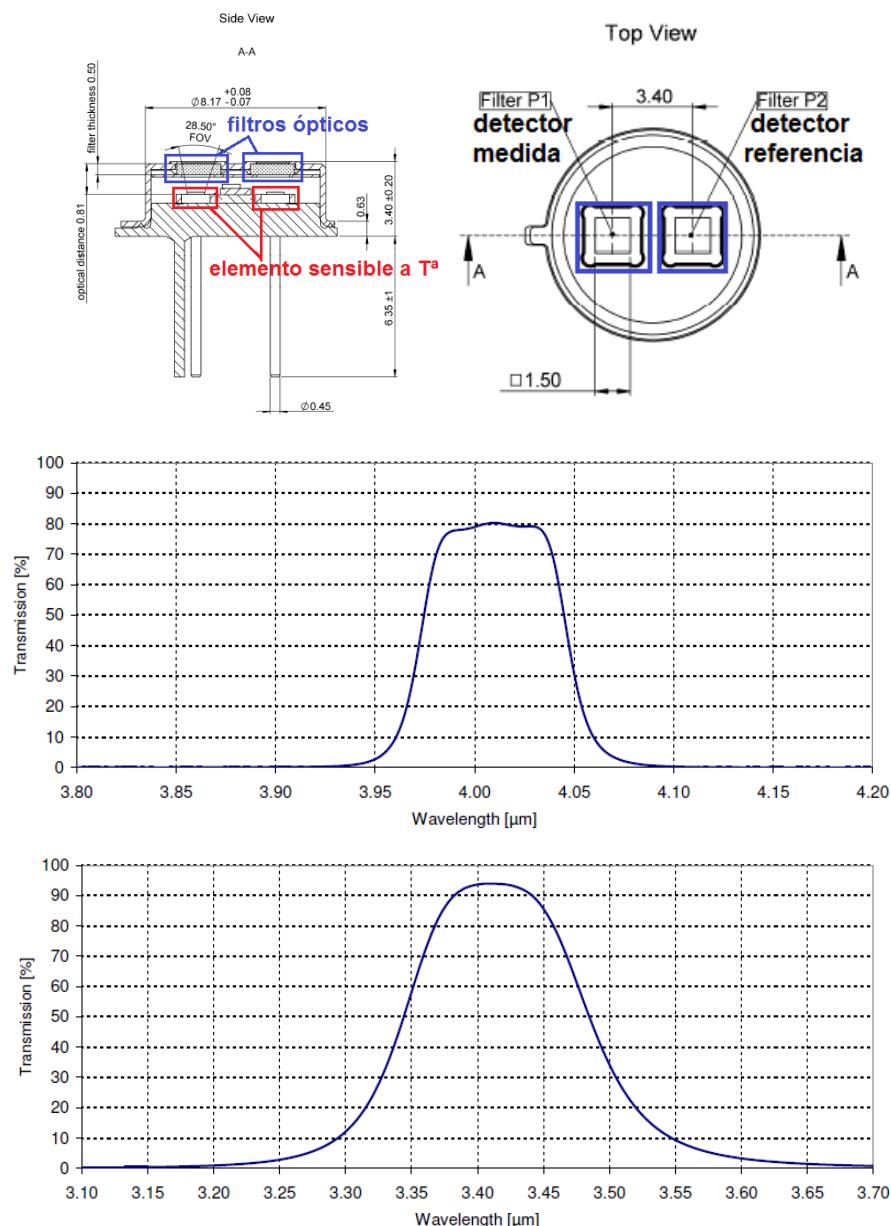
Por último, despejan la concentración del gas de la ecuación (3) quedando lo siguiente.

$$(4) X = (-\ln((1 - (1 - I / (Z * I_r)) / (1 - S)) / \alpha))^{1/\beta}$$

## ANEXO 7.4. EMISOR JSIR 350-22 DE MICRO-HYBRID Y SU ESPECTRO DE EMISIÓN CARACTERÍSTICO



## ANEXO 7.5. ESQUEMA DEL DETECTOR MICROHYBRID Y FILTROS ÓPTICOS SELECCIONADOS



**Figura A7. 2.** (A) Filtro de referencia 4,0 μm, (B) filtro de medida HC 3,4 μm.

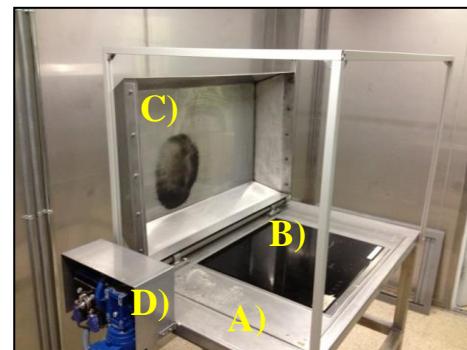
## ANEXO 7.6. EJEMPLO DE CONFIGURACIONES (FILTROS ÓPTICOS) DISPONIBLES EN LA CASA MICROHYBRID

Centre Wavelength (CWL) [nm]	CWL Wavelength tolerance [nm]	Half Bandwidth [nm]	Half Bandwidth Tolerance [nm]	Code	Application
4280	+/- 40	207	+/- 20	C1	Flame detection
4990	+/- 50	265	+/- 35	C2	Flame detection
4000	+/- 40	80	+/- 15	D1	Reference
3910	+/- 20	80	+/- 10	D2	Reference
3910 <sup>1)</sup>	+/- 39	90	+/- 20	D3	Reference
4265	+/- 40	110	+/- 15	E1	CO <sub>2</sub>
4260	+/- 10	200	+/- 10	E2	CO <sub>2</sub>
4420	+/- 20	60	+/- 10	E3	CO <sub>2</sub>
4260 <sup>1)</sup>	+/- 43	180	+/- 20	E4	CO <sub>2</sub>
4650	+/- 40	180	+/- 20	F1	CO
4640 <sup>1)</sup>	+/- 46	180	+/- 20	F2	CO
3450	+/- 40	140	+/- 15	G1	HC
3400	+/- 20	140	+/- 20	G2	CH <sub>4</sub> & HC
3375 <sup>1)</sup>	+/- 34	190	+/- 10	G3	HC
3300 <sup>1)</sup>	+/- 66	160	+/- 20	G4	CH <sub>4</sub>
7300	+/- 20	180	+/- 20	H1	SO <sub>2</sub>

1) Only applicable for PS4x2C1-A-S1.4

## ANEXO 7.7. CABINA DE PIRÓLISIS

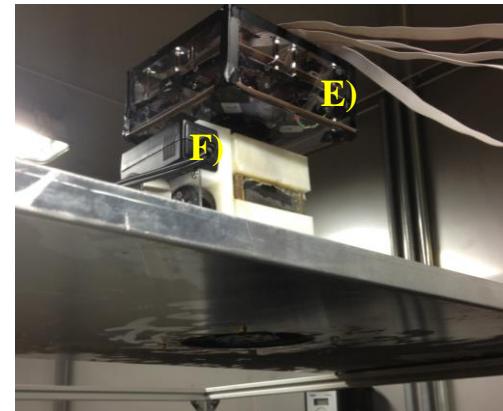
Dicha instalación, conocida comúnmente como “Sala de Pirólisis”, está formada por los siguientes elementos:



**Figura A7. 3.** Interior de la sala y estructura central



**Figura A7. 4.** Ejemplo de sensores acoplados a la estructura central



**Figura A7. 5.** Vista ampliada del sensor y ventilador para la captación de gases

- Posee una estructura central (Figura A7. 3A) donde va encastrada una encimera de cocción (B). Existe la posibilidad de utilizar diferentes modelos de encimeras mediante diversos tipos de guías.
- Esta estructura central posee una tapa de acero (C) de apertura y cierre automatizado accionado por un motor (D). Esta tapa está

diseñada de tal forma que permitirá extinguir el fuego mediante agotamiento de oxígeno.

- Sobre la estructura central, existen unos perfiles metálicos que permiten la colocación de sensores (Figura A7. 4E). Estos sensores van acoplados a un ventilador (F) con el fin de favorecer la toma de muestra de humos y favorecer el llenado de la celda sensora.
- La sala está diseñada para que se pueda trabajar exclusivamente desde el exterior (mediante el uso de un accionamiento tipo “Hombre muerto”). Este sistema permite evitar un posible entrampamiento de una persona en el interior de la sala, y de esta forma trabajar en unas condiciones de total seguridad.

Para poder trabajar desde el exterior y poder adquirir la señal del sensor, se incluyeron unas conexiones de datos que llevan la señal hasta el exterior.



**Figura A7. 6.** Panel de conexiones interior/exterior de la sala.

- En cuanto a las medidas de seguridad activas, dispone de 3 sistemas anti-incendios:
  - Un sensor de llama basado en un detector PD. Al detectar la llama, se acciona automáticamente la tapa para cerrarse y extinguirla.

A su vez, es posible configurar un cierto retardo hasta el cierre mediante un panel de control. Por ejemplo, para poder continuar adquiriendo datos una vez se ha formado el fuego.



**Figura A7. 7.** Panel de control para accionamiento de la tapa

- Un sensor de CO<sub>2</sub> (Dräger) que permite monitorizar los niveles del gas y de esta forma evitar la entrada a la sala hasta que no se haya reducido los niveles de CO<sub>2</sub> mediante los sistemas de extracción.



**Figura A7. 8.** Panel de control sensor para monitorización de CO<sub>2</sub>



**Figura A7. 9.** Central de control de extinción de incendios

- Finalmente, en el caso de que las anteriores de medida de seguridad fallaran, existe una sonda de temperatura para detectar un posible incendio de la sala, accionando automáticamente la liberación de unos extintores al interior de la sala.

## REFERENCIAS

1. *W. W. Christie. Lipid Analysis. Pergamon Press, New York, 1982, p. 1.*
2. *M. Kates. Techniques of Lipidology: Isolation, Analysis and Identification of Lipids. Elsevier, New York, 1986, p. 1.*
3. *M. I. Gurr and A. T. James. Lipid Biochemistry and Introduction. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1971, p. 1.*
4. *R. H. Schmidt, M. R. Marshall, and S. F. O'Keefe. Total fat. In: Analyzing Food for Nutrition Labeling and Hazardous Contaminants (I. J. Jeon and W. G. Ikins, eds.). Dekker, New York, 1995, pp. 29–56.*
5. *FOOD The Chemistry of Its Components. Fourth Edition. T. P. COULTATE. The Royal Society of Chemistry 2002.*
6. *Food Chemistry. 4th edition. H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle. Springer. 2009.*
7. *Nelson, D. and Cox, M. Lehninger Principles of Biochemistry. Fourth Edition. Chapter 10: Lipids. 2004 W. .*
8. *Food fats and oils. Ninth Edition. Institute of Shortening and Edible Oils. Washington.*
9. *Zhang, Q., et al., Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. Chemistry and Physics of Lipids, 2012. **165**(6): p. 662-681.*
10. *<https://en.wikipedia.org/wiki/Particulates>.*
11. *Understanding the Health Effects of Ambient Ultrafine Particles. HEI Review Panel on Ultrafine Particles. Health Effects Institute, Boston. 2013.*
12. *HANDBOOK OF FOOD SCIENCE, TECHNOLOGY, AND ENGINEERING. Volume 1. Y.H. Hui. Taylor & Francis. 2006*

- 
13. *Agricultural Research Service (ARS) 2011, Types of oils and their characteristics, U.S. Department of Agriculture, Washington DC, viewed 17th July, 2011, .*
  14. *Guillen, M.D. and N. Cabo, Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000. 80(14): p. 2028-2036.*
  15. *Pinto, R.C., et al., Preliminary studies on the mid-infrared analysis of edible oils by direct heating on an ATR diamond crystal. Food Chemistry, 2010. 120(4): p. 1170-1177.*



# A modified commercial gas chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line solid phase extraction gas-chromatography–mass spectrometry characterization of released volatiles<sup>☆</sup>



I. Ontañón <sup>a</sup>, J. Sanz <sup>b</sup>, A. Escudero <sup>a,\*</sup>, S. de Marcos <sup>b</sup>, V. Ferreira <sup>a</sup>, J. Galbán <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Flavour Analysis and Enology (LAAE), Analytical Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, E50009 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Analytical Biosensors Group (GBA), Analytical Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, E50009 Zaragoza, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 9 December 2014

Received in revised form 3 February 2015

Accepted 3 February 2015

Available online 11 February 2015

### Keywords:

Thermogravimetry

Thermal degradation

Sunflower oil

SPE–GC–MS

FID

## ABSTRACT

A homemade flow cell attached to a commercial Gas Chromatograph equipped with a Flame Ionization Detector (FID) has been designed for the continuous monitoring of volatile compounds released during heating edible oils. Analytical parameters such as mass of sample, temperature and flow rates have been optimized and the obtained results have been compared with the corresponding thermographs from standard TG systems. Results show that under optimum conditions, the profiles of volatiles released upon heating are comparable to the profiles of TG curves, suggesting that the FID based system could be an alternative to TGA. Additionally, volatiles have been retained in a Lichrolut EN® resin, eluted and analyzed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. In this case, forty five compounds have been identified (acids, alcohols, alkanes, aldehydes, ketones and furans) and compared with the FID signals, working both in air or nitrogen atmosphere. It has been concluded that the oxidative thermal degradation is prevented in the presence of a nitrogen atmosphere.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The degradation or decomposition of edible oils during cooking gives rise to a complex mixture of chemical substances [1–3], which modifies the organoleptic properties of foods, may produce toxic molecules with harmful effects for health [4–7] and may produce unpleasant odours. Most investigations into these processes are based on the characterization of the remaining edible oil in solution. These studies have demonstrated that during the cooking process the decomposition of edible oil (mainly triglycerides) produces different kinds of compounds such as peroxides, aldehydes, acetones, fatty acids and alcohols. Despite the fact that the degradation of edible oils is very complex (the quantity and nature of these compounds depends on several factors such as the kind of edible oil, the frying temperature, the presence of antioxidants and the oxygen

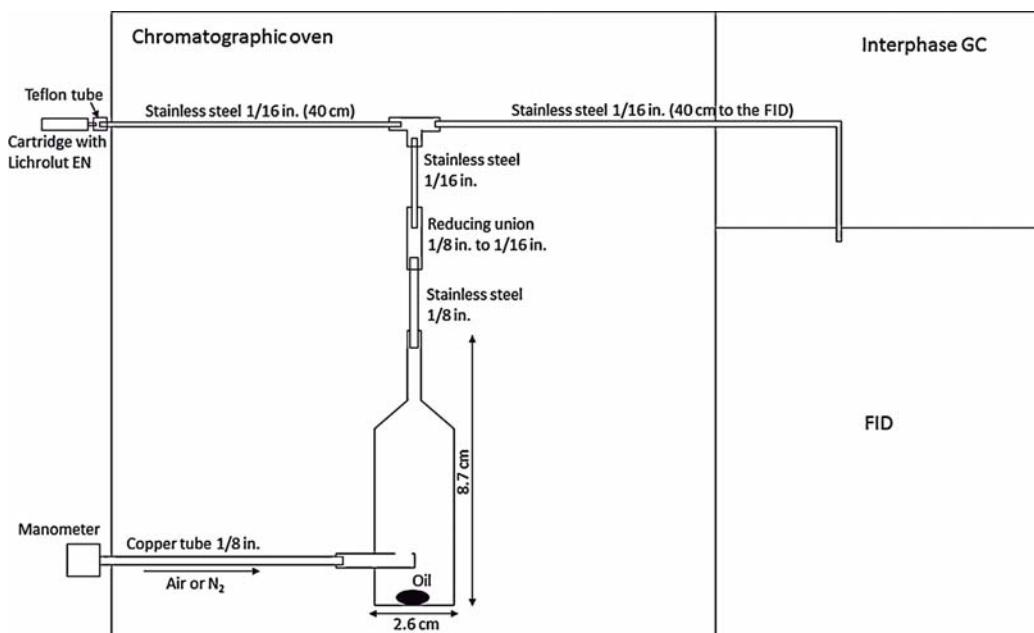
exposure to edible oil [1]), numerous methods have been developed to study the process [8–13].

Thermogravimetry (TG) is one of the most widely accepted techniques. Several authors have studied the physico-chemical properties of edible oils related to the oxidation process [14–19] by means of this technique. TG has been proposed as a viable option for use as a quality control measure in the food industry because it allows to evaluate oxidative stability of oils and fats [20]. This parameter is important because oxidation of unsaturated lipids is one of the major causes of the development of off-flavour compounds and the reduction in nutritive value of this kind of products [21] and therefore of the lost of quality.

This characterization is important from the point of view of chemical composition, but it would be convenient to be able to complement TG information with the specific profiles of volatile compounds generated during the cooking process from the points of view of health and food quality. The deterioration of edible oils gives rise to volatile aldehydes, fatty acids and alcohols as secondary oxidation products. In particular, polycyclic aromatic hydrocarbons [4], acrylamide [5] and acrolein [7], are reported to have adverse effects on human health due to their toxic, mutagenic and carcinogenic properties.

<sup>☆</sup> Presented at the XIV Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques, 1–3 October 2014, Barcelona, Spain.

\* Corresponding author. Tel.: +34 976762503; fax: +34 976761292.  
E-mail address: [escudero@unizar.es](mailto:escudero@unizar.es) (A. Escudero).



**Fig. 1.** Schematic representation of chromatograph oven with FID or trapping by SPE.

Most of the techniques used to analyze edible oil decomposition are based on analysis of the liquid phase. Some of them are non-continuum methods requiring different sampling procedures and their results may be difficult to relate to the standard TG plots.

This work describes the development of a new methodology for the continuous monitoring of the thermal degradation of edible oils using a modified Gas Chromatograph–Flame Ionization Detector (GC–FID) equipment which may also be used as a sampling system in order to analyze the released Volatile Organic Compounds (VOCs) by other techniques, such as Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS).

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials, chemicals and standards

The high oleic sunflower oil (HOSO) samples examined were purchased from local shops. FAM profile revealed that the major components were oleic (73.1%) and linoleic acid (16.9%). The AV was 0.50 mg KOH/g oil ( $s = 0.004$ ,  $n = 6$ ).

Pentanal  $\geq 97\%$ , heptanal  $\geq 92\%$ , hexanoic acid  $\geq 98\%$ , octanal  $\geq 99\%$ , nonanal  $\geq 95\%$ , (E)-2-octenal  $\geq 94\%$ , heptanoic acid  $\geq 99\%$ , (E)-2-nonenal  $\geq 97\%$ , octanoic acid  $\geq 98\%$ , (E)-2-decenal  $\geq 95\%$ , (E)-2-undecenal  $\geq 90\%$ , (E,E)-2,4-decadienal  $85\%$ , (E,E)-2,4-heptadienal  $88\%$ , and glyceryl trioleate were supplied by Aldrich–Spain (Madrid, Spain). Hexanal  $\geq 97\%$ , (E)-2-hexenal  $\geq 97\%$ , pentanoic acid  $\geq 99\%$ , (E)-2-heptenal  $\geq 96\%$ , nonanoic acid  $\geq 97\%$  and an alkane solution (C8–C20), 40 mg L<sup>-1</sup> in hexane were obtained from Fluka–Spain (Madrid, Spain).

Dichloromethane and methanol were of chromatographic grade and were purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

Lichrolut EN® resins (styrene/divinylbenzene copolymer) were supplied by Merck.

### 2.2. Instruments

Thermograms were obtained from a SDT 2960, TA Instruments, using 2 or 5 mg of the corresponding sample with heating rates of 8 °C min<sup>-1</sup> under nitrogen and air atmospheres (150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) from 25 to 500 °C.

### 2.3. Flame Ionization Detector (FID) analysis

In the same way that TG analyses the mass lost by a sample along a heating programme, we present a new device based on a gas chromatography oven. A flow cell replaces the chromatography column. VOCs generated during heating of the sample are continuously detected and measured by the flame ionization detector (FID). **Fig. 1** shows a scheme of the installation.

FID signals were obtained with a modified Perkin Elmer 3920B gas chromatograph in which the chromatographic column was replaced by a home-made glass cell. The sample quantity (10, 25 or 50 mg) was placed in the homemade glass cell, which was heated in the oven of the gas chromatograph and connected to a carrier gas (nitrogen or air) to purge the cell and lead the compounds to the FID. Temperature ranged from 25 to 390 °C. Heating rates of 4, 8 and 16 °C min<sup>-1</sup> under a flow rate of 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> of either nitrogen or synthetic air as a carrier gas were studied. The working conditions of the FID detector were 2.5 bar of air, 1.5 bar of H<sub>2</sub>, a temperature of 400 °C, range 100 and  $\times 8$  attenuation.

Besides FID analysis, this versatile equipment is able to be used as a sampling system in order to analyze VOCs by other techniques.

### 2.4. Solid Phase Extraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry (SPE–GC–MS) analysis

For GC–MS analysis, 50 mg of the corresponding sample were subjected to the same procedure as the FID analysis, but replacing

Table 1

Released mass of volatile compounds (ng min<sup>-1</sup>) in fumes of high oleic sunflower oil heated at different temperatures and purged with nitrogen or air.

m/z	Air	Nitrogen			Two-way ANOVA					
		25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C	25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C	Gas	T <sup>a</sup>	T <sup>a</sup> × Gas
<b>Acids</b>								*	*	*
Acetic acid	12.1 (6.7) <sup>c</sup>	21,839 (4876) <sup>b</sup>	33,881 (3173) <sup>a</sup>	16.6 (8.8) <sup>b</sup>	181 (74) <sup>b</sup>	516 (202) <sup>a</sup>				
Butyric acid	<0.050 <sup>c</sup>	16,097 (4876) <sup>b</sup>	26,798 (3145) <sup>a</sup>	13.8 (8.7) <sup>a</sup>	6.8 (3.8) <sup>a</sup>	80 (41) <sup>a</sup>				
Pentanoic acid	60.0	0.59 (0.12) <sup>c</sup>	770 (26) <sup>b</sup>	1599 (359) <sup>a</sup>	<0.0012 <sup>b</sup>	0.371 (0.083) <sup>b</sup>	1.45 (0.84) <sup>a</sup>			
Hexanoic acid	60.0	<0.0016 <sup>c</sup>	848 (41) <sup>b</sup>	1247 (157) <sup>a</sup>	<0.0016 <sup>b</sup>	0.0762 (0.0073) <sup>b</sup>	2.45 (0.28) <sup>a</sup>			
Heptanoic acid	60.0	<0.0013 <sup>c</sup>	811 (51) <sup>b</sup>	977 (54) <sup>a</sup>	<0.0013 <sup>c</sup>	2.13 (0.15) <sup>b</sup>	5.20 (0.34) <sup>a</sup>			
Octanoic acid	60.0	<0.0026 <sup>c</sup>	746 (1.4) <sup>b</sup>	1284 (22) <sup>a</sup>	<0.0026 <sup>c</sup>	23.92 (0.55) <sup>b</sup>	48 (20) <sup>a</sup>			
Nonanoic acid	60.0	<0.52 <sup>c</sup>	997 (18) <sup>b</sup>	1327 (117) <sup>a</sup>	<0.0026 <sup>c</sup>	0.190 (0.010) <sup>b</sup>	1.33 (0.074) <sup>a</sup>			
Decanoic acid	60.0	5.6 (4.4) <sup>c</sup>	1292 (28) <sup>a</sup>	506 (52) <sup>b</sup>	<0.0078 <sup>b</sup>	<0.0057 <sup>b</sup>	3.27 (0.29) <sup>a</sup>			
Decanoic acid	60.0	5.9 (5.1) <sup>c</sup>	279 (12) <sup>a</sup>	142 (8.5) <sup>b</sup>	2.7 (1.5) <sup>b</sup>	148 (74) <sup>b</sup>	376 (197) <sup>a</sup>			
<b>Alcohols</b>								*	*	*
2-Heptanol	<LOD <sup>c</sup>	443 (74) <sup>a</sup>	159 (34) <sup>b</sup>	1.94 (0.30) <sup>a</sup>	1.26 (0.22) <sup>a</sup>	7.3 (6.3) <sup>a</sup>				
2-Octanol	45.0	<0.0025 <sup>b</sup>	65 (15) <sup>a</sup>	8.9 (4.8) <sup>b</sup>	1.94 (0.30) <sup>a</sup>	1.26 (0.22) <sup>a</sup>	7.3 (6.3) <sup>a</sup>			
1-Octen-3-ol	45.0	<0.0025 <sup>b</sup>	59 (19) <sup>a</sup>	15.2 (4.2) <sup>b</sup>	<0.0025	<0.0018	<0.0050			
	57.0	<0.0052 <sup>c</sup>	320 (71) <sup>a</sup>	134 (33) <sup>b</sup>	<0.0052	<0.0038	<0.010			
<b>Alkanes</b>								*	*	*
Decane	7.00 (0.77) <sup>b</sup>	49.4 (6.3) <sup>a</sup>	39.1 (7.2) <sup>a</sup>	4.5 (1.8) <sup>b</sup>	8.1 (1.8) <sup>a</sup>	2.53 (0.59) <sup>b</sup>				
TIC	0.193 (0.058) <sup>b</sup>	8.6 (3.4) <sup>a</sup>	2.48 (0.65) <sup>b</sup>	<0.018	<0.013	<0.035				
Undecane	43.0	0.096 (0.014) <sup>b</sup>	9.0 (3.2) <sup>a</sup>	1.688 (0.084) <sup>b</sup>	<0.0011	<0.00080	<0.0022			
Docane	57.0	0.0269 (0.0081) <sup>b</sup>	6.9 (3.3) <sup>a</sup>	1.53 (0.38) <sup>b</sup>	<0.0029	<0.00021	<0.00057			
Tridecane	71.0	0.275 (0.099) <sup>b</sup>	4.9 (1.8) <sup>a</sup>	3.5 (1.4) <sup>ab</sup>	0.28 (0.10) <sup>a</sup>	0.040 (0.015) <sup>b</sup>	0.256 (0.082) <sup>a</sup>			
Tetradecane	85.0	0.69 (0.20) <sup>b</sup>	5.32 (0.58) <sup>a</sup>	4.0 (1.9) <sup>a</sup>	<0.0019	<0.00013	<0.00037			
Pentadecane	57.0	<0.00026 <sup>c</sup>	9.5 (1.2) <sup>a</sup>	4.65 (0.24) <sup>b</sup>	<0.0026	<0.00019	<0.00053			
Hexadecane	71.0	0.49 (0.22) <sup>a</sup>	2.37 (0.89) <sup>a</sup>	2.6 (1.0) <sup>a</sup>	3.8 (1.8) <sup>a</sup>	2.6 (1.1) <sup>ab</sup>	0.63 (0.38) <sup>b</sup>			
Heptadecane	71.0	0.133 (0.020) <sup>b</sup>	1.62 (0.95) <sup>a</sup>	1.72 (0.32) <sup>a</sup>	<0.0020	<0.00015	<0.00041			
Octadecane	71.0	5.11 (0.70) <sup>b</sup>	1.14 (0.42) <sup>b</sup>	16.9 (6.7) <sup>a</sup>	0.322 (0.092) <sup>b</sup>	5.5 (1.5) <sup>a</sup>	1.64 (0.44) <sup>b</sup>			
<b>Alkanals</b>								*	*	*
Pentanal	43.3 (8.3) <sup>c</sup>	19994 (2314) <sup>a</sup>	6662 (426) <sup>b</sup>	17.3 (6.1) <sup>a</sup>	1.20 (0.95) <sup>b</sup>	23.0 (3.5) <sup>a</sup>				
Hexanal	44.0	<0.053 <sup>b</sup>	2033 (424) <sup>a</sup>	1878 (377) <sup>a</sup>	<0.053	<0.039	<0.11			
Heptanal	56.0	2.6 (1.8) <sup>c</sup>	3975 (1128) <sup>a</sup>	1656 (186) <sup>b</sup>	2.3 (1.8) <sup>a</sup>	1.20 (0.95) <sup>a</sup>	<0.074 <sup>a</sup>			
Octanal	70.0	<0.0077 <sup>c</sup>	4216 (1044) <sup>a</sup>	1430 (40) <sup>b</sup>	<0.0077	<0.0056	<0.015			
Nonanal	84.0	25.4 (7.6) <sup>c</sup>	4192 (714) <sup>a</sup>	869 (38) <sup>b</sup>	15.0 (5.8) <sup>b</sup>	<0.031 <sup>c</sup>	22.9 (3.5) <sup>a</sup>			
57.0	15.3 (2.8) <sup>b</sup>	5579 (1517) <sup>a</sup>	829 (42) <sup>b</sup>	<0.025	<0.018	<0.050				
<b>Alkenals</b>								*	*	*
E-2-Hexenal	5.87 (0.52) <sup>c</sup>	8299 (700) <sup>a</sup>	1499 (102) <sup>b</sup>	1.446 (0.036) <sup>b</sup>	97 (31) <sup>a</sup>	60 (15) <sup>a</sup>				
E-2-Heptenal	98.0	<0.0077 <sup>b</sup>	144 (65) <sup>a</sup>	137 (9.9) <sup>a</sup>	<0.0077	<0.0056	<0.015			
TIC	0.90 (0.16) <sup>b</sup>	1091 (198) <sup>a</sup>	166 (53) <sup>b</sup>	1.446 (0.036) <sup>b</sup>	86 (32) <sup>a</sup>	4.09 (0.26) <sup>b</sup>				
E-2-Octenal	83.0	<0.0076 <sup>b</sup>	1435 (448) <sup>a</sup>	286 (47) <sup>b</sup>	<0.0076	<0.0056	<0.015			
E-2-Nonenal	83.0	<0.014 <sup>b</sup>	424.3 (7.8) <sup>a</sup>	357 (52) <sup>a</sup>	<0.014	<0.010	<0.028			
E-2-Decenal	98.0	4.97 (0.50) <sup>c</sup>	1886 (189) <sup>a</sup>	316 (40) <sup>b</sup>	<0.018 <sup>c</sup>	7.6 (1.0) <sup>b</sup>	26.3 (4.0) <sup>a</sup>			
E-2-Undecenal	69.0	<0.011 <sup>b</sup>	2691 (440) <sup>a</sup>	203 (30) <sup>b</sup>	<0.011	<0.0076	<0.021			
E,E-2,4-Decadienal	81.0	<0.0020 <sup>b</sup>	627 (128) <sup>a</sup>	33 (16) <sup>b</sup>	<0.0020 <sup>b</sup>	3.3 (1.7) <sup>b</sup>	30 (15) <sup>a</sup>			

Table 1 (Continued)

	m/z	Air	Nitrogen			Two-way ANOVA					
			25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C	25–165 °C	165–340 °C	340–390 °C	Gas	T <sup>a</sup>	T <sup>a</sup> × Gas
<b>Ketones</b>										.	.
2-Pentanone	86.0	0.519 (0.052) <sup>c</sup>	3650 (537) <sup>a</sup>	2890 (264) <sup>b</sup>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	.	.	
2-Hexanone	100.0	<0.69 <sup>b</sup>	570 (230) <sup>a</sup>	689 (205) <sup>a</sup>	<0.69	<0.50	<0.50	<0.50	<1.4	<0.019	
2-Heptanone	114.0	<0.0098 <sup>b</sup>	424 (92) <sup>a</sup>	448 (87) <sup>a</sup>	<0.0098	<0.0071	<0.0071	<0.0071	<0.019	<0.019	
2-Octanone	58.0	<0.0032 <sup>b</sup>	919 (422) <sup>a</sup>	617 (110) <sup>a</sup>	<0.0097	<0.0097	<0.0097	<0.0097	<0.0064	<0.0023	
2-Nonanone	58.0	<0.0016 <sup>b</sup>	632 (170) <sup>a</sup>	427 (41) <sup>a</sup>	<0.0032	<0.0032	<0.0032	<0.0032	<0.0012	<0.0012	
2-Decanone	58.0	<0.0016 <sup>b</sup>	373 (96) <sup>a</sup>	300 (15) <sup>a</sup>	<0.0016	<0.0016	<0.0016	<0.0016	<0.0032	<0.0012	
2-Undecanone	170.0	<0.0085 <sup>b</sup>	359 (86) <sup>a</sup>	210 (76) <sup>b</sup>	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.017	<0.0062	
2-Dodecanone	58.0	<0.0085 <sup>b</sup>	174 (43) <sup>a</sup>	129 (19) <sup>a</sup>	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.017	<0.0062	
2-Tridecanone	58.0	<0.0085 <sup>b</sup>	34.3 (7.8) <sup>a</sup>	17.0 (2.7) <sup>b</sup>	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.017	<0.0062	
2-Tetradecanone	58.0	<0.0085 <sup>b</sup>	27.0 (6.2) <sup>b</sup>	58.2 (5.5) <sup>a</sup>	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.0085	<0.017	<0.0062	
2-Pentadecanone	43.0	<0.0018 <sup>b</sup>	22.6 (5.0) <sup>a</sup>	5.0 (1.4) <sup>b</sup>	<0.0018	<0.0018	<0.0018	<0.0018	<0.0036	<0.0013	
<b>Furans</b>										.	.
2-Pentylfuran	138.0	<LOD <sup>b</sup>	309 (46) <sup>a</sup>	20.4 (3.3) <sup>b</sup>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	.	.	
2-Octylfuran	180.0	<0.0015 <sup>b</sup>	186 (43) <sup>a</sup>	7.9 (1.1) <sup>b</sup>	<0.0015	<0.0011	<0.0011	<0.0011	<0.0030	<0.0003	
<b>Total</b>										609 (202) <sup>b</sup>	609 (202) <sup>b</sup>

Standard deviation is given in parentheses ( $n=3$ );  $m/z$ :  $m/z$  of the ion used for quantification; TIC: total ion current; <LOD: lower than limit of detection.

a, b, c: different superscripts indicate significant differences (95%) in one-way ANOVA (temperature) for each gas.

$p < 0.001$ .

the detector by a cartridge where gases were trapped. The cartridge contained 50 mg of Lichrolut EN resin (previously conditioned with 4 mL of dichloromethane and dried under vacuum). Three cartridges were used during the heating cycle (from 25 °C to 165 °C, from 165 °C to 340 °C, from 340 °C to 390 °C). The cartridges were eluted with 0.5 mL of dichloromethane containing 5% of methanol [22]. Extracts were frozen until their injection.

Two microliters of each extract were injected into a Varian GC CP-3800 Saturn 2200 gas chromatograph with an Ion-Trap mass spectrometric detection system. The mass analyser was operated in SCAN mode from 40 to 400  $m/z$ . The characteristic ions used for quantification purposes are shown in Table 1. The ion source, electronic impact (EI), was used at 70 eV, the temperature of the trap was 170 °C and the interface was kept at 220 °C. Splitless mode injection was used at a temperature of 250 °C in a PTV injector with a pulse of pressure of 30 psi during the 3 min splitless time. The carrier gas was He (1  $\text{mL min}^{-1}$ ) and the column was a DB-WAX ETR (J&W Scientific), 60 m × 0.25 mm I.D., with 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, preceded by a precolumn, 3 m × 0.25 mm I.D. The chromatographic oven temperature was held at 40 °C for 10 min, then raised to 220 °C at 3 °C  $\text{min}^{-1}$  and finally the temperature was held at 220 °C for 15 min.

Obtaining of the extracts for each oil sample was made in triplicate. The quantification of the identified compounds was carried out using a response factor, thus the mass of the collected analytes was known. The response factor (R.F.) was calculated by the GC-MS analysis of dichloromethane–methanol solutions containing known amounts of the standards. Knowing the time of volatile sampling, the mass of the compounds released during the heating of the oil was able to be calculated. The formula was:

$$\text{Concentration} (\text{ng min}^{-1}) = \frac{\text{Chromatographic area} \times \text{R.F.} \times \text{Elution volume}}{\text{Min of each step}}$$

## 2.5. Data treatment

ANOVA tests were made with SPSS Statistics 19.

## 3. Results and discussion

As stated in Section 1, a FID detector for the continuous monitoring of the generation of volatile compounds during the heating of edible oil is presented. As most of the volatiles generated during such heating process are organics able to produce a quantitative signal on the FID, the profile obtained with this detector should be equivalent to that obtained by TG. A further advantage of the system is that volatiles could be alternatively directed to a trapping device, so that they can be further characterized using GC-MS.

### 3.1. Thermogravimetric analysis

In order to identify the different steps in the heating process, the TG curves of HOSO samples were obtained. The results were also supported with a triglyceride standard (Glyceryl Trioleate), which is reported [23] to be one of the main components of HOSO. Although there are some differences, TGs of both samples presented the same steps. For this reason the subsequent studies were done only with the HOSO sample (see Supplementary Material, Fig. SM1).

HOSO TGs were obtained in air atmosphere at different heating rates and in all cases the results were in accordance with the literature [14,15,24], which indicates that the temperature at which the sample starts to decompose highly depends of the heating rate. Fig. 2 shows the results obtained at 8 °C  $\text{min}^{-1}$  and, as can be seen, until around 165 °C there was no mass loss. After this temperature,

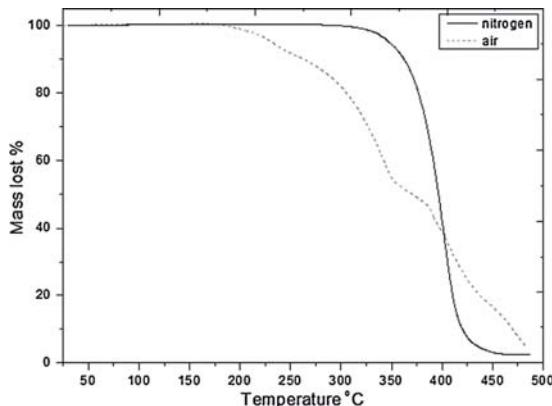


Fig. 2. TG curves of HOSO at heating rate of  $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under a flow of air or nitrogen.

the loss of mass appeared potentially due to the volatilization of volatile components to the decomposition of triglycerides to secondary oxidation products and to the oxidation of carbonaceous residues [14–18]. As TG curves in nitrogen atmosphere (Fig. 2) showed that there is no significant loss of mass up to  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , it should be concluded that the observed loss of mass under air is mostly caused by oxidation processes, due to the nitrogen atmosphere preventing the oxidation and decomposition. Above  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  the plot shown in Fig. 2 indicates that there is a total mass loss in a single step due to the direct volatilization of the sample [24].

### 3.2. Volatile compounds analysis—FID analysis

#### 3.2.1. FID signal optimization

In order to optimize the FID signal, the effects of the sample weight and the heating rate were studied.

Different HOSO weights were analyzed (10, 25, 50 and 100 mg) ( $n=5$  in any case). The only problem was that working with 100 mg or more of HOSO, the detector becomes saturated. Working with lower HOSO quantities it was observed that, both, in the first ( $<165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and in the second step ( $165\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), by increasing the sample weight, the signal increased but there was no difference in the FID profile obtained. However, the third stage increased considerably with the weight of the sample analyzed (Fig. 3). This is due to oil samples under 50 mg the sample mostly decompose and the volatilization signals it is almost negligible. However, at sample quantities higher than 50 mg oil does not completely decompose and gives rise to higher volatilization signals. In order to completely study the decomposition and volatilization signal; 50 mg was chosen as the representative sample quantity.

In the same way, it was found that the heating rate mainly affects the third stage. It was observed that by decreasing the heating rate, the initial temperature stage decreased and the signal at the third stage decreased (Fig. 4a). This is because a lower heating rate requires more time to reach the final temperature, and the sample decomposes during this time (Fig. 4b) in the same way as shown by the TG curves as it is explained in Section 3.1. As expected, the differences of area under the curve (total volatile compounds) were in the order of the RSD of the method. The chosen heating rate was  $16\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  in order to avoid the total decomposition at low temperatures.

Working in the selected conditions (50 mg of HOSO at  $16\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), the RSD ( $n=3$ ) of the methodology, calculated as area under the curve, was 2% within the same day and 10% if the analysis was made in different days.

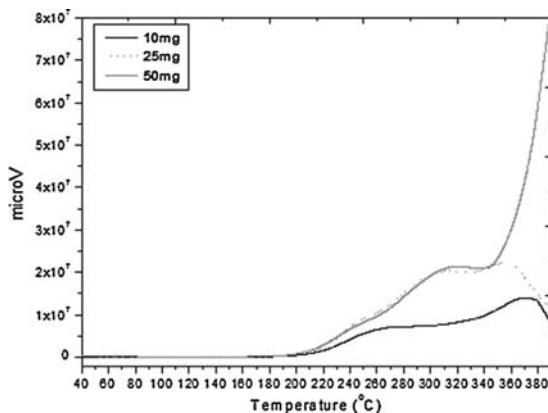


Fig. 3. FID curves of different quantities of HOSO under a flow of air at heating rate of  $16\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

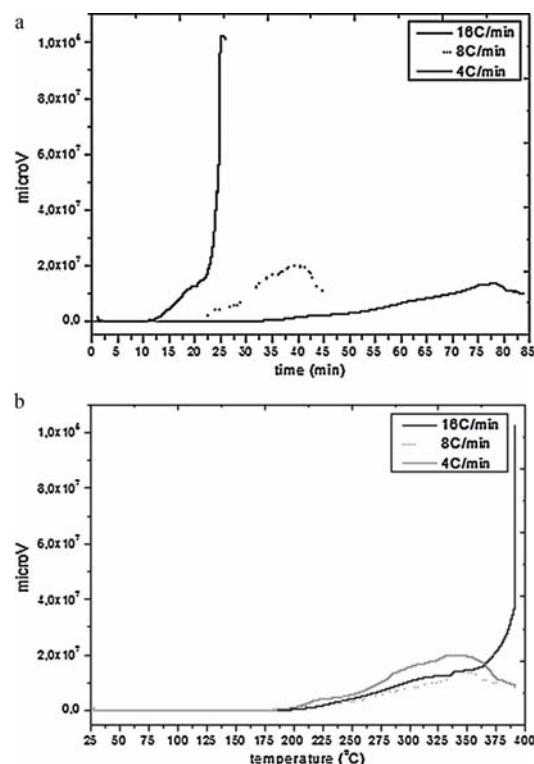
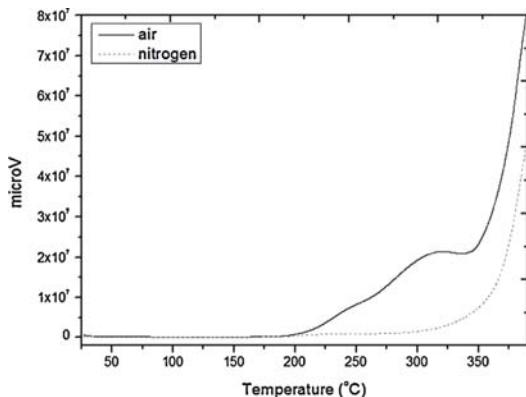


Fig. 4. (a) FID curves of 50 mg HOSO under a flow of air at different heating rates with x-axis expressed in temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ). (b) FID curves of 50 mg HOSO under a flow of air at different heating rates with x-axis expressed in time (min).

#### 3.2.2. FID results

FID curves were obtained by placing the HOSO samples in the home-made cell in air (Fig. 5) or nitrogen (Fig. 5) flows.

As would be expected, the results show that nitrogen (Fig. 5) prevents degradation. The increase in the signal only at temperatures



**Fig. 5.** FID curves of 50 mg HOSO at heating rate of  $16\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under a flow of air or nitrogen.

higher than  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  could be explained by the volatilization of the sample (in accordance with the TG curves).

Similarly, the FID curves obtained for air (Fig. 5) show similar steps to those of the TG curves. At the beginning of the heating and until around  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ , peroxides appear as the primary oxidation products. No volatile compounds were detected by FID up to this point due most likely to the fact that peroxides are very reactive compounds and even if they are produced, they immediately react, not reaching the headspace. In a second step (between  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) the degradation of the sample produces secondary oxidation products, which generate volatile compounds that were detected by the FID. Finally, a third step at around  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  showed a high increase of the volatile compounds due to the fact that the decomposition process overlapped with the volatilization of the sample, as it was previously observed under nitrogen atmosphere (Fig. 5).

In both cases (air or nitrogen), the only difference with the TG curves is owing to the fact that the maximum temperature of the chromatography oven system is only  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. Volatile compounds analysis—chromatograph oven and SPE–GC–MS

Three extracts were collected during the heating process (under the same temperature conditions and during the same time for both carrier gases). Forty five different compounds were identified and quantified in the analysis of the extracts. These compounds belong to several chemical families (acids, alkanes, aldehydes, alcohols, ketones and furans). Aldehydes and ketones have the most compounds. The composition of fatty acids of oil influences the aldehydes produced during the heating of oil [25,26] because these compounds are products of the oxidation of fatty acids. Ketones are also secondary oxidation products of fatty acids.

Table 1 shows the released mass ( $\text{ng min}^{-1}$ ) of all the identified compounds for each carrier gas at three different temperature ranges, taking the FID curves as reference: first step ( $25\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), second step ( $165\text{--}340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and third step ( $340\text{--}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The last three columns of the table show the results obtained when a two-way ANOVA (temperature and type of gas) was carried out on the families of the compounds and the total released mass.

First, regarding the effect of the heating temperature on the release of volatiles (one-way ANOVA, factor temperature, for each gas), it can be concluded that this causes a clear variation in all the compounds with air. Very few compounds (only 17) appear at the first step when the purge is carried out with the air stream.

Significantly, the highest released mass is in the second step for practically all the compounds. The acids are the exception, with the highest released mass occurring in the third step. With air, all of the compound families underwent a significant increase in released mass when the temperature was raised from the first to the second step. At the third step, there was a significant decrease in the quantity of all the identified families, except for the alkanes which were constant and the acids which increased significantly.

When nitrogen is used as the carrier gas, the released mass of acids, alkanes and aldehydes changes significantly with the heating temperature. Only nine compounds (two acids, one alcohol, three alkanes and three aldehydes) appear in the first step. Significantly, the maximum level appears in the third step for acids and in the second step for the alkanes. The minimum level appears in the second step for alkanes and in the first step for alkenals.

After applying the two-way ANOVA to the families of the compounds, it is possible to conclude that all families vary significantly with the temperature. It can be said that the released mass of all the families varies with the type of carrier gas. The release of each family of compounds at different temperatures is significantly different depending on the carrier gas. The most abundant released mass is produced when air is used. Only the concentrations of hexadecane, octadecane and decanoic acid (in some steps) are higher with nitrogen than with air. It should also be emphasized that ketones and furans are not produced when the cell is purged with nitrogen.

The most abundant acid is acetic acid when air is used but with nitrogen decanoic acid is the most plentiful. The other acids appear in lower concentrations. In all cases the concentration is higher in the third step than in the second (except for nonanoic and decanoic acid with air).

All identified alkanes appear at low temperatures (first step) with air, except pentadecane. With nitrogen, only tridecane, hexadecane and octadecane appear in the first step. The highest concentration of alkanes occurs in the second step when air is used, although the concentration of octadecane is higher at the highest temperature.

Only five aldehydes are produced when the purge is carried out with nitrogen (12 with air). This fact together with the absence of ketones shows that oxidation of oil is not produced with nitrogen, or at least it is not significant. However, when air is used saturated and unsaturated aldehydes are produced. The production of saturated aldehydes increases in the second step but decreases in the third. In the second step, the higher the carbon number, the higher the mass of alkanal released. Unsaturated aldehydes are also produced in greater amounts in the second step. The most abundant fatty acid of HOSO is the oleic acid, therefore the concentration of aldehydes formed by degradation of that fatty acid (heptanal, octanal, nonanal, (E)-2-decenal and (E)-2-undecenal) [27] is the highest in the second step.

Eleven different ketones (from 2-pentanone to 2-pentadecanone) have been identified when air is used to purge. Ketones do not appear at the lowest temperatures, with the exception of 2-pentadecanone. In the second and third step, the higher carbon number, the lower the mass of ketones released, with the exception of 2-pentadecanone.

It is thought methyl ketones could be produced from saturated fatty acids due to the thermal  $\beta$ -oxidation of these compounds and a decarboxylation [28], however aldehydes are secondary products of oxidation of unsaturated fatty acids. Therefore as HOSO has a high concentration of these compounds the amount of aldehydes is higher than methyl ketones.

Other identified compounds (2-heptanol, 2-octanol, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran and 2-octylfuran) are released in greater amounts in the second step than in the third step. In this group, only

2-heptanol has been quantified with nitrogen as carrier gas. Its behaviour is different because the concentration is not significantly different at any step.

### 3.4. Comparison of results

The results obtained could explain the FID curves. At low temperatures, very few compounds are detected (or practically none with nitrogen) and therefore the first part of the graphic is a straight line. When the temperature is above 165 °C and air is used to purge, many compounds are released and the signal starts to increase. In the case of nitrogen the increase is not so significant because far fewer compounds are generated. In the third part of the graphic (from 340 °C), the slope of the curve increases in both cases. This change cannot be explained by the quantified compounds because their concentration is lower in the third step than in the second step, when air is used. This fact could be explained by the volatilization of heavy fatty acids [14,15,24] (for example oleic acid and linoleic acid), which were not analyzed by SPE-GC-MS. When nitrogen is used, the small amount of released mass does not increase significantly between the first and second steps, but it increases significantly between the second and third steps. Except for the first step, the amount of released mass with air is 100 times higher than the amount with nitrogen.

The temperature at which the curve starts to increase and the shape of the FID graphic could be used to study the thermal degradation of a sample or the influence of an antioxidant on it, in the same way as thermogravimetry is used [17,29].

## 4. Conclusions

A new thermal analysis method based on FID has been developed in this work in order to analyze VOCs generated during the thermal degradation of edible oils.

Thanks to this new method, it is possible to study how different parameters affect the edible oil degradation mechanism in a quick and simple manner.

Besides continuum analysis by FID, it is possible to modify the method in order to use it as a sampling system and analyze VOCs with other techniques.

In this work, high oleic sunflower oil has been heated and analyzed using nitrogen or air atmosphere as the carrier gas. FID signals of the generated VOCs have been obtained. In addition, these compounds have been trapped by SPE and analyzed with GC-MS.

Forty five compounds (most of them aldehydes and ketones) have been identified during the heating process, all of which appear when air is used but only 20 when the carrier gas is nitrogen. Moreover, the concentration of compounds released with nitrogen is lower than the concentration of compounds with air. The differences between the curves of the nitrogen and the air atmosphere are due to the nitrogen preventing the oxidation and decomposition of edible oils.

Similar results between the FID and TGA curves show that this method could be an alternative to thermogravimetric analysis and could be used for obtaining complementary information.

## Acknowledgements

Authors thank to BSH Electrodomésticos España (project BSH-OTRI 2011/0370) and to the Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) of Spain (Project CTQ2012-34774) for the financial support.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.001>.

## References

- [1] D.B.M. Casimir, C. Akoh, *Food Lipids. Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, second ed., Marcel Dekker, 2002.
- [2] E. Choe, D.B. Min, Chemistry of deep-fat frying oils, *J. Food Sci.* 72 (2007) R77–R86.
- [3] I.S. Saguy, D. Dana, Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, *J. Food Eng.* 56 (2003) 143–152.
- [4] T.A. Chiang, P.F. Wu, L.F. Wang, H. Lee, C.H. Lee, Y.C. Ko, Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbon content of fumes from heated cooking oils produced in Taiwan, *Mutat. Res. Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* 381 (1997) 157–161.
- [5] L.A. Mucci, K.A. Wilson, Acrylamide intake through diet and human cancer risk, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 6013–6019.
- [6] C.M. Seppanen, A.S. Csallany, Formation of 4-hydroxyxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 1033–1038.
- [7] K. Bein, G.D. Leikauf, Acrolein—a pulmonary hazard, *Mol. Nutr. Food Res.* 55 (2011) 1342–1360.
- [8] S. Marmesat, A. Morales, J. Velasco, M.V. Ruiz-Mendez, M.C. Dobarganes, Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation, *Grasas Aceites* 60 (2009) 155–160.
- [9] S. Armenta, J. Moros, S. Garrigues, M. De La Guardia, The use of near-infrared spectrometry in the olive oil industry, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 50 (2010) 567–582.
- [10] N. Tena, R. Aparicio, D.L. Garcia-Gonzalez, Thermal deterioration of virgin olive oil monitored by ATR-FTIR analysis of trans content, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 9997–10003.
- [11] M.D. Guillen, N. Cabo, Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats, *J. Sci. Food Agric.* 75 (1997) 1–11.
- [12] R.C. Pinto, N. Locquet, L. Eveleigh, D.N. Rutledge, Preliminary studies on the mid-infrared analysis of edible oils by direct heating on an ATR diamond crystal, *Food Chem.* 120 (2010) 1170–1177.
- [13] M.D. Guillen, P.S. Uriarte, Contribution to further understanding of the evolution of sunflower oil submitted to frying temperature in a domestic fryer: study by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 7790–7799.
- [14] S. Arora, R. Bagoria, M. Kumar, Effect of alpha-tocopherol (vitamin E) on the thermal degradation behavior of edible oils, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2010) 375–381.
- [15] S. Vecchio, L. Campanella, A. Nuccilli, M. Tomassetti, Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 51–56.
- [16] J. Dweck, C.M.S. Sampaio, Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA, *J. Thermal Anal. Calorim.* 75 (2004) 385–391.
- [17] A.G. de Souza, J.C.O. Santos, M.M. Conceicao, M.C.D. Silva, S. Prasad, A thermooanalytic and kinetic study of sunflower oil, *Braz. J. Chem. Eng.* 21 (2004) 265–273.
- [18] J.C.O. Santos, I.M.G. dos Santos, A.G. de Souza, S. Prasad, A.V. dos Santos, Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry, *J. Food Sci.* 67 (2002) 1393–1398.
- [19] M. Van Aardt, S.E. Duncan, T.E. Long, S.F. O'Keefe, J.E. Marcy, S.R. Sims, Effect of antioxidants on oxidative stability of edible fats and oils: thermogravimetric analysis, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 587–591.
- [20] M. van Aardt, S.E. Duncan, T.E. Long, S.F. O'Keefe, J.E. Marcy, S.R. Sims, Effect of antioxidants on oxidative stability of edible fats and oils: thermogravimetric analysis, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 587–591.
- [21] R.C. Keith, L.H. Cameron, Analysis of aroma-active components of light-activated milk, flavor analysis, *Am. Chem. Soc.* (1998) 343–358.
- [22] V. Ferreira, F. San Juan, A. Escudero, L. Cullere, P. Fernandez-Zurbano, M.P. Saenz-Navajas, J. Cacho, Modeling quality of premium Spanish red wines from gas chromatography-olfactometry data, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 7490–7498.
- [23] I. Ontañón, L. Cullere, J. Zapata, B. Villanueva, V. Ferreira, A. Escudero, Application of a new sampling device for determination of volatile compounds released during heating olive and sunflower oil: sensory evaluation of those identified compounds, *Eur. Food Res. Technol.* 236 (2013) 1031–1040.
- [24] K. Araujo, P.S. Epaminondas, M.C.D. Silva, A.E.A. de Lima, R. Rosenhaim, A.S. Maia, L.E.B. Soledade, A.L. Souza, I.M.G. Santos, A.G. Souza, N. Queiroz, Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 106 (2011) 557–561.
- [25] M. Fujisaki, Y. Endo, K. Fujimoto, Retardation of volatile aldehyde formation in the exhaust of frying oil by heating under low oxygen atmospheres, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002) 909–914.

- [26] H.D. Belitz, W. Grosch, *Química de los alimentos*, Acribia, Zaragoza, 1997.
- [27] H.D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food Chemistry*, Springer, 2004.
- [28] V.C. Resconi, A. Escudero, M.M. Campo, The development of aromas in ruminant meat, *Molecules* 18 (2013) 6748–6781.
- [29] F.H.N. Souza, E.J.N. Maia, S.E. Mazzetto, T.L. Nascimento, N.C. de Andrade, A. de Oliveira, M.A.D. Rios, Oxidative stability of soybean biodiesel in mixture with antioxidants by thermogravimetry and rancimat method, *Chem. Biochem. Eng. Q* 27 (2013) 327–334.



11 Número de publicación: **2 396 091**

21 Número de solicitud: 201131104

51 Int. Cl.:

*G01N 33/03* (2006.01)

*G01N 30/88* (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

30.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.02.2013

Fecha de la concesión:

15.01.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.01.2014

73 Titular/es:

BSH ELECTRODOMÉSTICOS ESPAÑA S.A.

(100.0%)

Avda. de la Industria, 49

50016 Zaragoza (Zaragoza) ES

72 Inventor/es:

BUÑUEL MAGDALENA, Miguel Angel;  
DE MARCOS RUIZ, Susana;  
ESTER SOLA, Francisco Javier;  
GALBAN BERNAL, Francisco Javier;  
BUENO FERNANDEZ, Mónica;  
ESCUDERO CARRA, Ana María;  
FERREIRA GONZÁLEZ, Vicente;  
ONTAÑÓN ALONSO, Ignacio;  
PLANAS LAYUNTA, Fernando;  
SALVADOR LACOSTA, José Luis;  
SANZ NAVAL, Javier y  
VILLANUEVA VALERO, Beatriz

74 Agente/Representante:

PALACIOS SUREDA, Fernando

54 Título: **Dispositivo de análisis para el análisis de sustancias volátiles en un vapor generado mediante calentamiento de aceite alimentario, y procedimiento para la realización de tal análisis**

57 Resumen:

La invención se refiere a un dispositivo de análisis (1) para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que está generado mediante calentamiento de aceite alimentario (10) o grasa para freír, con un recipiente de alojamiento (2) para el aceite alimentario (10) o grasa para freír, una tapa (8) para cubrir el recipiente de preparación (2), la cual presenta una primera abertura (11) a través de la cual se extiende un elemento de medición (12) para la captación de la temperatura del aceite alimentario (10) o grasa para freír, y la cual presenta una segunda abertura (17) a través de la cual se extiende un cartucho (14) en el que está contenida resina (15), a la cual son incorporables sustancias volátiles del vapor, y con un dispositivo de evaluación (13) y/o dispositivo de elución (23), con el cual son evaluables las sustancias volátiles incorporadas en la resina (15). La invención se refiere también a un procedimiento para el análisis de sustancias volátiles en un vapor. Tras la elución el extracto es analizado mediante un cromatógrafo de gases.

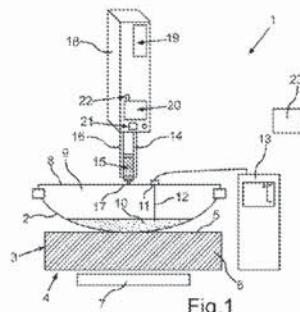


Fig.1

**ES 2 396 091 B1**

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo de análisis para el análisis de sustancias volátiles en un vapor generado mediante calentamiento de aceite alimentario, y procedimiento para la realización de tal análisis

La invención se refiere a un dispositivo de análisis para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que está 5 generado al calentar aceite alimentario. Asimismo, la invención se refiere también a un procedimiento para el análisis de sustancias volátiles en un vapor de tal tipo.

Es conocido que, en los procesos de cocción, el producto de cocción a preparar genera diferentes 10 compuestos volátiles, los cuales pueden ser, entre otras cosas, inflamables, tóxicos, o cancerígenos y, además, también pueden presentar propiedades organolépticas adversas. Tales sustancias volátiles constituyen, por tanto, un problema tanto para las personas como para el entorno.

Por lo tanto, es de gran interés poder analizar con exactitud estos compuestos volátiles.

La estructura química y la composición global de los compuestos volátiles generados de tal forma dependen 15 del tipo de producto de cocción y, también, de cómo esté preparado. Convencionalmente, para preparar un producto de cocción se utiliza grasa o aceite, y éste se calienta, a modo de ejemplo, en un proceso de fritura, a través de lo cual surgen diferentes problemas en el caso de que se alcancen temperaturas correspondientemente elevadas.

En ello, un problema esencial está constituido por la combustión del aceite. Al suceder esto, se pueden definir 20 tres temperaturas diferentes del aceite. Por un lado, se trata del punto de humo, el cual se caracteriza por la temperatura si se produce vapor blanco. Asimismo, se puede caracterizar el punto de inflamabilidad, el cual se define de tal modo que se haya alcanzado una temperatura a la cual pueda comenzar la combustión del aceite si la llama está próxima a una mezcla gaseosa. Como siguiente umbral definido, puede mencionarse el punto de autoinflamación; éste se da a la temperatura a la que la mezcla gaseosa se puede inflamar a sí misma de manera espontánea.

Como otro problema, se puede mencionar que el aceite calentado puede iniciar procesos químicos por 25 degradación térmica de estos compuestos y la consecuente exposición a distintos tipos de sustancias químicas, de las que la mayoría son tóxicas.

En ello, se puede observar un tercer problema, relativo a que los procesos químicos se aceleran si el aceite empleado es utilizado para varios procesos de preparación. Esto provoca en especial medida las propiedades organolépticas arriba mencionadas.

Para poder controlar estos tres problemas, es importante conocer con mayor exactitud los procesos y la 30 generación de los compuestos volátiles. Toda grasa o aceite tiene sus propios valores de los tres puntos abordados, el punto de humo, el punto de inflamabilidad, y el punto de autoinflamación. Estos tres puntos se producen en el aceite de oliva, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 200° C, 225° C, y 325° C, respectivamente. Sin embargo, ha de subrayarse que estos valores también dependen de la especificación del aceite de oliva (a modo de ejemplo, virgen extra, virgen, ...).

Asimismo, ha de mencionarse que, al prepararse producto de cocción, también pueden producirse fuegos en 35 la cocina a través del sobrecaleamiento del aceite alimentario. También como consecuencia de ello, es esencial poder llevar a la práctica el proceso de calentamiento del aceite alimentario de mejor manera y más detalladamente, para poder tomar las precauciones correspondientes en los aparatos domésticos para preparar alimentos.

Los procesos químicos ya abordados, los cuales pueden producirse durante el calentamiento de aceite 40 alimentario, se caracterizan, por un lado, por la hidrólisis. La hidrólisis consiste en el desdoblamiento de triglicéridos o diglicéridos del aceite. Asimismo, este proceso provoca también la aparición de aldehídos y cetonas con bajo peso molecular, los cuales constituyen una gran parte de la familia de los compuestos orgánicos volátiles (*Volatile Organic Compounds, VOC*).

Una siguiente reacción se caracteriza por la autoxidación. Éste es un proceso de oxidación que es inducido 45 por el oxígeno del aire, y conduce a la aparición de óxidos y peróxidos, que entonces forman radicales libres, y ponen en marcha reacciones de radicales. Algunos de estos óxidos y peróxidos también aparecen en los COV (compuestos orgánicos volátiles).

Una tercera reacción viene dada por la polimerización, lo cual es la combinación de los radicales generados 50 mencionados anteriormente, los cuales se unen entonces en polímeros de ácidos grasos que aumentan la densidad del aceite. Aquellos inducen además la formación de otros compuestos altamente tóxicos, como, a modo de ejemplo, hidrocarburos aromáticos polinucleares (*Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAH*).

Durante un proceso de preparación y el calentamiento de aceite alimentario, se puede generar un número muy elevado de tales compuestos volátiles, en especial, compuestos de las familias de los COV y los HAP (hidrocarburos aromáticos polinucleares).

Los HAP constituyen grupos heterogéneos de compuestos que presentan una estructura común con anillos de benceno. Estas estructuras se producen debido a la combustión incompleta de matrices orgánicas y reacciones de polimerización del aceite alimentario. El número de estos HAP es muy elevado, y algunos de ellos muestran efectos cancerígenos, mutágenos y teratógenos.

5 Se ha reconocido un aumento brusco de los COV en aceites alimentarios calentados si el aceite alcanza el punto de humo.

Es tarea de la presente invención crear un dispositivo de análisis para el análisis de tales sustancias volátiles en un vapor que esté generado al calentar aceite alimentario, así como un procedimiento de análisis correspondiente con el que pueda generarse un extracto contenido tales sustancias volátiles.

10 Esta tarea se resuelve mediante un dispositivo de análisis y un procedimiento según las reivindicaciones independientes.

Un dispositivo de análisis según la invención para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que esté generado mediante calentamiento de aceite alimentario comprende un recipiente de alojamiento para el aceite alimentario. Asimismo, el dispositivo de análisis comprende también una tapa para cubrir el recipiente de alojamiento. La tapa presenta una primera abertura, a través de la cual se extiende un elemento de medición del dispositivo de análisis para la captación de la temperatura del aceite alimentario. La tapa presenta además una segunda abertura a través de la cual se extiende un cartucho en el que está incorporada resina. Mediante este cartucho y, en especial, la sustancia específica, es decir, la resina, se crea una configuración que, de manera muy sencilla y, sin embargo, precisa, posibilita durante un proceso de análisis, o bien, una fase de análisis, poder determinar con mucha exactitud las sustancias volátiles emergentes en lo que a su cantidad, tipo y formación se refiere, en dependencia de las condiciones actuales del proceso. Asimismo, el dispositivo de análisis comprende también un dispositivo de evaluación con el que son evaluables las sustancias volátiles incorporadas en la resina. En especial, la tapa presenta sólo estas aberturas. Por consiguiente, se pueden evitar una salida de vapor y, con ello, también de sustancias volátiles, por otros lugares. Con los componentes específicos del dispositivo de análisis y su disposición unos respecto de otros, se puede hacer posible un análisis muy exacto de las sustancias volátiles.

De manera preferida, la resina está configurada para la extracción en fase sólida. La extracción en fase sólida es un método de preparación de muestras en relación con un posible enriquecimiento, aumento de la concentración o aislamiento de un analito. En ello, se trata de un proceso de extracción física, el cual tiene lugar entre una fase líquida o vapor y una sólida. El componente que ha de ser analizado, si no es un gas, está disuelto en un disolvente. Con ayuda de la extracción en fase sólida, es posible enriquecer el componente a determinar a partir de soluciones muy diluidas para el verdadero análisis. Si el disolvente, o bien, la solución de muestra, es conducido a través del adsorbente, el aislado se concentra sobre el lecho de adsorbente, pasando la matriz correspondiente por el adsorbente sin obstáculos. La selección del adsorbente tiene una gran influencia sobre la extracción. El método de extracción en fase sólida más común consiste en situar el adsorbente en un tipo de columna, y conducir la solución de muestra a través del adsorbente. A través de un disolvente apropiado, el aislado es retirado del adsorbente. A continuación, este eluado puede seguir siendo procesado, o ser analizado.

De manera preferida, está previsto que la segunda abertura esté conformada centralmente en el medio de la tapa. Esto es especialmente ventajoso, puesto que el vapor ascendente al calentarse el aceite alimentario llega entonces definitivamente a esta segunda abertura, y las sustancias volátiles llegan a la resina y, por tanto, son prácticamente absorbidas.

De manera preferida, el cartucho está dispuesto en un soporte tubular. De este modo, se garantiza, por un lado, una protección adicional y, por otro lado, una estabilidad mecánica de la instalación junto a la tapa. Es la forma de adaptar el cartucho a la bomba.

De manera preferida, está previsto que el cartucho sea de vidrio o plástico, en especial, polipropileno.

45 En especial, la cantidad de resina introducida en el cartucho depende de la cantidad del aceite alimentario a calentar, de la temperatura de análisis del aceite alimentario y del tiempo de análisis. Así, se pone a disposición un dispositivo en el que la cantidad de resina está adaptada de manera muy precisa a la cantidad de aceite alimentario, por un lado y/o a la temperatura de análisis que haya que ajustar del aceite alimentario. Con ello, se puede favorecer especialmente la incorporación en la resina de las sustancias volátiles generadas y, en especial, a través de la extracción en fase sólida, se puede entonces hacer posible el análisis de manera muy precisa y significativa.

50 De manera preferida, está previsto que la cantidad de resina sea menor que la cantidad de aceite alimentario. En especial, está previsto que la cantidad de resina sea, en especial, inferior a la cantidad de aceite alimentario, al menos, en el 50%, en especial, al menos, en el 80%. Aquí puede estar previsto, a modo de ejemplo, que, con una cantidad de 200 g. de aceite alimentario y una fase de análisis con una duración temporal de 1 min., en el cartucho estén incorporados 100 mg. de resina. En general, dependerá enormemente de la resina utilizada.

- De manera preferida, está previsto que la proporción cuantitativa entre la resina y el aceite alimentario sea dependiente de la duración temporal de la incorporación de las sustancias volátiles en la resina. Entonces, esto también se refiere, en especial, a la duración temporal del análisis y, por tanto, a la duración temporal de la fase de análisis.
- 5 De manera ventajosa, está previsto que el dispositivo de análisis presente una bomba para la succión de medio del recipiente de alojamiento. En especial, está previsto que esta bomba esté acoplada con la segunda abertura, con la que también está conectado el cartucho, y que el medio sea succionado a través de la resina por medio de esta segunda abertura.
- 10 En especial, está previsto que el caudal de aire de la bomba esté ajustado de manera dependiente de la cantidad de la resina en el cartucho. En ello, es especialmente ventajoso que la bomba esté ajustada con un caudal mínimo de aire, el cual se corresponda con un caudal, por ejemplo, de 600 mL/min. si no hay, o bien, si no hubiera, presente cartucho alguno.
- 15 En especial, el caudal de la bomba depende de la cantidad de resina empleada y de la bomba.
- 15 De manera preferida, en cada abertura de la tapa está dispuesta una pieza de politetrafluoroetileno (PTFE), donde una de las piezas está configurada para sujetar y alojar el elemento de medición de la temperatura y, la otra pieza, para alojar el cartucho y/o el soporte tubular.
- 20 De manera especialmente ventajosa, está previsto que el recipiente de alojamiento para el aceite alimentario sea un recipiente de preparación que también se utilice en una cocina en procesos reales de preparación. En ello, se utiliza especialmente una sartén en la que esté introducido el aceite alimentario. A través de ello, está garantizado el análisis especialmente realista en comparación con un proceso de preparación que transcurra realmente en una cocina.
- 25 En especial, está previsto que el recipiente de alojamiento esté posicionado durante la fase de análisis sobre una zona de cocción de un campo de cocción. También aquí, en el análisis se puede tener en cuenta el aspecto relativo a las condiciones lo más realistas posible. Por tanto, los componentes esenciales, esto es, la unidad de calentamiento para calentar la zona de cocción y el recipiente de preparación con el aceite alimentario a calentar introducido en él, constituyen una combinación de componentes tal y como también están presentes habitualmente en una cocina para preparar producto de cocción. Por consiguiente, el dispositivo de análisis es equipado con componentes muy realistas, a través de lo cual las condiciones del proceso también son muy realistas, y son alcanzables resultados del análisis correspondientes de manera muy exacta y precisa.
- 30 De manera preferida, está previsto que el dispositivo de evaluación del dispositivo de análisis esté configurado para la elución de la resina con un medio de elución tras la incorporación de las sustancias volátiles. Las sustancias volátiles alojadas en la resina durante la fase de análisis, y generadas al calentarse el aceite alimentario, son eluidas, en especial, con díclorometano con un porcentaje de metanol del 5% como medio de enjuague.
- 35 De manera preferida, la proporción del medio de elución a la resina está configurada entre 0,5/100 mL/mg. y 1,5/100 mL/mg., en especial, 0,8/100 mL/mg.
- 35 Precisamente la utilización de componentes muy realistas, es decir, una sartén como recipiente de alojamiento para el aceite alimentario, contribuye para condiciones del proceso realistas, ya que, así, material metálico de la sartén puede influenciar la oxidación del aceite, de modo que, también a través del dispositivo de análisis, se tenga en consideración este aspecto de manera correspondiente.
- 40 En relación con la utilización de cartuchos con resina, se puede emplear, a modo de ejemplo, la configuración LiChrolut EN®.
- 40 Básicamente, la estructura del dispositivo de análisis según la invención con un cartucho y resina situada en él debe considerarse como una ventaja especial con respecto a configuraciones en las que el humo que se produce durante el calentamiento del aceite alimentario es conducido directamente a un cromatógrafo de gases. Junto a un menor margen de fluctuación y una menor propensión a los errores en cuanto a la concentración de las sustancias volátiles detectadas, tal y como éstos pueden producirse en realizaciones con introducción directa en cromatógrafos de gases, las sustancias volátiles incorporadas primero en la resina del cartucho pueden seguir siendo procesadas y analizadas en los escenarios más diversos. De otro modo, esto no es posible. Por consiguiente, la identificación y la determinación de sustancias volátiles pueden tener lugar de manera más individual, dado el caso, también más sencilla y, además, de manera más efectiva. Asimismo, la detección de sustancias volátiles mediante análisis directo a través de cromatógrafos de gases está restringida tanto en relación con la cantidad a incorporar como en relación con la incorporación de tantas sustancias volátiles diferentes como sea posible. En especial, el número de diferentes olores está limitado en ello debido a la desorción térmica, precisamente si ésta debe producirse a temperaturas elevadas. Justamente esto puede ser evitado mediante la utilización de cartuchos con un relleno de resina que también siga entonces estando introducido de manera dependiente del proceso en cantidad definida.

5

Asimismo, mediante la evitación de tales cromatógrafos de gases de detección directa, también se puede evitar que el oxígeno oxide durante tales procesos de calentamiento sustancias volátiles generadas en estos sistemas. Por consiguiente, también se puede evitar que se produzcan reacciones secundarias indeseables que luego puedan, por otro lado, generar sustancias que no tengan nada que ver con las sustancias volátiles que han de ser analizadas realmente, y que se producen durante el verdadero calentamiento del aceite alimentario. Mediante la realización según la invención del dispositivo de análisis, se puede evitar un falseamiento del resultado del análisis debido a tales reacciones.

Asimismo, con la realización ventajosa del dispositivo de análisis con el medio de enjuague mencionado, se puede crear una realización en la que baste una cantidad muy pequeña de tal medio de enjuague.

10

De manera especialmente ventajosa, está previsto que el dispositivo de análisis esté configurado con un dispositivo de evaluación que esté configurado, de manera dependiente de las concentraciones de las sustancias volátiles determinadas por la temperatura del aceite alimentario y/o por la duración temporal del análisis y/o por el tipo de aceite alimentario y/o por la cantidad de aceite alimentario utilizada durante el análisis, para la determinación de valores de referencia de estas concentraciones de estas sustancias volátiles para procesos de preparación en aparatos domésticos para preparar alimentos. Tal determinación de valores de referencia es ventajosa en el sentido de que, en lo sucesivo, pueden entonces ser proporcionados por sensores correspondientes de tales aparatos domésticos para preparar alimentos, y éstos pueden entonces funcionar basándose en estos valores de referencia. Así, entonces puede estar previsto, en especial, que, en caso de detección de sustancias volátiles correspondientes durante un proceso de preparación mediante los sensores, una unidad de mando de un aparato doméstico para preparar alimentos, la cual haya almacenado los valores de referencia correspondientes, pueda efectuar un mando correspondiente del aparato doméstico. A modo de ejemplo, aquí puede entonces estar previsto que se comunique a un usuario una información correspondiente relativa a que se han superado concentraciones de sustancias volátiles específicas. De este modo, se pueden evitar molestias por olores indeseados y/o resultados de preparación insuficientes. También puede estar previsto que la unidad de mando esté configurada en el sentido de que dirija el proceso de preparación automáticamente, en dependencia de las concentraciones detectadas de las sustancias volátiles, si estas concentraciones detectadas puntualmente de las sustancias volátiles superan los valores de referencia almacenados que fueron determinados con el dispositivo de análisis.

15

El dispositivo de análisis también sirve, por tanto, como dispositivo para la producción de valores de referencia para tales concentraciones de sustancias volátiles, los cuales pueden ser entonces, a continuación, almacenados y guardados en aparatos domésticos. Entonces, también se puede crear, en especial, un dispositivo de análisis que pueda utilizarse para la calibración de tales sensores.

20

Asimismo, la invención también se refiere a un procedimiento para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que es generado mediante calentamiento de aceite alimentario, en el cual el aceite alimentario es introducido en un recipiente de alojamiento, y el recipiente de preparación es cubierto con una tapa. A través de una primera abertura en la tapa se extiende un elemento de medición con el que, en la fase de análisis, se capta la temperatura del aceite alimentario. A través de una segunda abertura en la tapa se extiende un cartucho en el que es introducida resina, a través de la cual se absorben sustancias volátiles del vapor. Mediante un dispositivo de evaluación del dispositivo de análisis son evaluadas las sustancias volátiles incorporadas en la resina en la fase de análisis. Al suceder esto, tiene lugar especialmente una evaluación en cuanto al tipo de sustancias volátiles, y en cuanto a su concentración.

25

De manera preferida, en el procedimiento se ajustan y varían condiciones del proceso, en lo que, aquí, en especial, la duración temporal de la fase de análisis y/o la cantidad de resina y/o la cantidad de aceite alimentario y/o la temperatura del aceite alimentario, en especial, la evolución de la temperatura durante la fase de análisis, son definidas y, a este respecto, también se generan los escenarios más diversos por medio de la variación de los parámetros y, de manera dependiente de ello, puede tener lugar entonces el análisis de las sustancias volátiles.

30

Con el procedimiento, durante el calentamiento de un aceite alimentario también se forman, en especial, valores de referencia para concentraciones de sustancias volátiles que se produzcan de tal modo. Estos valores de referencia son fijados, en especial, en la dirección tendente a que no se produzcan olores indeseados ni resultados de preparación indeseados del producto de cocción.

35

A continuación, se explica más detalladamente un ejemplo de realización de la invención por medio de dibujos esquemáticos. Muestran:

Fig. 1 representación esquemática de un ejemplo de realización de un dispositivo de análisis según la invención; y

Fig. 2 representación despiezada parcial de componentes parciales del dispositivo de análisis según la figura 1.

En las figuras, los elementos iguales o de igual función son provistos de los mismos símbolos de referencia.

En la figura 1, se muestra un dispositivo de análisis 1, el cual está configurado para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que está generado calentándose aceite alimentario o grasa para freír. El dispositivo de análisis 1 comprende un recipiente de alojamiento 2, el cual está realizado como sartén para freír.

Asimismo, el dispositivo de análisis 1 comprende también una zona de cocción 3 de un campo de cocción 4, sobre cuyo lado superior 5 está apoyado el recipiente de alojamiento 2. El campo de cocción 4 comprende para ello una placa de campo de cocción 6, la cual puede estar realizada de vidrio o vitrocerámica. Debajo de la placa de campo de cocción 6, está conformada una unidad de calentamiento 7, mediante la cual son calentables la zona de cocción 3 y el recipiente de alojamiento 2.

Asimismo, el dispositivo de análisis 1 comprende una tapa 8, la cual cubre el recipiente de alojamiento 2 abierto hacia arriba, en especial, lo cubre también de manera selladora. En un espacio volumétrico 9 formado entre el recipiente de alojamiento 2 y la tapa 8, está introducido aceite alimentario 10.

La tapa 8 comprende una primera abertura 11, a través de la cual se extiende un elemento de medición 12 para la captación de la temperatura del aceite alimentario 10. El elemento de medición 12 está conectado eléctricamente con una unidad de evaluación 13.

El dispositivo de análisis 1 comprende además un cartucho 14 tubular, en el que está introducida resina 15 configurada para la extracción en fase sólida. El cartucho 14 está además rodeado por un soporte 16 tubular.

El cartucho 14 está dispuesto de tal modo que se extiende a través de una segunda abertura 17 en la tapa 8, en lo que esta segunda abertura 17 está realizada centralmente en el medio.

El cartucho 14, y también el soporte 16, están conectados con una bomba 18 que funciona de manera succionadora. La bomba 18 comprende una fuente de energía 19 interna, la cual puede ser, a modo de ejemplo, una batería. Asimismo, ésta comprende un motor 20 que genera la corriente de aire.

Además, la bomba 18 todavía presenta también un interruptor de encendido/apagado 21. Asimismo ésta presenta una salida 22 electrónica.

En la figura 2, se muestra una representación despiezada parcial de los componentes bomba 18, el cartucho 14 y el soporte 16.

En lo que al modo de funcionamiento del dispositivo de análisis se refiere, está previsto que la cantidad de resina 15 sea dependiente de la cantidad de aceite alimentario 10 y de la temperatura de análisis del aceite alimentario 10, escogida en la fase de análisis.

En especial, está previsto que, en un ejemplo de realización con una cantidad de 200 g. de aceite alimentario y una duración temporal de la fase de análisis de 1 min., se introduzcan 100 mg. de resina 15 en el cartucho 14.

La bomba 18 está además configurada de tal modo que impulse como mínimo un caudal de 600 mL/min. en el caso de que no hubiera presente ningún cartucho 14.

Para el análisis, ahora se procede en la dirección tendente a que, en primer lugar, se caliente el aceite alimentario 10 y se vigile la temperatura a través del elemento de medición 10, y se realice un control correspondiente de la temperatura a través de la unidad de evaluación 13, la cual también está configurada como unidad de mando. Para ello, la unidad de calentamiento 7 es dirigida de manera correspondiente. Si se alcanza la temperatura del aceite alimentario 10 deseada para el análisis, la bomba 18 es activada y se succiona el vapor, en lo que esto tiene lugar directamente a través de la resina 15 y la abertura 17.

Las sustancias volátiles del aceite alimentario 10 calentado, generadas en la fase de análisis, son acumuladas en la resina 15.

Si ha finalizado la fase de análisis, la bomba 18 es desconectada y, el cartucho 14, retirado, y se lleva a cabo el enjuague de la resina 15 con una mezcla de diclorometano con una solución de metanol al cinco por ciento. Para ello, se emplea una mezcla de 1 mL. si se utilizó la cantidad de resina.

Para la elución de las sustancias volátiles acumuladas en la resina 15, está previsto un dispositivo de elución 23 mostrado en una representación en bloque únicamente simplificada.

De manera especialmente ventajosa, está previsto que, mediante el dispositivo de análisis, en especial, a través del dispositivo de evaluación, de manera dependiente de las concentraciones de las sustancias volátiles determinadas por la temperatura del aceite alimentario 10 y/o por la duración temporal del análisis y/o por el tipo de aceite alimentario 10 y/o por la cantidad de aceite alimentario utilizada durante el análisis, se puedan determinar valores de referencia para estas concentraciones en un proceso de preparación de producto de cocción, en relación con la producción de olores indeseados y resultados de preparación insuficientes. Estos valores de referencia pueden ser proporcionados entonces a un aparato doméstico para la preparación de alimentos, y ser almacenados

allí. Una unidad de mando con un sensor que, entonces pueda detectar de nuevo estas sustancias volátiles, puede entonces, de manera dependiente de estas detecciones, durante un proceso de preparación efectivo, dirigirlo de manera específica o, al menos, indicar a un usuario que, por ejemplo, se ha excedido la concentración de sustancias volátiles en comparación con los valores de referencia.

**Lista de símbolos de referencia**

- |    |                                  |
|----|----------------------------------|
| 1  | Dispositivo de análisis          |
| 2  | Recipiente de alojamiento        |
| 3  | Zona de cocción                  |
| 4  | Campo de cocción                 |
| 5  | Lado superior                    |
| 6  | Placa de campo de cocción        |
| 7  | Unidad de calentamiento          |
| 8  | Tapa                             |
| 9  | Espacio volumétrico              |
| 10 | Aceite alimentario               |
| 11 | Abertura                         |
| 12 | Elemento de medición             |
| 13 | Unidad de evaluación             |
| 14 | Cartucho                         |
| 15 | Resina                           |
| 16 | Soporte                          |
| 17 | Abertura                         |
| 18 | Bomba                            |
| 19 | Fuente de energía                |
| 20 | Motor                            |
| 21 | Interruptor de encendido/apagado |
| 22 | Salida                           |
| 23 | Dispositivo de elución           |

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de análisis (1) para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que está generado mediante calentamiento de aceite alimentario (10) o grasa para freír, con un recipiente de alojamiento (2) para el aceite alimentario (10) o grasa para freír, una tapa (8) para cubrir el recipiente de preparación (2), la cual presenta una primera abertura (11) a través de la cual se extiende un elemento de medición (12) para la captación de la temperatura del aceite alimentario (10) o grasa para freír, y la cual presenta una segunda abertura (17) a través de la cual se extiende un cartucho (14) en el que está contenida resina (15), a la cual son incorporables sustancias volátiles del vapor, y con un dispositivo de evaluación (13) y/o dispositivo de elución (23), con el cual son evaluables las sustancias volátiles incorporadas en la resina (15).
- 5 2. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 1, en el cual la resina (15) está configurada para la extracción en fase sólida.
- 10 3. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 1 ó 2, en el cual la segunda abertura (17) está conformada centralmente en el medio junto a la tapa (8).
- 15 4. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual el cartucho (14) está dispuesto en un soporte (16) tubular.
- 5 5. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual el cartucho (14) es de vidrio o plástico, en especial, polipropileno.
- 20 6. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual la cantidad de resina (15) introducida en el cartucho (14) es dependiente de la cantidad del aceite alimentario (10) o grasa para freír a calentar, y de la temperatura de análisis del aceite alimentario (10) prevista.
7. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 6, en el cual la cantidad de resina (15) es menor que la cantidad de aceite alimentario (10) o grasa para freír, en especial, es inferior al menos, en el 50%, en especial, al menos, en el 80%, que la cantidad de aceite alimentario (10) o grasa para freír.
- 25 8. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 7 u 8, en el cual la proporción cuantitativa entre la resina (15) y el aceite alimentario (10) o grasa para freír es dependiente de la duración temporal de la incorporación de las sustancias volátiles en la resina (15) durante el análisis.
9. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual una bomba (18) está configurada para la succión de vapor del recipiente de alojamiento (2), en especial, el vapor es succionable al cartucho (14) y la resina (15) a través de la segunda abertura (17).
- 30 10. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 9, en el cual el caudal de la bomba (18) está ajustado de manera dependiente de la cantidad de la resina (15), en especial, está ajustado con un caudal máximo mínimo de aire, el cual se corresponde con un caudal de 600 mL/min. si no hay presente cartucho (14) alguno.
- 35 11. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual el recipiente de alojamiento (2) es una sartén y/o el recipiente de alojamiento (2) está posicionado durante la fase de análisis sobre una zona de cocción (3) de un campo de cocción (4).
12. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, en el cual un dispositivo de elución (23) está configurado para el enjuague de la resina (15) con un medio de elución, en especial, diclorometano con metanol al 5%, tras la incorporación de las sustancias volátiles.
- 40 13. Dispositivo de análisis (1) según la reivindicación 12, en el cual la proporción medio de elución a resina asciende a entre 0,5/100 mL/mg. y 1,5/100 mL/mg., en especial, 0,8/100 mL/mg.
14. Dispositivo de análisis (1) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, el cual, en especial, en el cual el dispositivo de evaluación (13), está configurado de manera dependiente de las concentraciones de las sustancias volátiles determinadas por la temperatura del aceite alimentario (10) o grasa para freír y/o por la duración temporal del análisis y/o por el tipo de aceite alimentario (10) o grasa para freír y/o por la cantidad de aceite alimentario (10) o grasa para freír utilizada durante el análisis, para la determinación de valores de referencia de estas concentraciones de estas sustancias para procesos de preparación en aparatos domésticos para preparar alimentos.
- 45 15. Procedimiento para el análisis de sustancias volátiles en un vapor que es generado mediante calentamiento de aceite alimentario (10) o grasa para freír, en el cual el aceite alimentario (10) o grasa para freír es introducido en un recipiente de alojamiento (2) de un dispositivo de análisis (1), y el recipiente de preparación (2) es cubierto con una tapa (8), donde a través de una primera abertura (11) en la tapa (8) se extiende un elemento de medición (12) con el que, en la fase de análisis, se capta la temperatura del aceite

alimentario (10) o grasa para freír, y a través de una segunda abertura (17) se extiende un cartucho (14) en el que es introducida resina (15), a través de la cual se incorporan sustancias volátiles del vapor, y con un dispositivo de evaluación (13) y/o dispositivo de elución (23) son evaluadas las sustancias volátiles incorporadas en la resina (15) en la fase de análisis.

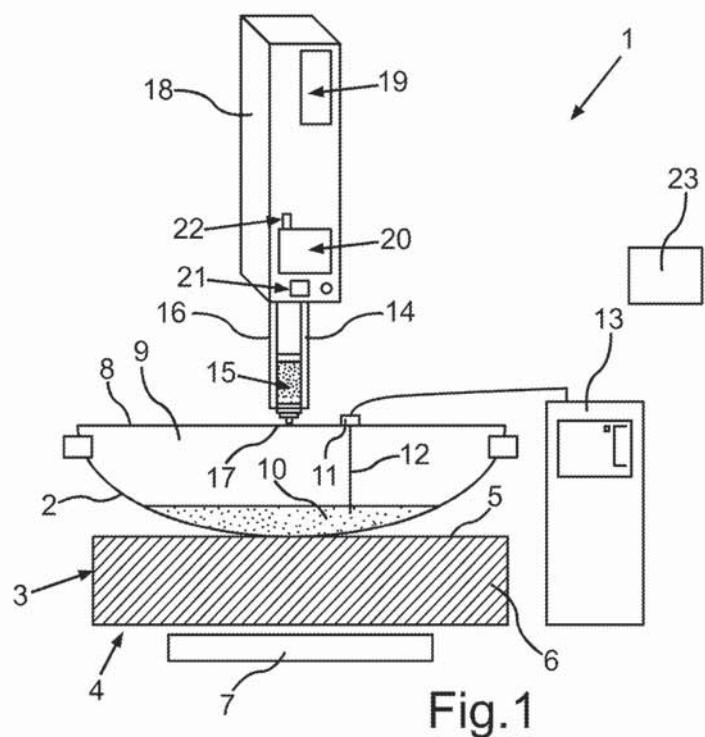


Fig.1

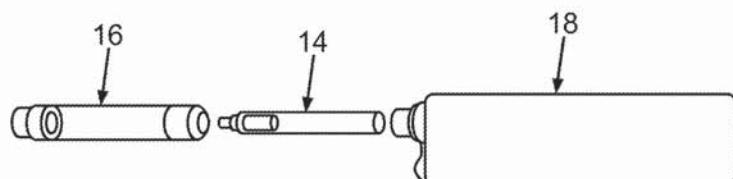


Fig.2



OFICINA ESPAÑOLA

DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201131104

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 30.06.2011

③0 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl. : **G01N33/03** (2006.01)  
**G01N30/88** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0221010 A1 (ALFA LAVAL AB) 14-03-2002 PÁG. 3, LÍN. 1-16.	1-15
A	DE 19947669 A1 (TESTOGMBH&CO) 10-05-2001, (resumen) [on line] [recuperado 27-04-2012] Recuperado de Base de datos EPODOC/EPO.	1-15
<p>Categoría de los documentos citados</p> <p>X: de particular relevancia</p> <p>Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría</p> <p>A: refleja el estado de la técnica</p> <p>O: referido a divulgación no escrita</p> <p>P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud</p> <p>E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud</p>		
<p>El presente informe ha sido realizado</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones</p> <p><input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:</p>		
Fecha de realización del informe 14.05.2012	Examinador J. López Nieto	Página 1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.05.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-15 Reivindicaciones	SI NO
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-15 Reivindicaciones	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 0221010 A1 (ALFA LAVAL AB)	14.03.2002
D02	DE 19947669 A1 (TESTOGMBH&CO)	10.05.2001

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un dispositivo de análisis de sustancias volátiles contenidas en un vapor, generado mediante calentamiento de un aceite alimentario o grasa para freír, que consta de un recipiente donde se aloja el aceite alimentario o grasa para freír y una tapa para cubrirlo. En la tapa hay dos aberturas, una a través de la cual se extiende un elemento de medición de temperatura del aceite o grasa y otra en la que se sitúa un cartucho que contiene una resina en la que se incorporarán las sustancias volátiles provenientes del calentamiento del aceite o grasa alimentarios, así como un dispositivo de evaluación y uno de elución con los que se evalúan las sustancias volátiles incorporadas en la resina (Reivindicaciones 1-14).

La invención se refiere también al procedimiento para realizar dicho análisis (Reivindicación 15)

El documento D01 divulga un procedimiento para analizar las sustancias volátiles producidas por calentamiento de un aceite o grasa de origen animal o vegetal. El aceite o grasa se sitúa en un recipiente y se calienta a una temperatura predeterminada para que se produzcan sustancias volátiles. En el recipiente se sitúa un agente adsorbente para captar los volátiles que después serán transferidos a un cromatógrafo de gases. Posteriormente se obtiene un espectro de infrarrojos en el cual se identifican las sustancias volátiles producidas( col.3, lín 1-16)

El documento D02 se refiere a un procedimiento y un dispositivo para determinar la concentración de volátiles en grasas y aceites mediante sensores de gas.

Tanto D01 como D02 divultan procedimientos para detectar y analizar volátiles producidos en el calentamiento de grasas o aceites, ambos forman parte del estado de la técnica próximo a la invención, pero no afectan a su novedad o actividad inventiva. Por lo tanto las reivindicación 1-15 cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva en el sentido de los Art.6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/86.



11 Número de publicación: **2 397 038**

21 Número de solicitud: 201131103

51 Int. Cl.:

**G01N 21/17** (2006.01)  
**G01N 33/03** (2006.01)  
**A47J 37/12** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

30.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.03.2013

71 Solicitantes:

BSH ELECTRODOMÉSTICOS ESPAÑA S.A.  
(100.0%)  
Avda. de la Industria, 49  
50016 Zaragoza ES

72 Inventor/es:

BUÑUEL MAGDALENA, Miguel Angel;  
DE MARCOS RUIZ, Susana;  
ESCUDERO CARRA, Ana María;  
ESTER SOLA, Francisco Javier;  
FERREIRA GONZÁLEZ, Vicente;  
GALBAN BERNAL, Francisco Javier;  
ONTAÑÓN ALONSO, Ignacio;  
PLANAS LAYUNTA, Fernando;  
SALVADOR LACOSTA, José Luis;  
SANZ NAVAL, Javier;  
SANZ VICENTE, María Isabel y  
VILLANUEVA VALERO, Beatriz

74 Agente/Representante:

PALACIOS SUREDA, Fernando

54 Título: **Aparato doméstico para la preparación de alimentos por calentamiento en un medio y procedimiento para accionar un aparato doméstico de tal tipo**

57 Resumen:

La invención se refiere a un aparato doméstico (2) para preparar un alimento (9), el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual es generable calor, que es aplicable al alimento (9) durante un proceso de preparación del alimento (9) en un medio (10), caracterizado porque el aparato doméstico (2) comprende un dispositivo detector (12) que detecta sustancias químicas emergentes desde el medio (10) durante el proceso de preparación del alimento (9).

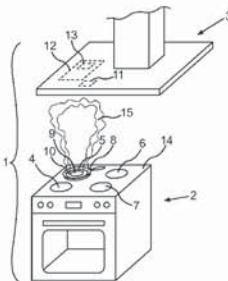


FIG. 1

**APARATO DOMÉSTICO PARA LA PREPARACIÓN DE  
ALIMENTOS POR CALENTAMIENTO EN UN MEDIO, Y  
PROCEDIMIENTO PARA ACCIONAR UN APARATO  
DOMÉSTICO DE TAL TIPO**

5 La invención se refiere a un aparato doméstico para preparar alimentos, el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual es generable calor, que es aplicable al alimento durante un proceso de preparación.

Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para accionar un aparato doméstico para preparar alimentos.

10 Es conocido que, en los procesos de cocción, el producto de cocción a preparar genere diferentes compuestos volátiles, los cuales también son, entre otras cosas, inflamables, tóxicos, o cancerígenos y, además, también pueden presentar propiedades organolépticas desventajosas. Tales sustancias volátiles constituyen, por tanto, una desventaja tanto para las personas como para el  
15 entorno.

Por lo tanto, es de gran interés poder analizar con exactitud estos compuestos volátiles.

20 La estructura química y la composición global de compuestos volátiles generados de tal forma dependen del tipo de producto de cocción y, también, de cómo esté preparado. Convencionalmente, para preparar producto de cocción se utiliza grasa o aceite, y éste se calienta, a modo de ejemplo, en un proceso de fritura, a través de lo cual surgen diferentes problemas en el caso de que se alcancen temperaturas correspondientemente elevadas.

25 En ello, un problema esencial está constituido por la combustión del aceite. Al suceder esto, se pueden definir tres temperaturas diferentes del aceite. Por un lado, se trata del punto de humo, el cual se caracteriza por la temperatura si se produce vapor blanco. Asimismo, se puede caracterizar el punto de inflamabilidad, el cual se define de tal modo que se haya alcanzado una temperatura a la cual pueda comenzar la combustión del aceite si la llama está  
30 próxima a una mezcla gaseosa. Como siguiente umbral definido, puede mencionarse el punto de autoinflamación; éste se da a la temperatura a la que la mezcla gaseosa se puede inflamar a sí misma de manera espontánea.

Como otro problema, se puede mencionar que el aceite calentado puede iniciar procesos químicos que inicien una degradación térmica de estos compuestos y la consecuente exposición de distintos tipos de sustancias químicas, de las que la mayoría son tóxicas.

5 En ello, se puede observar un tercer problema, relativo a que los procesos químicos se aceleran si el aceite empleado es utilizado para varios procesos de preparación. Esto provoca en especial medida las propiedades organolépticas arriba mencionadas.

10 Para poder controlar estos tres problemas, es importante conocer con mayor exactitud los procesos y la generación de los compuestos volátiles. Toda grasa o aceite tiene sus propios valores de los tres puntos abordados, el punto de humo, el punto de inflamabilidad, y el punto de autoinflamación. Estos tres puntos se producen en el aceite de oliva, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 200° C, 225° C, y 325° C, respectivamente. Sin embargo, ha de subrayarse que estos valores también dependen de la especificación del aceite de oliva (a modo de ejemplo, virgen extra, virgen, ...).

15 Asimismo, ha de mencionarse que, al prepararse producto de cocción, también pueden producirse fuegos en la cocina a través del sobrecalentamiento del aceite alimentario. También como consecuencia de ello, es esencial poder llevar a la práctica los procesos al calentarse el aceite alimentario de mejor manera y más detalladamente, para poder tomar las precauciones correspondientes en los aparatos domésticos para preparar alimentos.

20 Los procesos químicos ya abordados, los cuales pueden producirse durante el calentamiento de aceite alimentario, se caracterizan, por un lado, por la hidrólisis. La hidrólisis denomina en ello el desdoblamiento de triglicéridos o monodiglicéridos del aceite. Asimismo, este proceso provoca también la aparición de aldehídos y cetonas con bajo peso molecular, los cuales constituyen una gran parte de la familia de los compuestos orgánicos volátiles (*Volatile Organic Compounds, VOC*).

25 Una siguiente reacción se caracteriza por la autooxidación. Éste es un proceso de oxidación que es inducido por el oxígeno del aire, y conduce a la aparición de óxidos y peróxidos, que entonces forman radicales libres, y ponen en marcha reacciones de radicales. Algunos de estos óxidos y peróxidos también aparecen en los COV (compuestos orgánicos volátiles).

Una tercera reacción viene dada por la polimerización, lo cual es la combinación de los radicales generados mencionados anteriormente, los cuales se unen entonces en polímeros de ácidos grasos que aumentan la densidad del aceite. Aquellos inducen además la formación de otros compuestos altamente tóxicos, como, a modo de ejemplo, hidrocarburos aromáticos polinucleares (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAH).

5 Durante un proceso de preparación y el calentamiento de aceite alimentario, se puede generar un número muy elevado de tales compuestos volátiles, en especial, compuestos de las familias de los COV y los HAP (hidrocarburos aromáticos polinucleares).

10 Los HAP constituyen grupos heterogéneos de compuestos que presentan una estructura común con anillos de benceno. Estas estructuras se producen debido a la combustión incompleta de matrices orgánicas y reacciones de polimerización del aceite alimentario. El número de estos HAP es muy elevado, y 15 algunos de ellos muestran efectos cancerígenos, mutágenos y teratógenos.

Se ha reconocido un aumento brusco de los COV en aceites alimentarios calentados si el aceite alcanza el punto de humo.

20 La presente invención plantea el problema técnico de crear un aparato doméstico para preparar alimentos, así como un procedimiento para accionar un aparato doméstico de tal tipo con el que se mejore el proceso de preparación de productos de cocción y, además, se pueda evitar una formación de olores indeseados durante el proceso de preparación.

Este problema técnico se resuelve mediante un aparato doméstico y un procedimiento según las reivindicaciones independientes.

25 Un aparato doméstico según la invención para preparar alimentos comprende, al menos, una unidad de calentamiento. Con la unidad de calentamiento, es generable calor que es aplicable al alimento durante un proceso de preparación y con el cual, por tanto, es preparable.

30 El aparato doméstico comprende, al menos, un dispositivo detector, con el cual son detectables sustancias químicas emergentes por primera vez durante un proceso de preparación del alimento debido al calentamiento de un medio. Por tanto, se crea un dispositivo detector, el cual pueda detectar las sustancias químicas que no se generan, o sea, aparecen hasta durante el proceso de

preparación y, por tanto, tampoco son detectables hasta entonces. Estas sustancias químicas también aparecen sólo dándose condiciones totalmente específicas, esto es, al calentarse un medio añadido para la preparación, utilizado durante la preparación del alimento.

5 Mediante una realización de tal tipo de un aparato doméstico, se puede mejorar notablemente un proceso de preparación de un alimento y, además, se puede evitar una formación indeseada de olores durante el proceso de preparación.

10 De manera preferida, está previsto que el dispositivo detector presente, al menos, un sensor óptico, el cual esté configurado para la captación de una propiedad óptica de una sustancia química, donde, de manera dependiente de esta propiedad óptica, a través del dispositivo detector sea determinable el tipo de sustancia. El dispositivo detector está configurado, por tanto, con funcionamiento de base óptica, en el sentido de que puede detectar básicamente 15 la aparición de tales sustancias químicas y, además, todavía también el tipo de sustancia con exactitud y, por tanto, puede llevar a cabo su caracterización.

20 En especial, está previsto que el sensor óptico esté configurado para la emisión de radiación electromagnética en un intervalo específico de longitudes de onda y, de manera dependiente de la radiación óptica recibida, sea determinable la propiedad óptica del otro medio emergente durante el 25 calentamiento del medio.

Por tanto, a modo de ejemplo, mediante emisión de luz en un intervalo específico de longitudes de onda y recibir luz, la cual sea reflejada o, en especial, absorbida, por las sustancias químicas y, luego, se emita luz de nuevo 30 en otro intervalo de longitudes de onda, puede producirse, en especial, una detección de sustancias. Como consecuencia de este comportamiento de reflexión y/o comportamiento de absorción del otro medio emergente durante el calentamiento del medio, se pueden analizar con exactitud las sustancias químicas del otro medio emergentes durante el mismo, lo cual está posibilitado a través del dispositivo detector. Por consiguiente, se puede hacer posible, en especial, el comportamiento de absorción de radiación electromagnética de este medio emergente, lo cual puede ser, a modo de ejemplo, vapor o vapores.

Por consiguiente, mediante el dispositivo detector se hace posible un análisis muy exacto: en qué momento y en qué medida y, ante todo, también

cuáles de tales sustancias químicas aparecen en este vapor, o bien, en estos vapores.

En especial, la propiedad óptica es, por tanto, el comportamiento de absorción de otro medio generado durante un proceso de preparación.

5 De manera especialmente ventajosa, está previsto que el dispositivo detector esté configurado para la captación y evaluación de una sustancia química que constituya un compuesto químico orgánico volátil. Tal compuesto orgánico volátil se genera, en especial, al calentarse un aceite alimentario y/o una grasa para freír.

10 Es especialmente ventajoso que el dispositivo detector esté configurado para la captación de aldehídos y/o cetonas y/u óxidos emergentes al calentarse un aceite alimentario y/o una grasa para freír. Estos compuestos orgánicos específicos pueden ser, en especial, saturados, monoinsaturados o diinsaturados. Puesto que, tal y como ya se ha explicado en la introducción, 15 estos compuestos orgánicos volátiles específicos pueden ser cancerígenos, o presentan otras desventajas arriba mencionadas, es especialmente ventajoso que puedan ser detectados con rapidez y exactitud.

20 De manera preferida, el aparato doméstico y, en especial, el dispositivo detector, presenta también un indicador, en el que se indiquen las sustancias detectadas, en especial, en tipo y/o cantidad. De manera preferida, está previsto que el indicador esté sustentado óptica y/o acústicamente y, precisamente entonces, si se detectan tales sustancias y/o se ha superado cierta concentración umbral, se pueda emitir al usuario una indicación de aviso.

25 También puede estar previsto que una sustancia química sea un hidrocarburo aromático polinuclear. También con respecto a ello, se indican las desventajas ya mencionadas arriba, de modo que es de especial importancia poder analizarlos también de manera rápida y extensa.

30 De manera preferida, está previsto que el dispositivo detector esté configurado para la determinación de un olor indeseado emergente durante el proceso de preparación. Esto también puede tener lugar por medio de sensores que funcionen de manera dependiente de las sustancias detectadas en cada caso y/o la concentración de éstas, a través de lo cual, los olores correspondientes estén entonces definidos y caracterizados.

De manera preferida, esta determinación del olor está definida de manera dependiente del tipo y/o de la concentración de las sustancias, tal y como éstas aparecen durante un proceso de preparación de manera dependiente de los alimentos a preparar y/o los suplementos de preparación. Los suplementos de preparación, o bien, medios pueden ser en este caso, en especial, aceites y/o grasas específicos.

De manera preferida, está previsto que el dispositivo detector esté configurado, al menos, con un sensor que esté dispuesto junto a una campana extractora de humo del aparato doméstico.

El dispositivo detector también comprende, en especial, una unidad de mando y/o de evaluación, mediante la cual se pueda procesar información del, al menos, un sensor y, además, también se pueda entonces emitir a un usuario, a modo de ejemplo, otra información y/o puedan realizarse automáticamente mandos, como, a modo de ejemplo, la reducción de la emisión de temperatura de la unidad de calentamiento.

De manera preferida, está previsto que el aparato doméstico sea un horno de cocción, un campo de cocción, un aparato de cocción por microondas, o un aparato de cocción a vapor.

También puede estar previsto que el aparato doméstico sea otro aparato para preparar alimentos, a modo de ejemplo, una máquina automática de café, una batidora, o similares.

Sin embargo, el aparato doméstico también puede ser, en especial, una freidora o similares.

Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para accionar un aparato doméstico para preparar alimentos, el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual se genera calor. El calor generado es aplicado al alimento durante el proceso de preparación. El aparato doméstico comprende, además, un dispositivo detector, con el cual son detectadas sustancias químicas emergentes por primera vez durante un proceso de preparación debido al calentamiento de un medio.

Las realizaciones ventajosas del aparato doméstico según la invención han de ser consideradas realizaciones ventajosas del procedimiento según la invención, donde las sustancias químicas específicas son detectadas debido a

sus propiedades ópticas, en especial, en el comportamiento de absorción. Durante un proceso de preparación, en especial, un suplemento de preparación en forma de, por ejemplo, un aceite alimentario y/o una grasa para freír, es calentado como medio, y el otro medio emergente durante el calentamiento, a modo de ejemplo, vapores o vapor, presenta entonces las sustancias químicas emergentes.

Asimismo, la invención se refiere a un sistema de aparatos domésticos con un aparato doméstico. Este primer aparato doméstico está configurado mediante el calentamiento del medio para la generación de otro medio que presente una sustancia química emergente. El sistema de aparatos domésticos comprende, al menos, otro aparato que esté dispuesto en la corriente del otro medio, y presente el dispositivo detector.

De manera preferida, está previsto que el otro aparato sea una campana extractora de humo, la cual esté dispuesta distanciada por encima de un aparato doméstico para la preparación de alimentos, donde, junto a esta campana extractora de humo, esté dispuesto, al menos, un sensor del dispositivo detector.

A continuación, se explica más detalladamente un ejemplo de realización de la invención por medio de un dibujo esquemático. La figura muestra un sistema de aparatos domésticos 1, la cual presenta un horno de cocción 2 y una campana extractora de humo 3 dispuesta sobre aquel. El horno de cocción 2 comprende por medio de su posición, a modo de ejemplo, cuatro zonas de cocción 4, 5, 6 y 7, donde, sobre la zona de cocción 5, está apoyada una sartén 8 a modo de ejemplo. En la sartén 8, está dispuesto un alimento como producto de cocción, por ejemplo, un trozo de carne 9. Asimismo, en la sartén 8 está introducido un suplemento de preparación en forma de un medio 10, como, a modo de ejemplo, de un aceite alimentario o de una grasa para freír.

En la campana extractora de humo 3, está dispuesto además, al menos, un sensor 11, el cual es perteneciente a un dispositivo detector 12. Tanto el número como la posición del sensor 11, por tanto, también del dispositivo detector 12, son únicamente a modo de ejemplo.

Asimismo, el dispositivo detector 12 también puede presentar todavía una unidad de mando y/o de evaluación 13.

Al menos la unidad de mando y/o de evaluación 13 también puede estar dispuesta en el horno de cocción 2 y, en especial, puede estar prevista para la comunicación inalámbrica con el, al menos, un sensor 11.

Así, el sensor 11 está denominado como sensor óptico-químico. Esto significa que está configurado para la captación de propiedades ópticas de sustancias químicas.

Si, durante un proceso de preparación, la zona de cocción 5 es calentada mediante una unidad de calentamiento dispuesta debajo de una placa de campo de cocción 14, que no se reconoce en la figura, también se calienta la sartén 8 y, por consiguiente, también el medio 10. Como consecuencia de este calentamiento, se produce otro medio 15, el cual es vapor o vapores.

Debido al calentamiento del medio 10 específico, esto es, aceite alimentario o grasa para freír, debido a su composición, se generan compuestos orgánicos volátiles como sustancias químicas, a modo de ejemplo, aldehídos y/o cetonas y/u óxidos, los cuales pueden ser, en especial, saturados, monoinsaturados o diinsaturados. Asimismo, durante el proceso de preparación y el calentamiento del medio 10, también pueden generarse además hidrocarburos aromáticos polinucleares como sustancias químicas.

Puesto que estas sustancias son indeseadas tanto en relación con una formación indeseada de olores como en relación con un proceso de preparación del trozo de carne 9 no óptimo, es esencial poder captarlas de manera temprana en cuanto al tipo y/o en relación con la cantidad, o bien, concentración, para poder entonces informar o avisar al usuario del sistema de aparatos domésticos 1 y/o poder dirigir el proceso de preparación de tal modo que esta formación de sustancias químicas indeseadas se evite entonces en lo sucesivo, o no supere un valor umbral.

En ello, el, al menos, un sensor 11 está configurado para la captación de una propiedad óptica de las sustancias químicas contenidas en el otro medio 15. En ello, el comportamiento de absorción óptica de radiación electromagnética es detectable de manera evaluable.

Así, puede estar previsto que el sensor 11 pueda emitir luz, o bien, radiación, en un intervalo específico de longitudes de onda, o con una longitud de onda específica, y, de manera dependiente de propiedades ópticas de las

sustancias químicas en el otro medio 15, entonces se refleje y/o absorba esta radiación y, durante la absorción, se emita entonces de nuevo radiación electromagnética de otra forma, la cual puede ser captada por el sensor 11. La información entonces captada puede ser evaluada a través de la unidad de mando y/o de evaluación 13 y, de manera dependiente de ello, se pueden entonces deducir las sustancias químicas emergentes durante el proceso de preparación y, por tanto, el calentamiento del medio 10, es decir, las sustancias indeseadas específicas mencionadas anteriormente, en lo que al tipo y/o la concentración se refiere.

En especial, puede estar previsto que tales valores umbral de la concentración, los cuales presentan entonces una influencia sobre una formación de olores indeseada y/o un proceso de preparación desventajoso del trozo de carne 9, sean determinados basándose en ensayos anteriores en contextos de análisis y, luego, se efectúe una calibración correspondiente. A partir de esta información y los valores umbral en los que se basa entonces, los cuales están entonces almacenados, preferiblemente, en la unidad de mando y/o de evaluación 13, se puede realizar luego la evaluación, en lo que, para ello, también tiene lugar, en especial, una comparación de la información captada por el sensor 11 con la información de referencia almacenada.

**Lista de símbolos de referencia**

- |            |                                   |
|------------|-----------------------------------|
| 1          | Sistema de aparatos domésticos    |
| 2          | Horno de cocción                  |
| 3          | Campana extractora de humo        |
| 4, 5, 6, 7 | Zonas de cocción                  |
| 8          | Sartén                            |
| 9          | Trozo de carne                    |
| 10         | Suplemento de preparación o medio |
| 11         | Sensor                            |
| 12         | Dispositivo detector              |
| 13         | Unidad de mando y/o de evaluación |
| 14         | Placa de campo de cocción         |
| 15         | Otro medio                        |

## Reivindicaciones

1. Aparato doméstico (2) para preparar un alimento (9), el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual es generable calor, que es aplicable al alimento (9) durante un proceso de preparación del alimento (9) en un medio (10), **caracterizado porque** el aparato doméstico (2) comprende un dispositivo detector (12) de sustancias químicas emergentes desde el medio (10) durante el proceso de preparación del alimento (9).
- 10 2. Aparato doméstico (2) según la reivindicación 1, caracterizado porque el dispositivo detector (12) presenta, al menos, un sensor (11) óptico, el cual está configurado para la captación de una propiedad óptica de una sustancia química emergente desde el medio (10) y, de manera dependiente de esta propiedad óptica, a través del dispositivo detector (12) es determinable el tipo de sustancia.
- 20 3. Aparato doméstico (2) según la reivindicación 2, caracterizado porque el sensor (11) está configurado para la emisión de radiación electromagnética en un intervalo específico de longitudes de onda y, de manera dependiente de la radiación recibida, es determinable la propiedad óptica.
- 25 4. Aparato doméstico (2) según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizado porque la propiedad óptica es un comportamiento de absorción de la sustancia química emergente desde el medio (10) por otro medio (15) generado durante el proceso de preparación.
- 30 5. Aparato doméstico (2) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, caracterizado porque una de las sustancias químicas es un compuesto orgánico volátil que se genera al calentarse un aceite alimentario y/o grasa para freír.

6. Aparato doméstico (2) según la reivindicación 5, caracterizado porque un compuesto orgánico volátil es un aldehído y/o una cetona y/u óxido, en especial, saturados, monoinsaturados o diinsaturados.

5

7. Aparato doméstico (2) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, caracterizado porque una de las sustancias químicas es un hidrocarburo aromático polinuclear.

10 8. Aparato doméstico (2) según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, caracterizado porque el dispositivo detector (12) está configurado para la determinación de un olor indeseado emergente durante el proceso de preparación, el olor estando definido de manera dependiente del tipo y/o de la concentración de las sustancias químicas emergentes desde el medio (10) durante el proceso de preparación del alimento (9) de manera dependiente del alimento (9) y/o los medios (10, 15).

15 9. Aparato doméstico (2) según la reivindicación 8, caracterizado porque el olor indeseado está definido a través de valores umbral de referencia del tipo y/o concentración de las sustancias, almacenados en el dispositivo detector (12).

20 10. Aparato doméstico según una de las reivindicaciones enunciadas anteriormente, caracterizado porque es un aparato doméstico seleccionado del grupo que consiste en: un horno de cocción (2), un campo de cocción, un aparato de cocción por microondas, un aparato de cocción a vapor, y una freidora.

25 30 11. Sistema de aparatos domésticos (1) con un aparato doméstico (2) para preparar un alimento (9), el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual es generable calor, que es aplicable al

5 alimento (9) durante un proceso de preparación del alimento (9) en un medio (10), **caracterizada porque** el mueble de aparato doméstico (1) presenta otro aparato (3), el cual comprende, al menos, un dispositivo detector (12), con el cual son detectables sustancias químicas emergentes durante un proceso de preparación debido al calentamiento de un medio (10).

10 12. Sistema de aparatos domésticos (1) según la reivindicación 12, caracterizada porque el aparato doméstico (2) está configurado mediante calentamiento del medio (10) para la generación de otro medio (15) que presenta las sustancias químicas emergentes, y el otro aparato (3) está dispuesto en la corriente del otro medio (15).

15 13. Sistema de aparatos domésticos (1) según la reivindicación 12 ó 13, caracterizada porque el otro aparato es una campana extractora de humo (3), junto a la cual está dispuesto, al menos, un sensor (11) del dispositivo detector (12).

20 14. Procedimiento para accionar un sistema de aparatos domésticos (1) con un aparato doméstico (2) para preparar un alimento (9), el cual presenta, al menos, una unidad de calentamiento mediante la cual es generable calor, que se aplica al alimento (9) durante un proceso de preparación del alimento (9) en un medio (10), **caracterizado porque** comprende detectar sustancias químicas emergentes durante el proceso de preparación debido al calentamiento del medio (10) mediante, al menos, un dispositivo detector (12) de otro aparato (3) del mueble de aparato doméstico (1).

25

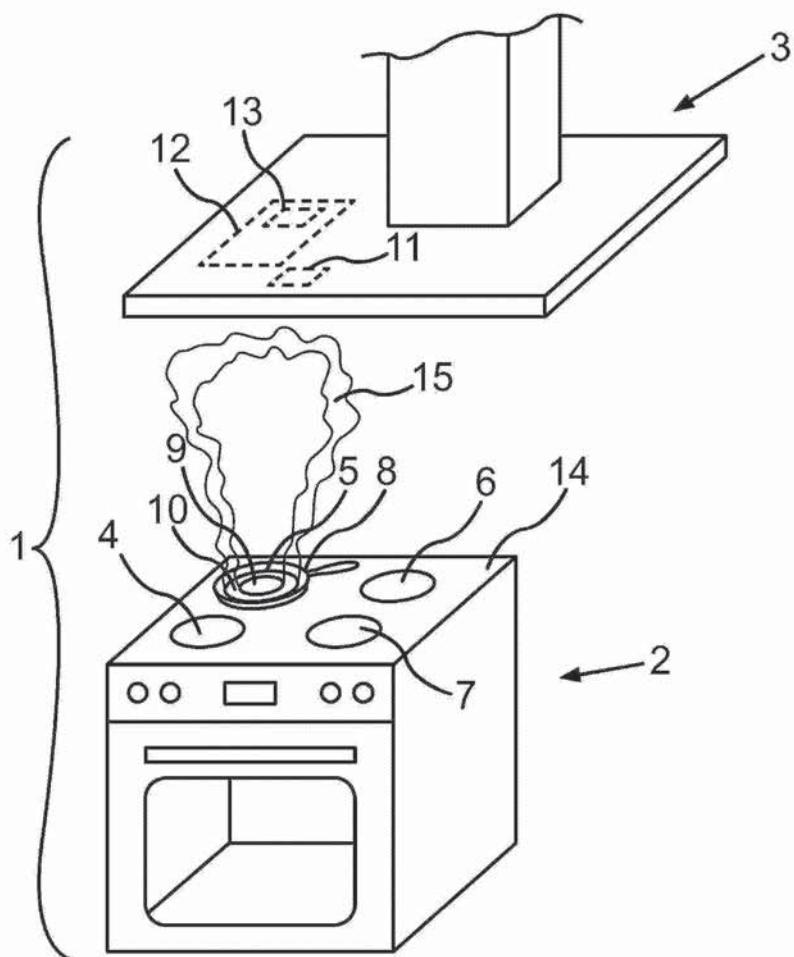


FIG. 1



11 Número de publicación: 2 531 303

21 Número de solicitud: 201331324

51 Int. Cl.:

A23L 1/01 (2006.01)  
A23L 3/34 (2006.01)  
A21B 1/24 (2006.01)  
A47J 27/04 (2006.01)  
F24C 15/32 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.09.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.03.2015

71 Solicitantes:

BSH ELECTRODOMÉSTICOS ESPAÑA, S.A.  
(100.0%)  
Avda. de la industria 49  
50016 Zaragoza ES

72 Inventor/es:

CULLERE VAREA, Laura;  
DE MARCOS RUIZ, Susana;  
ESCUDERO CARRA, Ana;  
FERREIRA GONZÁLEZ, Vicente;  
GALBÁN BERNAL, Francisco Javier;  
MARZO ÁLVAREZ, Teresa Del Carmen;  
MIR BEL, Jorge;  
ONTAÑÓN ALONSO, Ignacio;  
RIVERA PEMÁN, Julio;  
SANZ NAVAL, Javier;  
SANZ VICENTE, María Isabel y  
VILLANUEVA VALERO, Beatriz

74 Agente/Representante:

PALACIOS SUREDA, Fernando

54 Título: Aparato de cocción doméstico

57 Resumen:

El aparato de cocción doméstico está diseñado para conducir gas inerte (1) hacia al menos uno de los recipientes de alimentos (B) dispuestos en el aparato de cocción doméstico (1).  
El aparato de cocción doméstico puede presentar al menos una zona de calentamiento.

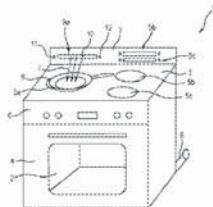


Fig.

**APARATO DE COCCIÓN DOMÉSTICO****DESCRIPCION**

La invención se refiere a un aparato de cocción doméstico, que en particular presenta un espacio de cocción y/o un quemador con al menos una zona de calentamiento.

5

Es sabido que el aceite comestible cambia su composición al calentarse, en particular se degrada, por ejemplo por hidrólisis, oxidación y/o polimerización. Estas reacciones producen una mezcla compleja de sustancias químicas que pueden modificar las propiedades organolépticas de los alimentos tratados con aceites comestibles y producir olores no deseables. La cantidad y el tipo de las sustancias químicas producidas dependen de distintos factores, pues el proceso de descomposición del aceite comestible es muy complejo. Estos factores incluyen la temperatura del aceite, la duración de la cocción, la absorción de oxígeno o la aireación, el tipo de utensilios de cocción, el recorrido de la temperatura (si esta es uniforme o tiene altibajos), la velocidad de calentamiento, la transmisión de calor, la presencia de aditivos, etc.

10

15

En cuanto a la absorción de oxígeno o aireación, el oxígeno del aire provoca una oxidación del aceite comestible y genera hidroperóxidos a través de un mecanismo de radicales. Estos hidroperóxidos son muy inestables y reaccionan para formar productos secundarios como aldehídos (p. e. acroleína) y/o cetonas. Los hidroperóxidos actúan como iniciadores de la descomposición del aceite comestible.

20

30

Se conocen estudios para reducir o evitar la descomposición de los aceites comestibles. El contenido de dichos estudios incluye el tratamiento previo y/o posterior de los alimentos cocinados, una selección de diferentes tipos de alimentos para cocinar o el uso de aditivos en el aceite comestible. Sin embargo, estos estudios aún no han madurado lo suficiente o tienen una aplicación práctica muy difícil. Así por ejemplo, una desventaja del uso de aditivos en el aceite comestible es que estos pueden aumentar la complejidad del proceso de descomposición, lo que requiere un gasto elevado para investigar la seguridad alimentaria.

También es posible reducir la temperatura de cocción, pero ello alarga el tiempo de cocción y puede además alterar su resultado final.

El **objetivo** de la presente invención es superar, al menos en parte, las desventajas del estado actual de la técnica y, sobre todo, dar una opción mejor que evite la descomposición del aceite comestible.

5 Este objetivo se resuelve según las características de las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferidas se deducen de las reivindicaciones dependientes. El objetivo se resuelve mediante un aparato de cocción doméstico, diseñado para dirigir gas inerte hacia al menos un recipiente de alimentos a cocinar, dispuesto junto al aparato de cocción doméstico. De esta manera el gas inerte podrá desplazar al menos una parte del  
10 aire contenido en el recipiente y con él el oxígeno del aire. El líquido que cubre el fondo del recipiente de alimentos, en particular aceite comestible será cubierto también, al menos parcialmente, por el gas inerte que desplaza al oxígeno. El porcentaje de oxígeno reducido evita también la airación/oxidación, y puede evitarla del todo. De esta manera se evitan  
15 también reacciones de descomposición, en particular del aceite comestible, y sobre todo la formación de hidroperóxidos. Así pues, el gas inerte actúa también como protección pasiva de una superficie cubierta por él mismo.

Por gas inerte entendemos un gas que permanece estable en las condiciones usuales de cocción, y en particular que no reacciona con el alimento cocinado.

20 Un perfeccionamiento consiste en que el gas inerte pese más que al aire, de manera que pueda depositarse sobre el fondo del recipiente de alimentos. Ello permite que el oxígeno del aire se retire de allí con métodos especialmente sencillos y con solo una pequeña cantidad de gas inerte.

25 Una modalidad consiste en que el gas inerte contenga nitrógeno y/o dióxido de carbono, y en particular que esté compuesto por estos.

30 Otra modalidad consiste en que al menos un recipiente de alimentos sea un recipiente de alimentos abierto. De esta manera el gas inerte puede ser derivado al recipiente de alimentos de manera sencilla y puede penetrar en este. No se necesita un recipiente especial, por ejemplo un recipiente hermético al gas. Sobre todo, si el gas inerte es más pesado que el aire será sencillo cubrir como mínimo el suelo del recipiente con una cantidad pequeña de gas inerte.

Un perfeccionamiento consiste en que el recipiente de alimentos esté abierto en su lado superior, y sea por ejemplo una olla, una sartén, un wok, una fuente, un molde pastelero, etc. En un recipiente de este tipo el líquido libre como el aceite comestible se concentrará típicamente en su suelo.

5

Una alternativa o perfeccionamiento adicional es que el recipiente de alimentos sea un recipiente de alimentos estanco al gas, en el que se pueda introducir el gas inerte desde el aparato de cocción doméstico, por ejemplo a través del correspondiente tubo de alimentación. Esto tiene la ventaja de que todo el alimento cocinado puede estar rodeado 10 permanentemente por el gas inerte, y no sólo el fondo del recipiente. También se podrán reducir al máximo las pérdidas de gas inerte.

10

Otra modalidad de la invención consiste en que el aparato de cocción doméstico presente un espacio de tratamiento que se pueda cerrar y esté diseñado para dirigir el gas inerte a 15 dicho espacio. De esta manera se puede crear con poco esfuerzo una atmósfera de gas inerte, también con la secuencia de tratamiento en el espacio de tratamiento cerrado.

20

Un perfeccionamiento consiste en que el espacio de tratamiento sea un espacio para cocinar, por ejemplo un espacio de horno de un aparato de cocción doméstico que presente una funcionalidad de horno, por ejemplo de un horno de panadería o de una cocina (de una combinación horno de panadería / placa de cocina. Alternativa o adicionalmente, el aparato de cocción doméstico puede presentar una funcionalidad de microondas (por ejemplo, un aparato de microondas o un aparato combinado de horno de panadería / horno microondas) y/o una funcionalidad de cocina al vapor.

25

El gas inerte puede introducirse en el espacio de cocción, por ejemplo, a través de orificios de entrada practicados en una tapa, y/o en al menos una pared lateral. El gas inerte puede introducirse en el espacio de cocción a presión o sin ella.

30

Otro perfeccionamiento consiste en que el aparato de cocción doméstico presente una zona de cocción con al menos una zona de calentamiento, y esté para conducir el gas inerte hacia al menos un recipiente de alimentos puesto sobre una zona de calentamiento. De esta manera se puede también llenar los utensilios de cocina con gas inerte. En particular, se podrá canalizar el gas inerte a un punto ubicado encima de la zona de calentamiento deseada, de manera que se puedan llenar fácilmente con gas inerte utensilios de cocina 35 normalmente abiertos, ubicados por debajo de dicho punto. La altura de dicho punto se podrá ajustar, por ejemplo, a la altura de una sartén o de una olla. La altura del punto se

podrá variar y ajustar, por ejemplo, según el tipo de utensilio de cocina. La variación de la altura del punto se podrá efectuar manualmente o mediante sensores.

La conducción del gas inerte hacia al menos una zona de calentamiento se podrá efectuar mediante una corriente de gas inerte a través de un tramo no canalizado. Para la conducción del gas inerte a través del tramo no canalizado el aparato de cocción doméstico podrá presentar al menos una boquilla que cree una corriente de gas inerte en la dirección del espacio.

Otra modalidad de la invención es que el aparato de cocción doméstico tiene una zona elevada detrás de la zona de cocción, donde se instala al menos un orificio de salida del gas, a través del cual se puede extraer el gas inerte hacia el recipiente. La zona elevada permite que el gas inerte salga desde una posición de altura, lo que facilita un llenado seguro del recipiente. Ello no vuelve al aparato de cocción doméstico menos manejable. Por otra parte este área elevada permite la colocación de otros elementos funcionales, como al menos un elemento indicador (luz piloto, indicación alfanumérica, pantalla de cristal líquido, etc.) y/o al menos un sensor. Este área elevada puede por ejemplo ser extraíble, para la introducción del gas inerte, y por ejemplo replegada una vez haya terminado el uso del aparato de cocción doméstico.

Otra modalidad consiste en que el aparato de cocción doméstico presenta al menos una tubería de alimentación de gas para llevar el gas inerte a un recipiente de alimentos. De esta manera el gas inerte se puede llevar, con pérdidas mínimas, hacia un punto alejado, y ello mediante un conducto de gas especialmente delgado.

El tubo de alimentación de gas puede ser desmontable y/o flexible o deformable. Se puede prever un tubo de alimentación de gas para cada zona de calentamiento.

Para un consumo bajo de gas inerte la modalidad preferida es que el aparato de cocción doméstico presente al menos un dispositivo de reconocimiento de recipiente de cocción y el tubo de alimentación esté situado por encima del recipiente, y que esté diseñado además para dirigir el gas inerte a una sola zona de calentamiento, que el dispositivo de reconocimiento ha reconocido como ocupada. Así pues el gas inerte se dirige sólo a una zona de calentamiento sobre la cual se encuentra un utensilio de cocina con gran probabilidad. Estos dispositivos son ampliamente conocidos y se pueden basar, por ejemplo, en una detección de pesos, detección de resonancia, reconocimiento óptico, etc.

Una posibilidad de suministro del gas inerte consiste en facilitar el correspondiente recipiente de gas, por ejemplo un cartucho de gas inerte o una botella de gas inerte. Alternativa o adicionalmente el aparato de cocción doméstica presentará una conexión a una red de gas inerte, por ejemplo alimentada por un dispositivo local de producción de gas inerte, como por ejemplo una instalación colectiva para un edificio o un grupo de edificios. La instalación para la producción de gas inerte puede estar diseñada, por ejemplo, para la producción de nitrógeno, por ejemplo sobre la base de una tecnología de membrana. Una tecnología de este tipo puede producir nitrógeno en cantidad suficiente con un gasto comparativamente escaso.

5

La cantidad de flujo de gas inerte la podrá medir el aparato de cocción doméstico, por ejemplo mediante un contador de paso de gas.

10

15

20

25

30

35

35

35

Otra modalidad consiste en que el aparato de cocción doméstico presente al menos un sensor para la detección de productos de descomposición, y el aparato pueda dirigir el gas inerte si al menos un producto de descomposición detectado (en particular una cantidad y/o una concentración) alcanza o sobrepasa un valor umbral. En otras palabras, el aparato de cocción doméstico puede reconocer automáticamente cantidades demasiado elevadas (incluidas concentraciones) de al menos un producto de descomposición y, como reacción ante esta situación, suministrar gas inerte para reducir esta(s) cantidad(es).

El aparato de cocción doméstico puede estar diseñado para suministrar gas inerte si al menos un sensor detecta que se ha alcanzado o sobrepasado el valor de umbral para un determinado producto de descomposición. Alternativa o adicionalmente, el aparato de cocción doméstica puede estar diseñado para suministrar gas inerte si al menos un sensor detecta que se ha alcanzado o sobrepasado un valor de umbral común a varios productos de descomposición.

Por el término "sensor" puede entenderse cualquier dispositivo de medición o de palpación apropiado para la detección. El sensor puede ser, por ejemplo, un sensor espectroscópico, que incluya por ejemplo un cabezal medidor y un dispositivo de evaluación.

Un sensor de este tipo podrá detectar, por ejemplo, al menos una cantidad de al menos un producto de descomposición en un espacio de tratamiento cerrado. El aparato de cocción doméstico podrá entonces suministrar el gas inerte hacia este espacio de tratamiento.

Otro sensor de este tipo puede detectar, por ejemplo, al menos una cantidad de al menos un producto de descomposición por encima de una zona de calentamiento determinada. El aparato de cocción doméstico podrá entonces dirigir el gas inerte hacia esta zona de calentamiento, en particular a un espacio situado por encima del fuego.

5

Otra modalidad consiste, en particular, en que el aparato de cocción doméstico presente un sensor para la detección de productos de descomposición para la correspondiente zona de calentamiento, y que el aparato de cocción doméstico esté diseñado para suministrar el gas inerte en esa dirección, si al menos un producto de descomposición alcanza o sobrepasa un 10 determinado valor de umbral en esta zona de calentamiento. De esta manera los procesos de descomposición, especialmente de descomposición de aceites comestibles, pueden ser detectados y evitados de manera independiente en diferentes zonas de calentamiento.

Una modalidad de dicho sensor consiste en que al mismo tiempo es un sensor para la 15 detección de al menos un hidroperóxido, de al menos un aldehído y de al menos una cetona u otros productos de la descomposición de los aceites comestibles.

De manera general, el aparato de cocción doméstico podrá efectuar la conducción o el 20 suministro del gas inerte de manera totalmente automatizada, por ejemplo después de detectar una cantidad excesiva de productos de descomposición.

Sin embargo, también es posible que, por ejemplo, la alimentación o suministro de gas inerte deban ser autorizados previamente por un usuario. Al usuario se le puede indicar para 25 ello, por ejemplo, la detección una cantidad demasiado elevada de productos de descomposición. El usuario del aparato de cocción doméstico puede autorizar el suministro de gas inerte, por ejemplo, accionando un elemento de activación. La conclusión del suministro de gas a través del aparato de cocción doméstico puede efectuarse de manera automática, por ejemplo después de detectar que la cantidad de productos de descomposición ha disminuido por debajo valor de umbral.

30

Otro perfeccionamiento consiste en que la alimentación de gas inerte se realiza de forma puramente manual por parte del usuario, por ejemplo mientras el usuario pulsa el correspondiente elemento accionador. De esta manera se evita un suministro involuntario de gas inerte por parte del usuario.

35

El aparato de cocción doméstico antes descrito puede estar fabricado de manera tan compacta que se pueda utilizarlo en lugar de un aparato de cocción tradicional doméstico, y que se pueda encastrar, en particular en una cocina modular, sin por ejemplo sobrepasar las dimensiones de los demás muebles de cocina.

5

Las propiedades, características y ventajas de esta invención anteriormente descritas, y el modo en que se obtienen, son más claras y comprensibles con la siguiente descripción esquemática de un ejemplo de realización, explicado con más detalle en combinación con los dibujos. Para una mejor comprensión, los mismos elementos, o los elementos con los 10 mismos efectos, son designados con las mismas referencias.

La **Figura** muestra, en vista frontal oblicua, un aparato de cocción doméstico según la invención, compuesto por una cocina 1 con un espacio de tratamiento con cierre, en forma de un espacio de horno 2, y con una placa de cocina 3. La cocina 1 presenta, pues, al 15 menos una funcionalidad como horno de panadería y una funcionalidad de placa de cocción.

El espacio de horno 2 se puede cerrar mediante una puerta del horno frontal 4. La placa de cocina del lado superior 3 presenta tres zonas de calentamiento 5a, 5b y 5c. En la zona de calentamiento 5a se encuentra un utensilio de cocina abierto por arriba, en forma de sartén 20 B, mientras que las otras dos zonas de calentamiento 5b y 5c no están ocupadas. En la parte frontal, por encima de la puerta del horno 4, se encuentra un panel de mando 6 para manejar el horno 2. Detrás de la placa de cocina 3 se encuentra una zona 7 ó panel, elevado en relación con la placa de cocina 3.

25 La cocina 1 está diseñada para suministrar gas inerte I (p. e. nitrógeno y/o dióxido de carbono) al menos a un recipiente de alimentos ubicado en la placa de cocina 1. El gas inerte I puede dirigirse a la cocina 1 a través de una conexión de gas 8. El gas inerte I es más pesado que el aire.

30 Por ejemplo, un recipiente de alimentos ubicado en el espacio de horno 2 (ver dibujo) puede llenarse con gas inerte o rodearse con este, en particular inundando con el gas inerte I todo el espacio del horno 2, con la puerta 4 cerrada.

35 El gas inerte I también puede ser dirigido a la sartén B, tal como se explica a continuación en más detalle: en la zona elevada 7 se encuentran tres grupos funcionales idénticos 9a, 9b y 9c, asignados respectivamente a los fuegos 5a, 5b y 5c. Su diseño se describe a

continuación tomando como base el grupo funcional 9a, que está asignado al fuego 5a, cubierto a su vez por la sartén B. Esta descripción puede aplicarse análogamente a los otros grupos funcionales 9b y 9c, con sus zonas de calentamiento 5b y 5c.

- 5 El grupo funcional 9a presenta un orificio de salida de gas 10 en forma de ranura, a través de la cual se expulsa gas inerte I hacia un espacio situado por encima de la zona de calentamiento 5a, y en particular encima de la sartén B. Para ello, detrás del orificio de salida de gas 10 puede haber una o más boquillas, capaces de expulsar bajo presión el gas inerte I en la dirección deseada. Si el gas inerte I llega a ubicarse sobre la sartén, desciende  
10 debido a su mayor peso hacia la sartén B. Allí permanecerá un tiempo, por su alto peso, incluso con la sartén B abierta.

El grupo funcional 9a presenta además un sensor 11, por ejemplo una cámara, para detectar la presencia de la sartén B sobre la zona de calentamiento 5a ("Detección de presencia por encima"). El sensor detectará, por ejemplo, la sartén B mediante el tratamiento de al menos una imagen registrada por la cámara. La cocina 1 está configurada de modo que el gas inerte I solo se expulsará por el orificio de salida 10 del grupo funcional 9a si el sensor 11 ha detectado un utensilio de cocina sobre la zona de calentamiento 5a. Además el gas inerte I puede ser expulsado sólo si un usuario lo autoriza.

- 20 El grupo funcional 9a presenta además un sensor 12, por ejemplo un sensor trabajando sobre base espectroscópica o rayos infra-rojos, para reconocer la presencia de productos de descomposición (en especial, una cantidad y/o una concentración) por encima de la sartén B, en particular de productos de descomposición de aceites comestibles, por ejemplo, al  
25 menos un hidroperóxido, al menos un aldehído y/o al menos una cetona.

La cocina 1 presenta un equipo electrónico, por ejemplo un dispositivo de control central (no representado) conectado con los sensores 11 y 12 y con el correspondiente instrumento para el suministro de gas inerte I, por ejemplo una válvula. El equipo electrónico libera el gas abriendo una válvula del grupo funcional 9a, por ejemplo, después de la detección por parte del sensor 11. Alternativamente, el equipo electrónico podrá abrir la válvula al inicio de la activación de la zona de calentamiento 5a, de modo que el gas inerte I sea expulsado por el correspondiente orificio de salida de gas 10 hacia la sartén B. Alternativamente el equipo electrónico podrá abrir la válvula si el sensor 12 del grupo funcional 9a ha detectado que por encima de la zona de calentamiento 5a se encuentra una cantidad o una concentración de al

menos un hidroperóxido, al menos un aldehído y/o al menos una cetona que alcance o supere el valor de umbral predeterminado.

La apertura de la válvula y la expulsión del gas inerte a través del orificio de salida de gas 10  
5 puede producirse para un tiempo predeterminado o hasta que la cantidad o concentración de al menos uno de los productos de descomposición detectados vuelva a alcanzar (desde arriba) el valor de umbral predeterminado o lo supere por abajo.

Evidentemente la presente invención no se limita al ejemplo de ejecución aquí mostrado.

10 De manera general, por las palabras "uno", "una", etc. puede entenderse el singular o el plural, sobre todo en el sentido de "al menos uno" o "uno o varios", etc., salvo que esta posibilidad se excluya explícitamente, por ejemplo con la expresión "exactamente un", etc.  
De la misma manera, una indicación numérica puede incluir la cifra indicada exacta o un margen de tolerancia habitual, salvo que ello quede excluido de manera explícita.

**Lista de referencias**

- 1 Cocina
- 2 Horno
- 5 3 Placa de cocina
- 4 Puerta del horno
- 5a-c Zona de calentamiento
- 6 Panel de mandos
- 7 Zona elevada / Panel
- 10 8 Conexión del gas
- 9a-c Grupo funcional
- 10 Orificio de salida de gas
- 11 Sensor
- 12 Sensor
- 15 B Sartén
- I Gas inerte

**REIVINDICACIONES**

1. Aparato de cocción doméstico (1), **caracterizado** porque tiene un orificio de salida de gas inerte (10) para dirigir gas inerte (I) a al menos a un recipiente de alimentos (B) ubicado en el aparato de cocción doméstico (1).

5

2. Aparato de cocción doméstico (1) según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un recipiente de alimentos (B) es un recipiente de alimentos abierto.

- 10 3. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta un espacio de tratamiento (2) con cierre al que se puede suministrar gas inerte (I) a través del orificio de salida de gas inerte (10).

- 15 4. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta una zona de cocción (3) con al menos una zona de calentamiento (5a, 5b, 5c), y puede dirigir gas inerte (I) a través del orificio de salida de gas inerte (10) hacia al menos un recipiente de alimentos (B) colocado sobre una zona de calentamiento (5a, 5b, 5c).

- 20 5. Aparato de cocción doméstico (1) según la reivindicación 4, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta una zona elevada (7) detrás de la zona de cocción (3), en la se encuentra el orificio de salida de gas (10) dirigido hacia la zona de cocción (3), a través de la cual el gas inerte (I) es expulsado hacia el recipiente (B).

- 25 6. Aparato de cocción doméstico según la reivindicación 4, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico presenta al menos un tubo de alimentación de gas para dirigir el gas inerte (I) hacia un recipiente de alimentos (B).

- 30 7. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta un dispositivo de detección (11), para detectar el recipiente dispuesto sobre la zona de calentamiento (5a, 5b, 5c) y puede dirigir gas inerte (I) a través del orificio de salida de gas inerte (10) al recipiente dispuesto sobre dicha zona de calentamiento.

8. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta al menos un sensor (12) para la detección de productos de descomposición y dirige gas inerte (I) al producto a través del orificio de salida de gas inerte (10) si al menos el producto de descomposición detectado alcanza o sobrepasa un valor de umbral predeterminado.
- 5
9. Aparato de cocción doméstico (1) según una combinación de las reivindicaciones 4 y 8, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta un sensor (12) para la detección de productos de descomposición para la correspondiente zona de calentamiento (5a, 5b, 5c), y porque el aparato de cocción doméstico (1) puede dirigir gas inerte (I) a través del orificio de salida de gas inerte (10) hacia dicha zona de calentamiento (5a, 5b, 5c) si se detecta que al menos un producto de descomposición alcanza o sobrepasa un valor de umbral predeterminado en dicha zona de calentamiento (5a, 5b, 5c).
- 10
- 15
10. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el aparato de cocción doméstico (1) presenta al menos un sensor (12) para la detección de al menos un hidroperóxido, de al menos un aldehído y/o de al menos una cetona.
- 20
11. Aparato de cocción doméstico (1) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas inerte (I) presenta nitrógeno y/o dióxido de carbono.

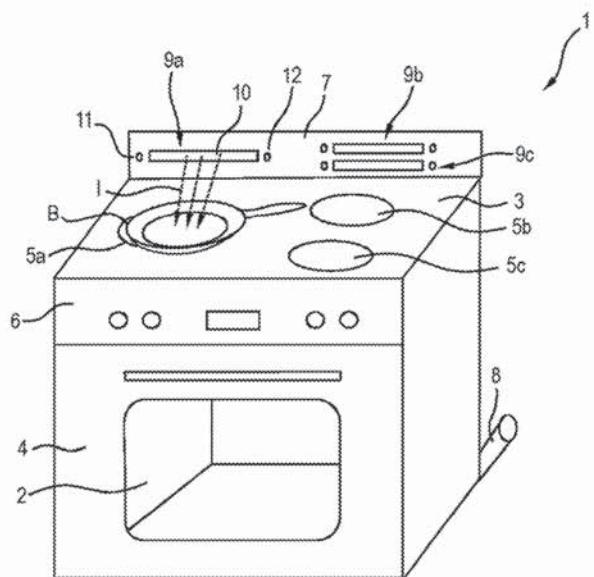


Fig.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2011127252 A1 (YU MING-HUI et al.) 02.06.2011, párrafos [0008],[0014],[0028-0041]; figuras 1,2,4-7.	1-6,11
X	US 2008063773 A1 (MAGUIRE JAMES EDWARD) 13.03.2008, párrafos [0010],[0017-0019],[0045]; reivindicaciones 1,13; figura 1.	1-6,11
X	US 2004144258 A1 (KOBAYASHI TOSHIHIRO) 29.07.2004, párrafos [0019-0026]; figura 1.	1-6,11
Categoría de los documentos citados		
X: de particular relevancia		O: referido a divulgación no escrita
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría		P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
A: refleja el estado de la técnica		E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud
El presente informe ha sido realizado		
<input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones		<input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:
Fecha de realización del informe 27.08.2014	Examinador A. Hoces Díez	Página 1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**A23L1/01** (2006.01)**A23L3/34** (2006.01)**A21B1/24** (2006.01)**A47J27/04** (2006.01)**F24C15/32** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

F24C, A23L, A21B, A47J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.08.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 7-10 Reivindicaciones 1-6,11	SI NO
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 7-10 Reivindicaciones 1-6,11	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2011127252 A1 (YU MING-HUI et al.)	02.06.2011
D02	US 2004144258 A1 (KOBAYASHI TOSHIHIRO)	29.07.2004

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento D01, que se puede considerar el estado de la técnica más cercano al objeto técnico de la reivindicación 1 independiente y al que pertenecen las referencias numéricas que siguen, divulga un aparato de cocción doméstico (1), con un orificio de salida de gas inerte (111, 112) para dirigir gas inerte a al menos a un recipiente de alimentos ubicado en el aparato de cocción doméstico (1). Por tanto, la reivindicación 1 carece de novedad en base a lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP 11/1986).

Respecto a las reivindicaciones dependientes 3 a 6 y 11, las características técnicas descritas en las mismas quedan divulgadas idénticamente en el documento D01:

- reivindicación 3: ver figuras 1,2, 4 a 6 y párrafo [0028];
- reivindicación 4: ver figuras 1,2, 4 a 7 y párrafos [0028] y [0041];
- reivindicación 5: ver figuras 1, 4 y 5 y párrafo [0029];
- reivindicación 6: ver figuras 4 y 6 y párrafos [0037- 0038];
- reivindicación 11: párrafos [0035] y [0037].

Por tanto, las reivindicaciones 3 a 6 y 11 carecen de novedad en base a lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP 11/1986).

Respecto a la reivindicación dependiente 2, el documento D02, al que pertenecen las referencias numéricas que siguen, divulga un aparato de cocción doméstico (1), con un orificio de salida de dióxido de carbono (12) para dirigir dióxido de carbono a un recipiente de alimentos (8) ubicado en el aparato de cocción doméstico (1). El recipiente de alimentos (8) es un recipiente de alimentos abierto. Por tanto, la reivindicación 2 carece de novedad en base a lo divulgado en el documento D02 (Art. 6.1 LP 11/1986).