

Interesterificación química de aceite para la obtención de una grasa base sin ácidos grasos trans

Chemical Interesterification of oil for the obtaining of a greasy base without greasy acids trans

Dr. José Legua Cárdenas¹

RESUMEN

Los ácidos grasos trans se forman durante la hidrogenación parcial de los aceites, y es el proceso actual que utiliza la industria para la producción de margarina. Estudios han indicado problemas en la salud por el consumo de aceites con ácidos grasos trans, por lo que se requiere disponer de otras alternativas de proceso que no genere ácidos grasos trans, en la presente investigación se ha planteado como objetivo obtener una grasa base para margarina sin ácidos grasos trans, utilizando la reacción de interesterificación química para una mezcla de aceite de soya y palma, la cual se catalizó con metóxido de sodio.

Las condiciones de reacción fueron para la mezcla de triglicéridos una proporción en peso de 1:3 de aceite de soya y palma, 1% en peso de catalizador y una temperatura de 140°C, que resultaron óptimas luego del análisis de variancia realizado, correspondió a la cuarta prueba experimental la que registró resultados que muestran una buena aproximación en el porcentaje de contenido de grasas sólidas (SFC) respecto a la curva ideal para grasa para margarina y el punto de fusión recomendado de 35°C, también tiene correlación con los resultados encontrados por Liu y Scot, 2001. Se realizó el análisis cromatográfico registrando 0,4% en ácidos grasos trans con lo que se cumple el objetivo trazado.

Palabras Clave: Interesterificación química, hidrogenación parcial de aceites, grasa base para margarina.

ABSTRACT

The fatty acids trans form during the partial hydrogenation of oils, and is the present process that the national industrialist for the elaboration of the fat uses, for the elaboration of margarine. Studies have indicated problems in the health by the oil consumption with fatty acids trans, reason why it is required to have other alternatives of process that does not generate fatty acids trans, in the present investigation has considered as objective to obtain a greasy base for margarine without fatty acids trans, using the reaction of chemical interesterification for a mixture of oil of soya and palm, which was catalyzed with metóxido of sodium.

The conditions of reaction were for the mixture of triglycerides a proportion in weight of 1:3 of oil of soya and palm, 1% in weight of catalyst and one temperature of 140°C, that were optimal after the variance analysis, corresponded to the fourth experimental test whose results show to a good approach in the percentage of solid fat content (SFC) with the ideal curve for fat for margarine and the fusion point recommended of 35°C, also has correlation with the results found by Liu and Scot, 2001. The chromatographic analysis was realised registering 0.4% in fatty acids trans and so the objective is fulfilled drawn up.

Key words: Chemical Interesterification, partial oil hydrogenation, fat bases for margarine

¹ Docente de la EAP de Ingeniería Química de la Universidad Nacional "José Faustino Sánchez Carrion" E-mail: jose_legua@yahoo.es

I. INTRODUCCIÓN

Casi todos los aceites no tienen una aplicación industrial en su forma natural, por este motivo hay la necesidad de realizar modificaciones químicas y físicas. Los procesos conocidos son la hidrogenación y el fraccionamiento, en este caso para la obtención de grasas bases para fabricar margarinas. Estos procesos tienen en común que todos ellos cambian las propiedades físicas de los aceites; el fraccionamiento por medio de una separación física se modifica la composición de las dos fases formadas de triacilglicéridos (TG); la hidrogenación por alteración de los grupos insaturados, recientemente también se está utilizando la interesterificación que por reacción catalítica se redistribuye los ácidos grasos (AG) en las moléculas de los TG.

En la actualidad, sin embargo, surgen muchas preguntas con respecto a los procesos y sus efectos en las modificaciones químicas sobre la calidad nutricional de los aceites. Por ejemplo, cuando el consumidor toma la decisión de comprar una margarina debería figurar en la etiqueta de este producto el porcentaje de los ácidos grasos trans (TFA) que contiene, esto debería ser regulado y controlado por las instituciones de salud pública, esta disposición obligaría a los productores a buscar una reducción del contenido de los TFA que son inevitables en la fabricación de margarinas por el proceso de hidrogenación parcialmente selectiva que se utiliza actualmente en las fábricas de aceites. Nuevas tecnologías se están desarrollando o bien los procesos existentes son modificados para responder a las nuevas calidades estándar.

Al transformar un aceite líquido en una grasa base (GB) para elaborar una margarina o una manteca, el aceite pasa por un proceso de hidrogenación donde se usa hidrógeno gaseoso, para saturar los enlaces dobles y formar enlaces sencillos, con este proceso se cambia a un estado sólido o semi-sólido la apariencia del aceite. Esto tiene importancia industrial y comercial pero tiene consecuencias negativas sobre la salud humana principalmente, por las grasas saturadas y porque contiene alto contenido de TFA, producido durante la hidrogenación, donde predomina el ácido eláidico.

Un leve incremento en el colesterol inducido por las grasas trans, origina un gran aumento de lipoproteína de baja densidad (LDL) y un descenso de lipoproteína de alta densidad (HDL).

La *American Heart Association* coincide con la FAO y la OMS, en que hay que disminuir al máximo su consumo para evitar enfermedades cardiovasculares, uno de los mayores problemas de salud para los próximos años.

Dinamarca, en 2003, fue el primer país del mundo en obligar a las empresas a informar el contenido de TFA en las etiquetas del producto margarina.

La administración de Drogas y Alimentos (FDA de USA) estableció la misma obligatoriedad a partir del 1 de enero de 2006, a partir de entonces, las compañías deberán indicar la cantidad de TFA en el etiquetado de los alimentos convencionales y suplementos dietarios.

La información de los últimos párrafos nos indica la urgencia e importancia de encontrar un nuevo proceso para obtener una grasa base sin TFA para la elaboración de margarinas y similares productos.

II. MATERIALES Y MÉTODO

2.1. Lugar de ejecución

El trabajo experimental se realizó en el laboratorio de la fábrica de aceite "Oleaginosa Victoria S.A." y en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional "José Faustino Sánchez Carrión" de Huacho.

2.2. Materia prima

Para las pruebas de laboratorio se utilizó aceites crudos de soya y de palma, proporcionados por la empresa aceitera, con características físico químicas promedios con que se recepcionan las fábricas aceiteras y que necesariamente requieren de un tratamiento preliminar de depuración.

2.3. Materiales, Equipos, Reactivos e Insumos

2.3.1. Materiales

- Ollas de acero 304 de 2 l de capacidad (Record)
- Bureta de 50 ml
- Tubos capilares para PF
- Tubos de ensayo
- Pera de decantación
- Termómetros de 0-110 °C y 100-150 °C
- Vasos de precipitado pyrex de 0,5 l y 1,0 l
- Matraces erlenmeyer de 0,25 l
- Matraz Kitasato
- Rejilla de asbesto
- Soporte universal y nueces de fijación
- Pisceta de 250 ml
- Papel de filtro.
- Pinzas de acero.

2.3.2. Equipos

- Refrigeradora
- Reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con sistema de agitación, control automático de temperatura con termostato y termocupla al cual se le acondicionó una línea de vacío (Rovill Ingenieros)
- Dilatómetro
- Bomba de vacío (L.MIM)
- Balanza Analítica Eléctrica (Ohaus)

2.3.3. Reactivos e Insumos

- Sodio metálico (J.T. Baker).
- Metanol (Q.P. Sigma)
- Ácido cítrico (Pflucker)
- Aceite crudo de soya y de palma
- Solución valorada de hidróxido de sodio (de 20° Be de concentración)
- Arcilla ácido activada (Natrogel)
- Indicador fenoltaleina
- Ácido fosfórico (al 85% de conc.)
- Alcohol de 96 G.L.

2.4. Método y procedimientos

Método de Análisis.

Caracterización del aceite crudo, refinado, blanqueado y interesterificado.

Índice de acidez libre, método AOCS Ca 5a-40.

Color Lovibond, método AOCS Cc13c-92.

Contenido de Jabón, NTP 209097

Índice de Yodo, método AOCS Cd 1d-92.

Evaluación de reacción interesterificación

Punto de Fusión, método AOCS Cc3b-92.

Índice de grasa sólida, método Cd 10-57.

2.5. Procedimiento experimental

La interesterificación busca el reacomodo de los AG en la cadena del TG, de tal manera que se obtiene una grasa homogénea a partir de una mezcla de grasas de distintos PF, para su aplicación final en margarinas. En este caso la mezcla fue de aceite de soya y palma, los cuales son líquido y sólido a temperatura ambiente respectivamente. Interesterificando la mezcla se obtiene una GB adecuada para margarina.

Para obtener una GB para margarinas se debe considerar lo siguiente:

Que el SFC de un producto graso, permita determinar su funcionabilidad y aplicación a un fin específico. Por ejemplo, la determinación de los sólidos a 10°C da información en cuanto a la esparcibilidad a temperatura de refrigeración y un nivel de sólidos alto a esta temperatura indicaría textura dura y quebradiza, determinaciones entre 20 - 25 °C indica su esparcibilidad y estabilidad física a temperatura ambiente. Por otra parte, determinaciones a 35 -37 °C, da información de las características de fusión a temperatura corporal, la que influye en la respuesta organoléptica al consumirse el producto.

Por lo que, para lograr una óptima GB para margarina, se consideró una curva patrón. Se realizó ensayos previos de interesterificación utilizando diversos aceites y grasas, tratando de aproximarse al PF referencial de 35 °C y observando la formación de fases después de la interesterificación.

Los aceites crudos de soya y de palma se seleccionaron y se usaron para hacer la investigación experimental consistente en las siguientes pruebas: a) Refinación de los aceites con hidróxido de sodio b) Blanqueado de los aceites, y c) Interesterificación de los aceites mezclados. Estas pruebas se hacen con un criterio apropiado para aplicar el diseño factorial 2^k, a fin de planificar la experimentación y llegar a resultados confiables estadísticamente, para tal efecto para cada prueba se dio las mismas condiciones de trabajo en dos niveles en lo que respecta concentración de catalizador, temperatura y la relación de pesos de aceite de soya y palma, respecto al nivel de agitación, nivel de vacío en el reactor y el tiempo de reacción de interesterificación se mantuvieron a condiciones constantes para cada prueba de trabajo.

2.6. Refinación y blanqueo de los aceites

Antes de refinar el aceite, se trató con ácido fosfórico al 85% de concentración, con la finalidad de desgomar el aceite, que se adiciona aproximadamente al 0,1% de la masa total de aceite a desgomar. Las gomas se hacen más separables con la adición de este ácido.

Volumen total de la muestra para cada prueba experimental de los aceites de soya y de palma =700 ml (las cantidades de aceites componentes soya y de palma del volumen total dependen de la relación másica para cada experimento planificado).

Se determina el requerimiento de solución de NaOH de 20° Be.

Haciendo los cálculos estequiométricos, se tiene que, para el caso del aceite de soya con una Índice de acidez libre (IAL) inicial de 1,2%.

$700 \text{ ml} \times 0,92 \text{ g/mL} \times 1,2/100 \times 40/282 = 1,09 \text{ g.}$ de soda pura.

De acuerdo a este resultado se determina el requerimiento de NaOH como solución de 20° Be.

De igual forma se procede para el caso de la muestra de palma con un IAL inicial de 1,5 %. Donde se va requerir 1,37 g. de soda pura.

Antes de realizar la prueba de blanqueo precisa que el aceite refinado, sea separado de los jabones de sodio formados por decantación y luego sea lavado y finalmente secado, calentando el aceite, para lo cual el aceite se vierte a la olla de acero. Que con la muestra se lleva a calentamiento (100-105 °C) hasta la completa desaparición de formación de burbujas de vapor que se forman en toda la masa del aceite, siempre en agitación.

Peso del aceite refinado = $700 \text{ ml} \times 0,92 \text{ g/ml} \times 0,90 = 579,6 \text{ g.}$

Se utiliza el factor 0.90 por las mermas de aceite.

Adición de 1,2% de tierra de blanqueo, que es 6,6 g. para la cantidad de aceite refinado, el aceite se le calienta en el matraz kitasato conectado a una bomba de vacío por un periodo de calentamiento de 10 minutos. Seguidamente con el auxilio del embudo Butchner y papel de filtro se inicia el filtrado del aceite decolorado.

A continuación con la ayuda de un equipo fotocolorimétrico se analiza el color final del aceite que ha sido refinado y blanqueado, que es en este caso se encontró en la escala Lovibond determinándose: 3,5 rojo y 3,0 amarillo, estos niveles de color se encuentran dentro de los valores promedios aceptables para un aceite que ha sido blanqueado eficientemente.

2.7. Interesterificación del aceite blanqueado

El aceite refinado y blanqueado se procede a interesterificarlo, para lo cual primero se requiere preparar el catalizador.

Por referencia a (Kellens y Hendricx, 2003) se utiliza sodio puro en una cantidad estequiométrica que se disuelve en metanol, haciendo esta reacción en un tubo de ensayo en una campana extractora. La reacción que se verifica es exotérmica donde se produce el metóxido de sodio (CH₃ONa) que es el catalizador que se usó para la interesterificación, la reacción es la siguiente:



La reacción se hace con bastante cuidado (utilizando campana extractora) y con todos los materiales de vidrios bien secados y sin presencia de partículas de metales que puedan inactivar al catalizador produ-

cido, el cual se usó inmediatamente para la reacción de interesterificación.

2.7.1. Reacción de interesterificación.

Para la reacción de interesterificación se utilizó un reactor tipo tanque agitado con sus accesorios necesarios para mantener un control de todos los parámetros de la reacción para el experimento de interesterificación particular a realizar, en el reactor. Se vertió los aceites mezclados de soya y palma en las proporciones explicadas en la Tabla 1, haciendo un volumen total entre los dos aceites para cada prueba experimental de 700 mL, las condiciones de la reacción que se mantuvieron constantes fueron:

Nivel de vacío = 50 mm de Hg.
Grado de agitación = 120 rpm.

Tabla N.° 1. Niveles de las variables en escala natural (Zi) y codificada (-1, +1) de la reacción de interesterificación experimental.

Variable	Nivel (-1)	Nivel (+1)
Z ₁ , Temperatura (°C)	90	140
Z ₂ , % en peso de catalítico respecto al peso a la mezcla de aceites	0,5	1,0
Z ₃ , Cociente de peso de soya respecto al peso de palma	1:1	1:3

Tiempo de reacción = 30 minutos.

Las condiciones controlantes de la reacción se planificaron de acuerdo a un diseño experimental factorial que se muestra en la Tabla N.° 2, donde se muestra la planificación del diseño experimental, la cual indica el número de experimento (N), los valores de

Tabla N.° 2. Diseño experimental donde se muestra los valores de las variables para los 8 experimentos de interesterificación.

N	Z ₁	Z ₂	Z ₃
1	90	0,5	1:3
2	140	0,5	1:3
3	90	1,0	1:3
4	140	1,0	1:3
5	90	0,5	1:1
6	140	0,5	1:1
7	90	1,0	1:1
8	140	1,0	1:1

la variable en escala natural (Zi).

En la Tabla N.° 2, se indica la temperatura, el % de catalizador de metóxido de sodio y la relación ponderal de aceite de soya y de palma que son las variables

de control de la reacción de interesterificación, en este caso la temperatura se programa automáticamente utilizando un termostato y una termocupla tipo J, los otros dos parámetros se preparan manualmente como es el porcentaje en peso de catalizador y el cociente ponderal de aceites de soya y palma. La estrategia experimental consiste en averiguar qué parámetros de control afectan más y en qué magnitud a la reacción de interesterificación en forma positiva o negativa, en este caso que condiciones de reacción inciden más en bajar el PF de la mezcla resultante.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

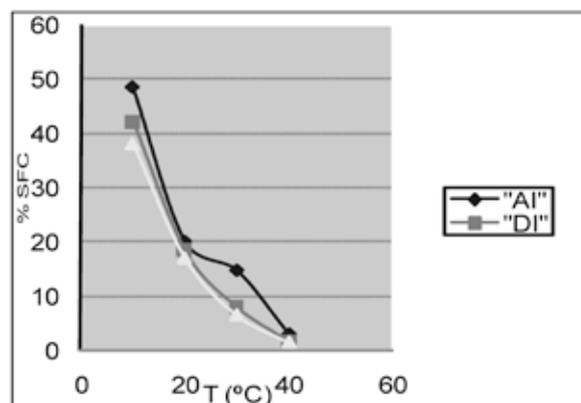
3.1. Estudio para la selección de la GB para elaboración de margarina

La mezcla de aceite de soya y palma resultó apropiada para los resultados que su obtuvieron para obtener una GB para preparar margarina, pues los resultados de SFC y PF así lo demuestran, también en el contenido de ácido palmítico que fue de 34,6% muy apropiado para la formación de la cristalización beta' de los AG en la margarina. Se realizó pruebas previas mezclando aceite de soya completamente hidrogenado y con soya purificada a diferentes condiciones de operación de temperatura, porcentaje en peso de catalizador y proporción en peso de los aceites y los resultados no fueron favorables para los requerimientos para una GB para margarina.

3.2. Estudio de correlaciones según modelo de diseño factorial 2k entre niveles de % SFC y PF y parámetros de la reacción de interesterificación

Para la cuarta prueba experimental, que fue la más óptima de las ocho pruebas experimentales realizadas, cuya información experimental y resultados se presentan en la Tabla N.º 3, y Fig. N.º 1, en este caso se aprecia un mayor alejamiento respecto a las curvas de % SFC versus temperatura, con respecto a las otras pruebas experimentales, la misma tendencia se hace notar en los PF que resulta de 38.5 °C y 35.7 °C para antes y después de la interesterificación química respectivamente. Por otro lado, el acercamiento para la misma de correlación gráfica para después de la reacción de la interesterificación con respecto a la curva patrón para la GB es bastante aceptable y me-

Figura N.º 1. Comparación gráfica para cuarta prueba experimental.



jor que las otras pruebas experimentales realizadas, en esta prueba se hace notar la importancia de las condiciones de reacción: temperatura y concentración que están en su mayor nivel asimismo destaca también el efecto ponderal del aceite de palma tres veces mayor respecto al aceite de soya.

El cambio de color en esta prueba es más marcado que lo observado en las otras pruebas experimentales, inmediatamente se inicia la reacción se hace notar este efecto de tomar un color marrón oscuro en toda la muestra de aceite, lo cual es un indicador que la reacción de interesterificación ha tenido lugar y no es problema pues el aceite luego se la hace un tratamiento de blanqueado para eliminar esa coloración, en la muestra también se observa la formación de flóculos jabonosos, los cuales también se pueden separar por varios métodos. En esta prueba y en las otras realizadas no se aprecia formación de fases en las muestras interesterificadas a temperatura ambiente. El % de SFC para esta muestra tiene cierta correlación con el % SFC encontrado para productos de margarina por Liu y Scot (2001). Para esta prueba se realizó el análisis cromatográfico encontrándose 0,4% de TFA, estando dentro de la norma americana que permite hasta 1% de isómeros trans en la margarina, el contenido de TFA en una proporción de 0,4% es por el hecho de haber interesterificado a moderada temperatura en este caso a 140 °C.

IV. CONCLUSIONES

1. El análisis estadístico indicó que la cuarta prueba experimental presentó los mejores resultados aproximándose al PF ideal. Asimismo, se observa bastante aproximación con la curva patrón de la grasa base y la curva resultante de % SFC versus temperatura de la muestra interesterificada, se aprecia coincidencia con lo encontrado por Liu y Scot (2001) respecto a los valores de % SFC para una margarina suave y otra dura.

Tabla N.º 3. Resultados de cuarta prueba experimental.

T	% SFC		
	AI	DI	GB para margarina
10	48,4	42,1	38
20	20,1	18,4	17
30	14,8	8,0	6,5
40	3,1	1,7	1,5

2. Existen otros indicadores que la reacción se desarrolló óptimamente, ello se refleja por el cambio notorio del color de la muestra, y no se registró formación de fases a temperatura ambiente. Se realizó el análisis cromatográfico de esta muestra hallándose 0,4% TFA en esta muestra, cumpliendo los requerimientos para una GB para la producción de margarina.

3. Estadísticamente de acuerdo a diseño factorial 2k, se verificó que los parámetros controlantes de la reacción de interesterificación son en una magnitud de efecto decreciente: a) el cociente de peso de aceite de soya y de palma (1:3); b) el porcentaje de catalizador de metóxido de sodio (1%); c) y la temperatura (140 °C).

4. La relación ponderal utilizada de aceite de soya y palma fue adecuada, pues dio un total de 34,9% en peso de ácido palmítico, ideal para la cristalización beta' de los AG en la margarina.

V. REFERENCIAS

1. Association of Oficial Analitical Chemist AOAC.1990) Official methods of analysis, Edited by Kenneth Heldrich. 15 Edición. Washington.
2. Ayala, J. & Pardo, R. (1995) Optimización por diseños experimentales. Ed. A & B S.A.Lima.
3. Dijkstra A. (2005) The base-catalysed, low-temperature interesterification mechanism revisited. European Journal of Lipid Science and Technology. 107, 912-921. Weinheim. Alemania.
4. Gurr M. (1990) Ácidos grasos isoméricos. En:

Grasas y aceites en la nutrición humana FAO/OMS. Departamento de Agricultura. Roma.

5. Kellens I. & Hendricx M.(2003) Desarrollos en la modificación de las grasas: Características y beneficios de las combinaciones de hidrogenación-Interesterificación-Fraccionamiento. Grupo De Smet Bélgica.
6. Liu L. y Scot D. (2001)United Status Patent 6238926.EEUU.
7. Palacios S. (2004) Diseño Experimental. Ed. Concytec. Lima.
8. Rosse, D & Marangoni A. (2002) Chemical interesterification of lipids: Theory and practice. University , Toronto. Canadá.
9. Solis, V & Erasmo S.(2001) Hidrogenación e interesterificación del aceite de castaña de Brasil. Ed. Sevilla.
10. Sreenivasan, B. (1978) Interesterification of fats. J.Am Oil Chemists Soc. 55, 796-805. USA.

Glosario

AG: ácido graso

AGL: ácido graso libre

AI: antes de la interesterificación

DI: despues de la interesterificación

GB: grasa base.

IAL: indice de acidez libre.

PF: punto de fusión.

SFC: indice de sólidos grasos (Solid Fat Content)

T: temperatura.

TFA: acidos grasos trans (Trigliceride Fatty Acid)

TG: triacilgliceridos