

## Resumen

La grasa vacuna (BT) es un material graso de alta disponibilidad y relativo bajo costo en Uruguay, motivo por el cual se ha destinado tradicionalmente a la industria alimentaria, pese a que su composición en ácidos grasos le confiere algunas propiedades fisicoquímicas y nutricionales adversas. Numerosos antecedentes indican que entre los posibles métodos para el mejoramiento de las propiedades de este material graso, su interesterificación con aceites de origen vegetal mediante catálisis enzimática resulta una alternativa muy versátil y funcional para la obtención de un producto mejorado.

En esta tesis se estudiaron los parámetros del proceso de interesterificación enzimática de mezclas de la BT con dos aceites vegetales de particular interés producidos en nuestro país, se determinaron los cambios en la composición de los triacilglicérols de la mezcla y en varias propiedades fisicoquímicas vinculadas a la funcionalidad de los productos obtenidos para diferente tipo de usos en la industria alimentaria.

Para ello se identificaron dos aceites de producción creciente en nuestro medio como los más atractivos para destinar a este proceso: el aceite de girasol de alto oleico (HOSFO) y el aceite de salvado de arroz (RBO) dado que, además de que no existen antecedentes sobre el uso de los mismos para este fin, poseen una composición y propiedades muy diferente entre sí y muy particulares. El HOSFO se ha ido introduciendo en forma creciente en la región y constituye un aceite muy valorado desde el punto de vista nutricional por su alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (~88% de ác. oleico), lo que además le confiere una alta estabilidad oxidativa. El RBO es un aceite producido tradicionalmente en nuestro país como subproducto de la industria arrocera, es de los menos conocidos en la región y posee varias características diferenciales, como su alto contenido de ácidos grasos saturados (ác. palmítico ~18%) y su elevado contenido de insaponificables, entre los que se destacan tocoferoles, tocotrienoles y los orizanoles, todos de elevado valor nutricional.

Se utilizaron mezclas de BT con HOSFO o con RBO en diferentes proporciones (10 a 50% de aceite) y como catalizador para las interesterificaciones se utilizó la enzima comercial Lipozyme TL IM (*Thermomices lanuginosus*), adicionando un 10% en peso en relación a la mezcla a interesterificar. Las incubaciones se realizaron en un agitador orbital a 200 rpm termostatzado a 60°C, durante un período de 24 h.

Tanto las mezclas como los productos fueron caracterizados mediante diferentes análisis de rutina en el Lab. De Grasas y Aceites de la Facultad de Química (composición en ácidos grasos por GC, calorimetría diferencial de barrido (DSC), estabilidad oxidativa por Rancimat) y mediante métodos específicos que debieron ponerse a punto en el marco de esta tesis (análisis de triacilglicérols por HPLC/ELSD, determinación de los ácidos grasos en la posición *sn*-2 por hidrólisis con lipasa

pancreática, análisis de tocoles y orizanoles por HPLC, estudio de morfología cristalina mediante microscopía de luz polarizada y análisis por difracción de rayos X).

Debe considerarse que sólo la mezcla de los aceites con la BT presentó varios aspectos ventajosos desde el punto de vista nutricional con respecto a la BT pura: mayor grado de insaturación, menor concentración de colesterol y presencia de componentes minoritarios valiosos como los antioxidantes naturales.

La interesterificación produjo cambios importantes en la composición de triacilgliceroles (TAG) de las mezclas, observándose para las mezclas con ambos aceites que en general disminuyó la concentración de TAG tipo SSS (trisaturados) y se incrementó la de los tipo SUU (monosaturado diinsaturado), dependiendo el grado de variación de la proporción y tipo de aceite en la mezcla.

Estos cambios produjeron modificaciones en las características de los termogramas de los productos obtenidos por DSC con respecto a los de las mezclas. Si bien en ambos casos los puntos de fusión total disminuyeron por efecto de la interesterificación, los productos con HOSFO presentaron menor contenido de sólidos que aquellos conteniendo el mismo porcentaje de RBO, como consecuencia del mayor aporte de ácidos grasos saturados de este último. También en ambos casos, si bien con más moderación en aquellos conteniendo RBO, los rangos plásticos de los productos se desplazaron hacia temperaturas más próximas a la ambiente, lo que resulta interesante para su posible aplicación como fases grasas para shortenings o margarinas.

Las imágenes obtenidas por microscopía de luz polarizada mostraron que la BT cristaliza en una red cristalina densa de esferulitos y pequeñas agujas de tamaño muy diverso. Si bien la adición de aceite produjo la dilución de esta microestructura y cierta reducción en el tamaño de los cristales sin introducir cambios sustanciales en su morfología, el proceso de interesterificación modificó drásticamente sus características. Los productos de interesterificación, incluido el obtenido a partir de BT pura, presentaron cristales más regulares y una cristalización más homogénea que la de las mezclas originales.

Los análisis de difracción de Rayos-X mostraron también variaciones en la forma cristalina preferida por los productos, los que presentaron una mayor tendencia a cristalizar bajo la forma  $\beta'$  que las mezclas. Esto también constituye un efecto favorable dado que la forma  $\beta'$  es la deseable para grasas destinada a la industria alimentaria, dadas sus características superiores de textura y fluidez que las de la forma  $\beta$  (termodinámicamente más estable), la cual suele conferir arenosidad y/o cerosidad a alimentos con alto contenido graso.

Si bien el proceso de interesterificación enzimática en todos los casos repercutió negativamente sobre la estabilidad oxidativa de las mezclas estudiadas, mediante el estudio de diversos aditivos se identificaron algunos (como el ácido cítrico) capaces de corregir este efecto.

Los resultados obtenidos en esta tesis permiten concluir que mediante la mezcla de BT con aceites como el HOSFO y el RBO producidos localmente y su posterior interesterificación enzimática es posible el mejoramiento de las características fisicoquímicas y nutricionales de la BT de partida y sus mezclas. El proceso estudiado presenta además una elevada versatilidad, pudiendo ajustarse las características del producto en función de los parámetros del mismo, lo que permite el diseño de fases grasas con diferentes propiedades según el tipo de uso al que las mismas se destinen. Dado que esta alternativa no involucra el incremento del contenido de ácidos grasos *trans* (TFA), a diferencia de la tradicional hidrogenación de aceites, la misma resulta del mayor interés en un contexto donde la reducción en el contenido de TFA en las grasas comestibles es uno de los mayores desafíos en la agenda de la industria alimentaria.