

Propiedades de los aceites vegetales modificados por hidrogenación, interesterificación y fraccionamiento

Por M.A. Grompone

Facultad de Química. Casilla de Correo 1157. Montevideo. URUGUAY.

RESUMEN

Propiedades de los aceites vegetales modificados por hidrogenación, interesterificación y fraccionamiento.

El advenimiento de técnicas de procesamiento químico (hidrogenación e interesterificación) y físico (fraccionamiento) proveen al industrial de la capacidad de modificar una o varias de las propiedades fisicoquímicas de una grasa o aceite.

En este trabajo se estudia de un modo sistemático la influencia de la interesterificación química y del fraccionamiento térmico sin solventes sobre las propiedades físicas (punto de fusión, índice de grasa sólida) de los productos obtenidos por hidrogenación parcial de aceite de soya. También se determinan las propiedades de mezclas de aceite de soya parcialmente hidrogenado con aceite de coco totalmente hidrogenado.

Los ejemplos estudiados muestran que el conocimiento de los cambios ocasionados por los procesos de modificación corrientes son útiles para diseñar productos grasos para fines específicos.

PALABRAS-CLAVE: *Aceite vegetal – Fraccionamiento – Hidrogenación – Interesterificación – Propiedades físicas.*

SUMMARY

Properties of vegetable oils modified by hydrogenation, interesterification and fractionation.

The advent of techniques of chemical processing (hydrogenation and interesterification) and physical processing (fractionation) provides the manufacturer the capacity of modifying one or many physicochemical properties of an oil or fat.

In the present paper the influence of the chemical interesterification and thermal fractionation without solvent on the physical properties (melting point, solid fat index) of the products obtained by partial hydrogenation of soybean oil is studied. Properties of mixtures of partially hydrogenated soybean oil and totally hydrogenated coconut oil are also determined.

The examples studied show that knowing the changes produced by current modification methods is useful to design fatty products for specific purposes.

KEY-WORDS: *Fractionation – Hydrogenation – Interesterification – Physical properties – Vegetable oil.*

1. INTRODUCCION

El advenimiento de técnicas de procesamiento químico (hidrogenación e interesterificación) y físico (fraccionamiento) proveen al industrial de la capacidad de modificar una o varias de las propiedades fisicoquímicas, funcionales u organolépticas de una grasa o aceite. Actualmente es posible producir materiales cuyas caracte-

terísticas difieran mucho de las de las grasas naturales pero que están diseñados para determinados fines específicos. Esto da al fabricante de productos finales la posibilidad de emplear un espectro amplio de materias primas alternativas que se distinguen por su precio, resistencia a la oxidación, palatabilidad, comportamiento frente a la cristalización, propiedades nutricionales, etc. Debido a esto existe un interés permanente en estudiar las modificaciones a efectuar en los materiales grasos para ampliar las posibilidades de su aplicación.

La hidrogenación de aceites vegetales es una operación industrial de empleo frecuente, para modificar sus propiedades en función del cambio en composición que tiene lugar. Los aceites parcialmente hidrogenados así obtenidos pueden, a su vez, ser interesterificados o fraccionados.

La interesterificación con catalizadores alcalinos es una reacción muy conocida (1) (2) por medio de la cual se desordenan al azar los ácidos grasos que forman los triglicéridos. Como las grasas y aceites naturales poseen cierto grado de ordenamiento, la interesterificación puede producir cambios en sus propiedades físicas (punto de fusión, índice de grasa sólida, etc.). Un ejemplo conocido es el de la manteca de cacao que modifica su punto de fusión de 27,6°C al valor de 48,0°C.

El fraccionamiento térmico se puede realizar por tres procedimientos diferentes (2-5): a) cristalización en seco, que consiste en el enfriamiento controlado de la grasa fundida hasta formar una fase sólida (de alto punto de fusión) que puede ser separada por filtración de la fase líquida remanente (de bajo punto de fusión); b) enfriamiento controlado de la grasa disuelta en un solvente orgánico (generalmente hexano o acetona) hasta formar cristales que pueden ser separados por filtración de la solución remanente; c) agregado de una solución acuosa que contiene un surfactante y un electrolito, a la grasa parcialmente cristalizada por enfriamiento controlado, formando así una emulsión de la fase sólida, la que se puede separar de la grasa líquida remanente por centrifugación.

Combinaciones de estas tres operaciones se han empleado frecuentemente para obtener sustitutos de la manteca de cacao a partir de diferentes materias primas vegetales, especialmente aceites láuricos y de palma (6-12). También se han realizado estudios para producir

bases plásticas para margarinas (13-17) o para determinar los cambios producidos en la estabilidad a la oxidación (18).

En el presente trabajo se estudia de un modo sistemático la influencia de la interesterificación y del fraccionamiento térmico sobre las propiedades físicas de los productos obtenidos por hidrogenación parcial de aceite de soja o de aceite de girasol. También se determinan las propiedades de mezclas de aceite de soja parcialmente hidrogenado con aceite de coco totalmente hidrogenado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Hidrogenación

Todos los aceites empleados fueron hidrogenados a nivel industrial y se comercializan en nuestro país. Los aceites de soja y de girasol fueron parcialmente hidrogenados de modo de obtener productos con diferentes índices de yodo. El aceite de coco (tipo Ceylán) se hidrogenó a fondo de manera de lograr un índice de yodo menor de 0,5.

2.2. Interesterificación

Muestras de los productos parcialmente hidrogenados fueron interesterificadas en el laboratorio, de acuerdo con la técnica descrita en la literatura (19). El material graso, adicionado de 0,5% de solución de NaOH al 50% y 1% de glicerol al 95%, se mantuvo a 60°C bajo vacío hasta eliminar totalmente el agua. Luego se calentó a 120°C durante 30 minutos (manteniendo el vacío) para llevar a cabo la reacción.

2.3. Fraccionamiento térmico

Muestras de algunos de los productos hidrogenados fueron fraccionados en el laboratorio por enfriamiento sin solventes. Para ello, el material graso al estado líquido, se enfrió lentamente en baño de agua (1°C por hora, a partir del momento en que comenzó a cristalizar). Se mantuvo una agitación suave hasta alcanzar la temperatura deseada. Luego de un período de estacionamiento de una hora a dicha temperatura, a los efectos de permitir el crecimiento de los cristales, la fase sólida formada se separó de la líquida por filtración al vacío.

2.4. Procedimientos analíticos

Se efectuaron los siguientes análisis de acuerdo con las técnicas oficiales A.O.C.S. siguientes (20):

a) Los ésteres metílicos de los ácidos grasos se analizaron según los métodos Ce 2-66 y Ce 1-62, en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu, modelo GC-6, equipado con columnas de SP-2330 al 10% sobre Supelcoport (100/120 mallas), de acero inoxidable, de 3 metros de longitud y 3 milímetros de diámetro. Se usó nitrógeno como gas portador, detector de ionización de llama y 185°C como temperatura de las columnas.

b) Título, según el método Cc 12-59.

c) Punto de fusión con capilar abierto, PF(ca), según el método Cc 3-25.

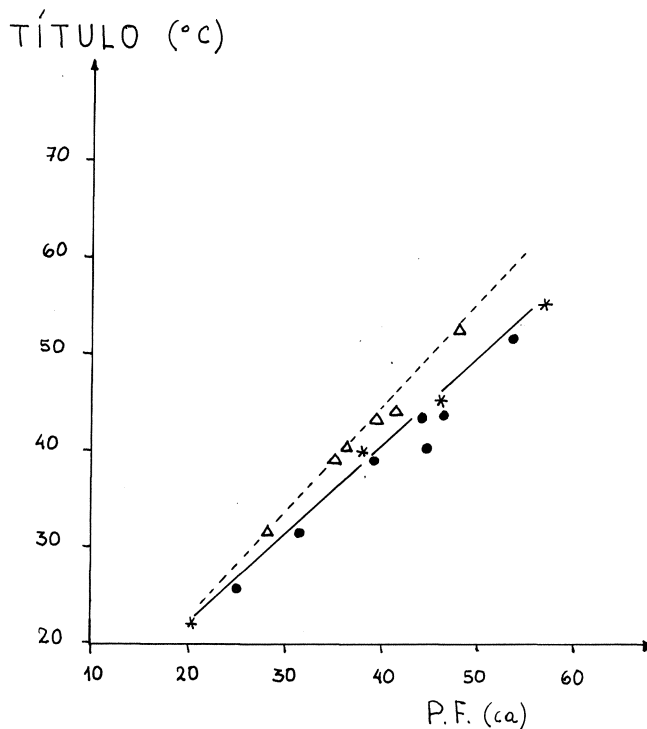
d) Índice de grasa sólida (I.G.S.), según el método Cd 10-57.

El índice de yodo (I.I.) se determinó por el procedimiento de Hanus, según el método N.º 920.158 de la A.O.A.C. (21).

3. RESULTADOS

En la Tabla I se indica la composición y propiedades de diferentes productos obtenidos por hidrogenación parcial de aceite de soja o de aceite de girasol. (El producto denominado C es una mezcla de la base blanda denominada A y de la base dura denominada G, que tiene por objetivo mejorar la plasticidad). Algunos de dichos productos también fueron interesterificados; de ellos se informa su punto de fusión como PF(ca)_{inter}. En la Gráfica 1 se indica la relación entre el título y el punto de fusión de dichos productos, antes y después de ser interesterificados. De ella se concluye que los correspondientes puntos para el aceite de girasol sin esterificar caen en la misma recta que los de soja. En la Gráfica 2 se indica la relación entre el punto de fusión del producto original y el del correspondiente interesterificado. De dichas gráficas se concluye que cuanto más hidrogenado está el aceite, mayor es la disminución del punto de fusión a consecuencia de la interesterificación. En ambas gráficas el punto correspondiente al producto C se aparta del comportamiento general, debido a que se trata de una mezcla de dos hidrogenados diferentes.

En la Gráfica 3 se indican los índices de grasa sólida en función de la temperatura para los diferentes produc-



Gráfica 1

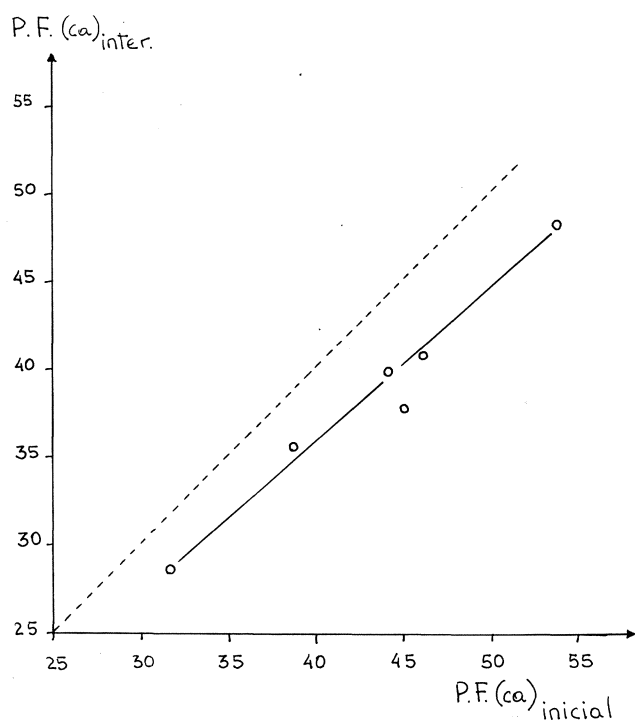
Relación entre el título y el punto de fusión para los productos obtenidos por hidrogenación parcial de aceite de soja o de girasol, antes y después del proceso de interesterificación.

- aceite de soja hidrogenado antes de interesterificar.
- △ aceite de soja hidrogenado después de interesterificar.
- * aceite de girasol sin interesterificar.

Tabla I
Composición y propiedades de diferentes productos obtenidos por hidrogenación parcial de aceite de soja o de aceite de girasol

	SOYA							GIRASOL			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Índice de Yodo	99,1	81,1	71,4	69,5	60,5	57,1	50,3	98,4	69,4	62,5	45,9
PF (ca) inic. (°C)	25,2	31,6	45,1	38,8	44,0	46,0	53,6	20,6	38,3	46,2	56,7
PF (CA) inter* (°C)	—	28,6	37,6	35,2	39,6	41,8	48,1	—	—	—	—
Δ PF(ca)	—	-3,0	-7,5	-3,6	-4,4	-4,4	-5,5	—	—	—	—
Título (°C)	25,8	31,3	39,8	38,7	43,6	43,5	51,6	22,1	39,9	45,2	55,2
Composición:											
16:0	10,1	12,1	13,8	11,7	15,9	13,2	10,5	6,0	6,8	7,0	6,1
18:0	4,6	7,8	16,7	10,9	16,7	20,0	24,1	2,9	11,3	16,6	41,7
18:1	55,8	68,6	57,3	75,5	62,6	63,6	65,4	61,6	81,2	75,3	50,8
18:2	26,1	11,5	12,1	0,8	1,4	1,1	—	29,1	0,7	0,3	—
18:3	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Δ PF(ca) = PF(ca) inter. - PF(ca) inic.

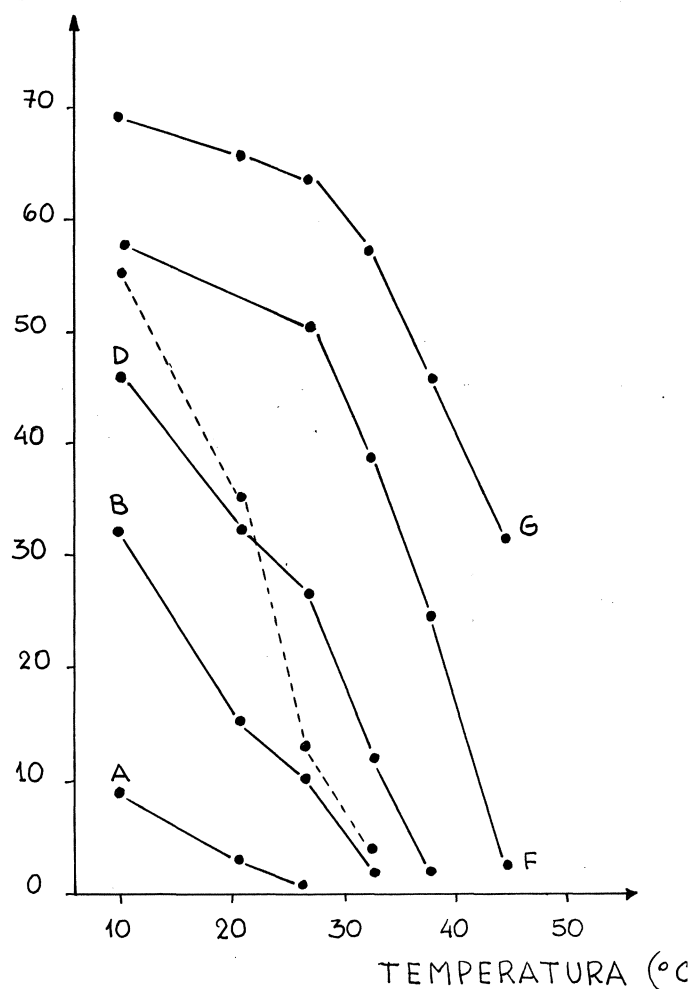


Gráfica 2

Relación entre el punto de fusión antes y después de interesterificar para los diferentes hidrogenados de aceite de soja

tos obtenidos por hidrogenación parcial del aceite de soja y del aceite de coco. Curvas similares se encuentran en la bibliografía (22). Para el aceite de soja, la hidrogenación modifica no sólo los valores del I.G.S. a cada temperatura, sino también la forma de las curvas dilatométricas resultantes de ellos. El aceite de coco hidrogenado tiene un comportamiento muy diferente debido a su curva dilatométrica más vertical. A causa de esto se suele usar como un sustituto de la manteca de cacao. Sus puntos de fusión son : PF(ca) = 30,6°C y PF(cc) = 37,8°C.

I. G. S.



Gráfica 3

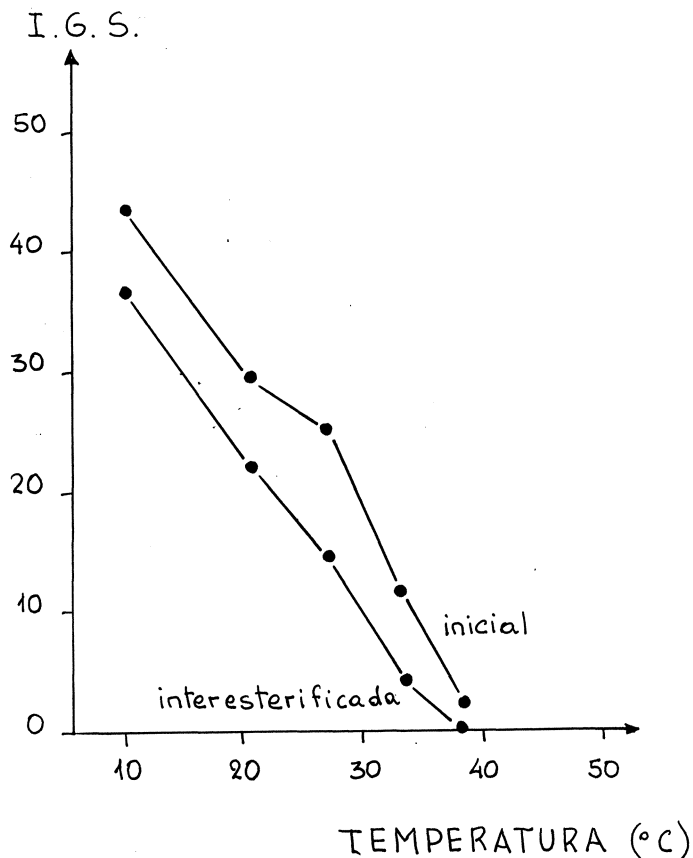
Índice de grasa sólida en función de la temperatura, para los diferentes hidrogenados de aceite de soja y para el aceite de coco hidrogenado. (---).

Tabla II

Influencia del fraccionamiento sobre la composición y punto de fusión de algunos de los productos provenientes de la hidrogenación parcial del aceite de soja

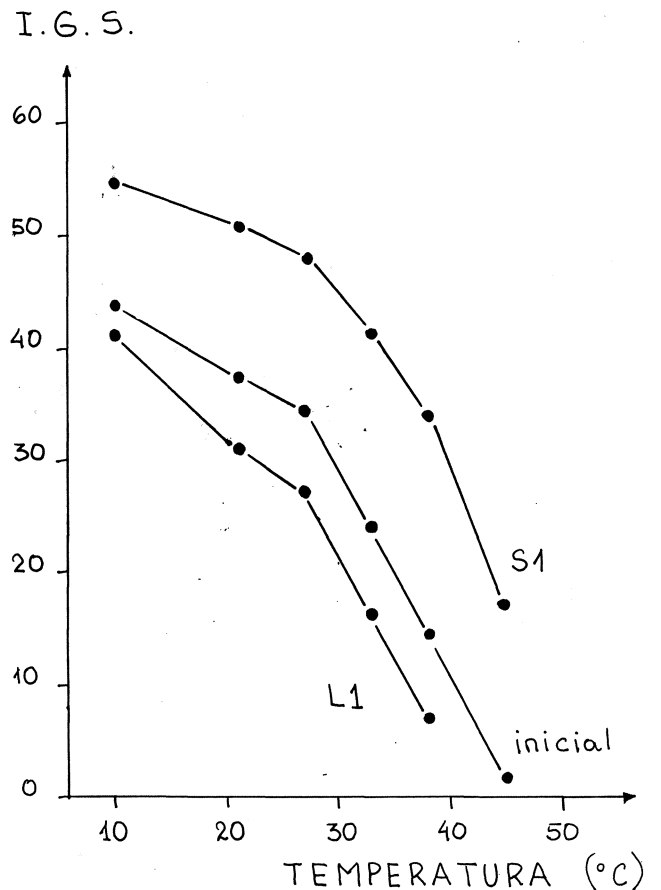
	E			F					G				
	inic.	S1	L1	inic	S1	L1	S2	L2	inic.	S1	L1	S2	L2
PF(ca)	44,0	49,4	40,0	46,0	47,0	41,6	47,0	31,0	53,6	59,1	49,6	55,4	43,6
Composición:													
16:0	15,9	17,6	14,9	13,2	14,0	12,6	14,1	11,0	10,5	10,8	9,4	10,7	8,7
18:0	16,7	24,2	14,1	20,0	24,2	18,4	23,6	13,3	24,1	43,9	29,3	37,0	24,0
18:1	62,6	56,2	66,2	63,6	59,1	66,5	59,5	71,4	65,4	45,3	61,2	52,3	67,3
18:2	1,4	0,9	2,6	1,1	0,9	1,1	0,8	1,5	-	-	-	-	-
Rendimiento:													
%	-	25	75	-	40	60	47	53	-	26	74	41	59

A los efectos ilustrativos, en la Gráfica 4 se indica el efecto de la interesterificación sobre las curvas dilatométricas para el producto denominado D. Dicha curva se desplaza hacia valores más bajos, paralela a sí misma. Este efecto se manifiesta también en la disminución del punto de fusión.

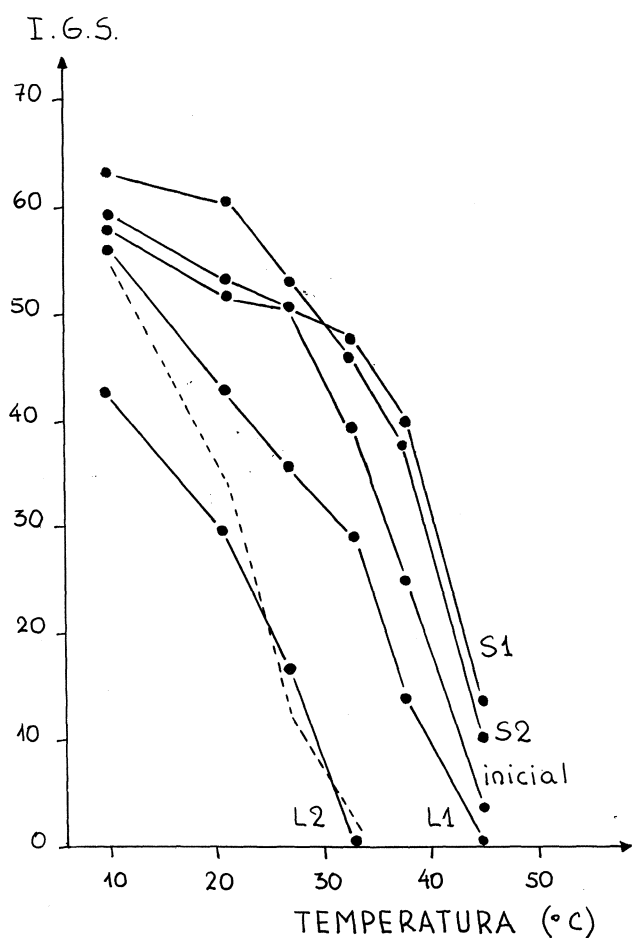


Gráfica 4
Efecto de la interesterificación sobre el índice de grasa sólida del aceite de soja hidrogenado D.

La influencia del fraccionamiento térmico sobre las propiedades de algunos de los aceites parcialmente hidrogenados (E, F, G) se indica en la Tabla II. El producto E fue fraccionado en una sola etapa, obteniéndose una fase sólida (S1) y una fase líquida (L1). Los productos F y G fueron fraccionados dos veces. En la primera etapa



Gráfica 5
Efecto del fraccionamiento sobre el índice de grasa sólida del aceite de soja hidrogenado E.
S1 = fracción sólida.
L1 = fracción líquida



Gráfica 6

Efecto del fraccionamiento sobre el índice de grasa sólida del aceite de soja hidrogenado F.

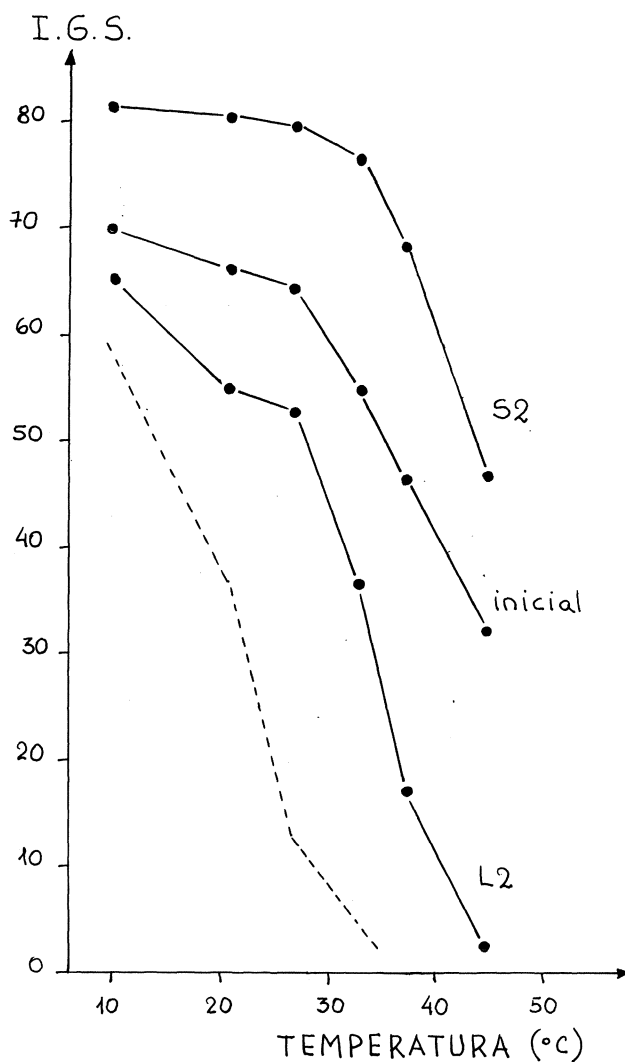
- S1 = fracción sólida proveniente del primer fraccionamiento.
- L1 = fracción líquida proveniente del primer fraccionamiento.
- S2 = fracción sólida proveniente del fraccionamiento de L1
- L2 = fracción líquida proveniente del fraccionamiento de L1.
- aceite de coco hidrogenado.

se separó una fase sólida (S1) y una fase líquida (L1). Dicha fase L1, a su vez, se fraccionó en otra fase sólida (S2) y otra fase líquida (L2). En las Gráficas 5, 6 y 7 se indican los índices de grasa sólida en función de la temperatura para dichos productos y sus fracciones. Como es de esperar, la curva dilatométrica de la muestra original queda en una posición intermedia entre las de las fases líquida y sólida obtenidas a partir de ella. Sin embargo, dichas curvas presentan pequeñas variaciones en su forma respecto a la original. La curva dilatométrica de la fase líquida L2 del producto F tiene un tramo bastante vertical entre 21° C y 33° C, similar al del aceite de coco hidrogenado. La fase líquida L2 del producto G también presenta una curva dilatométrica vertical entre 27° C y 45° C, aunque con valores superiores a los correspondientes del aceite de coco hidrogenado. Esta "verticalización" de las curvas dilatométricas indican una pérdida importante de plasticidad en el producto, lo que lo hace

apto para otros fines específicos en donde sea necesario un cambio brusco del I.G.S. con la temperatura.

Otra manera de modificar apreciablemente la forma de las curvas dilatométricas del aceite de soja parcialmente hidrogenado consiste en mezclarlo con otro aceite hidrogenado que presente propiedades muy diferentes a él, tal como el mencionado aceite de coco.

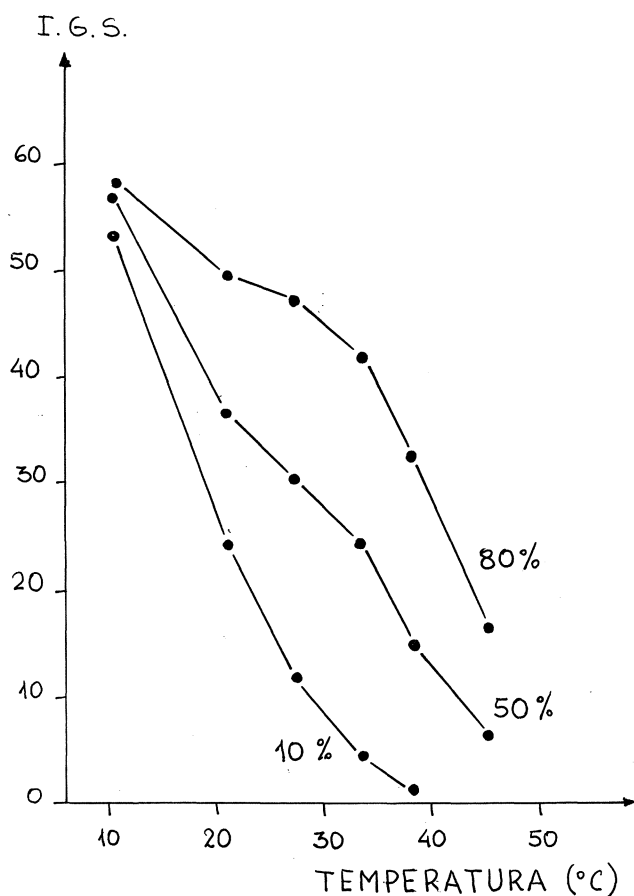
En la Gráfica 8 se indica el índice de grasa sólida de mezclas de aceite de coco hidrogenado y del producto G en las proporciones 90:10, 50:50 y 20:80 respectivamente. En la Gráfica 9 se muestran las curvas correspondientes a mezclas al 50% de aceite de coco hidrogenado con algunos productos de soja parcialmente hidrogenada (A, B, D, E y G). El efecto de dicho agregado se nota claramente como un "verticalizado" de las curvas originales.



Gráfica 7

Efecto del fraccionamiento sobre el índice de grasa sólida del aceite de soja hidrogenado G.

- S2 = fase sólida obtenida a partir de la fase líquida.
- L1 obtenida en un primer fraccionamiento.
- L2 = fase líquida obtenida a partir de la fase líquida.
- L1 obtenida en un primer fraccionamiento.
- aceite de coco hidrogenado



Gráfica 8

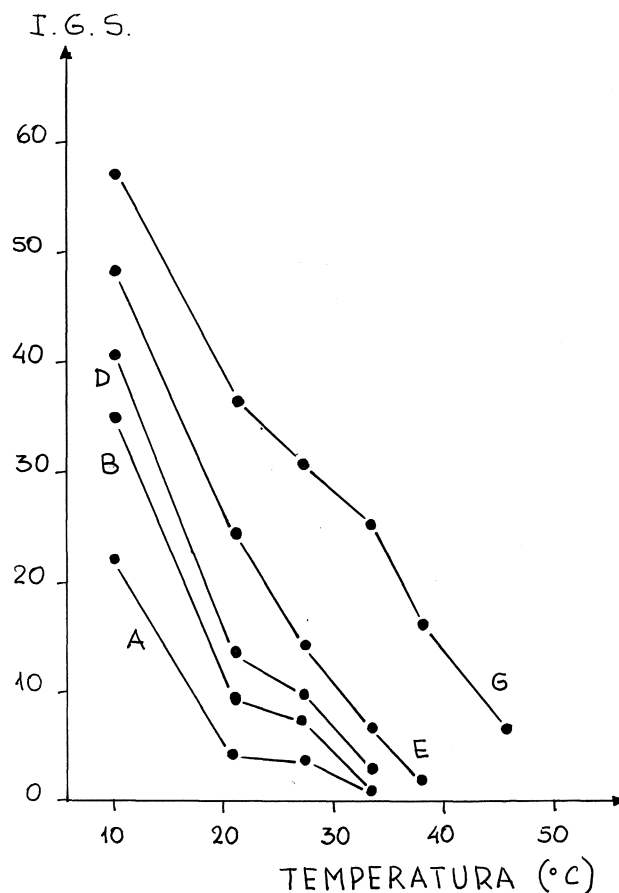
Índice de grasa sólida para mezclas conteniendo 80%, 50% y 10% de aceite de soja hidrogenado G y 20%, 50% y 90%, respectivamente, de aceite de coco hidrogenado

La industria alimentaria presenta requerimientos muy sofisticados bajo la presión de demandas económicas y de la competencia por la calidad. Los ejemplos estudiados muestran que el conocimiento de los cambios ocasionados por los procesos de modificación corrientes, son útiles para diseñar productos grasos para fines específicos.

Este trabajo resume un estudio general sistemático que permite contar con información como para optimizar las modificaciones a efectuar para lograr el producto deseado. Operaciones combinadas de hidrogenación, interesterificación, fraccionamiento y mezclado conducen a variaciones en el comportamiento térmico de los aceites vegetales, adaptándolos a las necesidades de cada caso. Frente a productos similares, serán factores como costos de fabricación u otras consideraciones las que definirán el proceso global a llevar a cabo.

BIBLIOGRAFIA

1. "Bailey's industrial oil and fat products".- D. Swern (Editor).- Vol. 2, p. 147-164.- 4.ª edición.- J. Wiley and Sons, New York, 1979.
2. Hoffman, G.- "The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products".- Academic Press, Londres, 1989.
3. "Bailey's industrial oil and fat products".- T.H. Applewhite (editor).- Vol. 3.- J. Wiley and Sons, New York, 1985.
4. Coenen, J.W.E.- "Fractionnement et interesterification des corps gras. I) Fractionnement".- Rev. Fr. Corps Gras 21 (1974) 343-349.
5. Hamm, W.- "Fractionation, with or without solvent?".- Fette Seifen Anstrichm. 88 (1986) 533-537.
6. Rossell, J.B.- "Fractionation of lauric oils".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 385-390.
7. Grothues, B.G.M.- "Hydrogenation of palm and lauric oils".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 390-399.



Gráfica 9

Índice de grasa sólida de mezclas al 50% de aceite de coco hidrogenado con diferentes productos de aceite de soja parcialmente hidrogenado (A, B, D, E y G).

8. Laning, S.J.- "Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 400-405.
9. Okawachi, T. and Sagi, N.- "Confectionery fats from palm oil".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 421-425.
10. Pease, J.J.- "Confectionery fats from palm oil and lauric oil". J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 426-430.
11. Bloomer, S., Adlercreutz, P. and Mattiasson, B.- "Triglyceride interesterification by lipases. 1. Cocoa butter equivalents from a fraction of palm oil".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 67 (1990) 519-524.
12. Chango, M.- K., Abraham G. and John, V.T.- "Production of cocoa butter-like fat from interesterification of vegetable oils".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 67 (1990) 832-834.
13. Adhikari, S., Dasgupta, J., Bhattacharyya, D.K. and Chakrabarty, M.M.- "Studies on preparation of plastics fats from non-traditional oils and fats by interesterification process".- Fette Seifen Anstrichm. 83 (1981) 262-267.
14. Adhikari, S., Dasgupta, J., Chakrabarty, M.M. and Bhattacharyya, D.K.- "Fractionation of interesterified fats for the preparation of plastic fats".- Fette Seifen Anstrichm. 84 (1982) 185-188.
15. Lo, Y.C. and Handel, A.P.- "Physical and chemical properties of randomly interesterified blends of soybean oil and tallow for use as margarine oils".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 60 (1983) 815-818.
16. Khatoun, S. and Bhattacharyya, D.K.- "Composition and properties of palm mid fractions".- Oléagineux 41 (1986) 518-522.
17. Delfense, E.- "Progrès récents dans le fractionnement de l'huile de palme".- Rev. Fr. Corps Gras 36 (1989) 205-212.
18. Tautoros, C.L. and Mc Curdy, A.R.- "Effect of randomization on oxidative stability of vegetable oils at two different temperatures".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 67 (1990) 525-530.
19. Sreenivasan, B.- "Interesterification of fats".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 55 (1978) 796-805.
20. "Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society".- R.C. Walker (Editor).- A.O.C.S., Champaign, 1986.
21. "Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists".- K. Helrich (Editor).- 15th. edition.- A.O.A.C., Arlington, 1990.
22. Latondress, E.G.- "Refining, blending and hydrogenating meat fats".- J. Am. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 812-814.

(Recibido: Marzo 1992)