

DEGOMADO DE ACEITES DE GIRASOL. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESO

L.G. Pan, A. Noli, A. Campana, M. Barrera, M.C. Tomás and M.C. Añón,
Facultad de Ciencias Exactas (UNLP)
Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA)
47 y 116 – (1900) La Plata, República Argentina.
Fax: 54-221-4254853/4890741; e-mail: mabtom@hotmail.com

Abstract

The quality of sunflower oils is determined by the presence of some minor compounds, phospholipids. During the refining process, phospholipids are eliminated by thermal treatment with water or acids.

The aim of the present work was to study the effect of the different variables related with the degumming process, in order to select the optimal conditions according to technological requirements of the oil industry.

Samples of pressed crude sunflower oil were degummed with water: 2.5%, T: 40°C, 35 minutes, moderated agitation. Afterwards, the kinetics of acid degumming were carried out using phosphoric, citric and acid mixtures (phosphoric acid: citric acid – 50:50) at different temperatures (60 – 80 °C) and concentrations (8-13 %). In each fraction, the phospholipid composition was analyzed by HPLC – ELSD with a previous purification step by solid phase extraction (SPE).

The kinetic extraction of hydratable phospholipids showed a sharp decrease of phosphatidylcholine (PC) content by 5 minutes, being phosphatidylethanolamine (PE) the most difficult compound to be removed.

The optimal conditions for acid degumming with phosphoric acid were 60-70 °C, 35 minutes; for citric acid and acid mixtures 70°C–25 minutes and 60°C–25 minutes, respectively. The influence of the type and concentration of the degumming agents assayed was also studied. The best extraction levels for citric acid were achieved at 10%, for the acid mixture at 8% and for phosphoric acid the most efficient process was registered from a concentration of 10%.

The increase of temperature up to 80°C did not allow a better removal of the total phospholipid content.

Introducción

La presencia de compuestos minoritarios tales como los fosfolípidos y ceras condiciona la estabilidad y calidad de los aceites vegetales comestibles. Durante el proceso de refinación (degomado), los fosfolípidos pueden ser eliminados mediante el empleo de tratamientos térmicos con agua (fosfolípidos hidratables –PLH-) y otros agentes degomantes como ácidos o mezclas de éstos (fosfolípidos no hidratables –PNH).

El objetivo del presente trabajo consistió en estudiar la influencia de diversas variables que gobiernan el proceso de degomado (tipo y concentración de agentes degomantes, temperatura y tiempo de contacto) a fin de seleccionar las condiciones óptimas que permitan la remoción de las gomas de la fase oleosa, minimizando las pérdidas asociadas al proceso tecnológico.

Por otra parte, el conocimiento de la composición cuali-cuantitativa de fosfolípidos en los aceites crudos provee información acerca de las condiciones de procesamiento y almacenamiento empleadas (Mounts y col., 1992; Carelli y col., 1996). Además, el desarrollo de nuevas técnicas analíticas para la detección precisa y rápida de estos componentes permite efectuar el seguimiento del proceso de refinación y la evaluación de la calidad del producto final. Así, el análisis mediante HPLC acoplado a un detector de Light Scattering (ELSD) con gradiente de elución ha demostrado ser una herramienta válida para tal fin (Christie, 1985; Juaneda y col. 1990; Hierro y col. 1992; Hansen, 1995; Abidi y col. 1996). La concentración previa de las muestras mediante la metodología de Extracción en Fase Sólida (SPE) permitió la obtención de eluatos puros para el análisis cromatográfico posterior (Ebeler y Shibamoto, 1994; Ebeler y Ebeler, 1996).

Materiales y Métodos

Solventes: Cloroformo, n-hexano, acetona, metanol, tert-butil metil éter (t-BME) calidad HPLC. Hidróxido de Amonio reactivo de grado analítico.

Standards de fosfolípidos: Fosfatidilcolina (PC), Fosfatidiletanolamina (PE), Fosfatidilinositol (PI), Fosfatidilserina (PS) y Ácido fosfatídico (PA); de pureza superior a 98%. Para obtener las curvas de calibración los standards fueron disueltos en cloroformo-metanol (2:1).

Muestras: Aceite crudo de girasol obtenido por prensa y aceite refinado, provistos por Molinos Río de La Plata. Los aceites degomados con agua y ácidos y sus correspondientes gomas fueron obtenidos mediante el procesamiento de los aceites crudos.

Proceso de degomado

- Degomado con agua (WD) sobre aceites crudos de girasol. Condiciones: 2.5% de agua, T= 40°C, agitación moderada.
- Degomado con ácido (AD) sobre aceites crudos de girasol previamente degomados con agua durante 35 min. Condiciones:
 - Degomante:* ácidos fosfórico, cítrico y mezclas de ácidos (fosfórico:cítrico – 50:50) 2.5%
 - Concentración de degomante:* 8, 10, 13%
 - Tiempo de contacto:* 5-35 minutos
 - Temperatura:* 60, 70, 80 °C
 - Agitación moderada*

En ambos casos, las muestras fueron luego centrifugadas a 8540 g, 5°C, 30 min., obteniéndose

las correspondientes gomas y aceites sobrenadantes.

Extracción en Fase Sólida (SPE).

Se utilizaron columnas Sep-Pak Vac fase diol 1 g, las cuales fueron acondicionadas con 4 ml de metanol, 4 ml de cloroformo y 8 ml de n-hexano, previo a la siembra. Las muestras (aproximadamente 400 mg) fueron disueltas en 0.5 ml de cloroformo y eluidas secuencialmente con 8 ml de cloroformo, 2 ml de acetona y 14 ml de metanol:hidróxido de amonio (0.5 ml/100 ml de una solución al 25% de hidróxido de amonio), empleando una cámara de vacío. Las fracciones metanólicas fueron recolectadas en viales cónicos y evaporadas a sequedad bajo corriente de nitrógeno (calidad cromatográfica).

Análisis por HPLC – ELSD.

El contenido de fosfolípidos fue analizado con un sistema HPLC marca Waters consistente en: Panel controlador de suministro de solventes Waters 600, Inyector automático Autosampler Waters 717 plus, Software 2010 v. 2.10 Millennium y Detector de Light Scattering (ELSD) MK III. Se utilizó una columna Lichrospher Si-60/II (3 μ m, 150 x 4 mm d.i.). La fase móvil constituida por solvente A (cloroformo – t-BME) (75:25) y solvente B (cloroformo – metanol – hidróxido de amonio) (1:97:2) fue bombeada a un flujo de 0.5 ml/min.

Las determinaciones mediante HPLC – ELSD se llevaron a cabo con un gradiente de elución, siendo los parámetros del detector ELSD T= 55°C, flujo de gas (nitrógeno – alta pureza) 1.8 slpm. El ciclo de elución se inició con un gradiente lineal desde 100 a 0% (A) en 30 minutos, luego se mantuvo en 100% (B) durante 10 minutos, finalizándose con un gradiente lineal desde 0 a 100% (A) en 10 minutos.

Análisis Estadístico.

Los resultados graficados surgen del promedio de tres determinaciones (n=3).

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) mediante el empleo del paquete estadístico SYSTAT (Wilkinson, 1990).

Resultados y Discusión

La metodología de HPLC – ELSD desarrollada, en conjunción con el procedimiento de extracción en fase sólida (SPE) aplicado para la purificación de las muestras, ha permitido un análisis cuali-cuantitativo preciso de la composición fosfolipídica de los aceites de girasol.

La evolución cinética de los distintos fosfolípidos presentes en aceites crudos que han sido eliminados mediante tratamiento térmico con agua en las condiciones especificadas previamente, puede observarse en la **Figura 1**. Un comportamiento diferencial de los diversos compuestos ha sido registrado. Así, el contenido de PC presentó un marcado descenso a los 5 minutos de tratamiento, siendo PE el compuesto de más difícil remoción. El tiempo óptimo de contacto seleccionado fue 35 minutos dado que presenta el menor contenido total de fosfolípidos remanentes.

En la **Figura 2** se observan los resultados correspondientes a la cinética global de extracción a 60°C-10% entre 5 y 35 minutos para los diversos agentes utilizados. En el caso del degomado con ácidos fosfórico y cítrico, al cabo de 35 minutos de contacto se logró el menor contenido de fosfolípidos totales; para la mezcla de ácidos, se alcanzaron los menores niveles hacia los 25 minutos de proceso. (P < 0.05).

Los resultados aportados por la implementación del degomado ácido a 70°C-10%, pueden visualizarse en la **Figura 3**. Es notoria la superioridad como agente degomante del ácido cítrico, alcanzándose el menor contenido de fosfolípidos totales a los 25 minutos.

($P < 0.05$). Similares resultados se obtuvieron a los 35 minutos con ácido fosfórico y mezcla de ácidos. PE y PS son los compuestos que, en estas condiciones, presentaron mayor dificultad para su eliminación.

La **Figura 4** muestra la cinética de extracción de fosfolípidos totales en cuanto al degomado ácido a 80°C-10%. En el caso del empleo de la mezcla de ácidos, se observó el menor contenido de fosfolípidos remanentes al cabo de 35 minutos, mientras que para ácido cítrico y ácido fosfórico correspondió a 15 minutos. No obstante, el tenor registrado en el caso de ácido fosfórico resultó ser superior a los obtenidos con los otros agentes degomantes ensayados. ($P < 0.05$).

En lo que respecta al estudio de la influencia de la concentración del agente degomante, el mismo fue llevado a cabo a 70°C, en un rango de 8 a 13%.

Cabe señalar que para una concentración del 8%, el degomado con ácido fosfórico resultó ser el tratamiento menos eficiente, obteniéndose una evolución más favorable para el ácido cítrico y la mezcla de ácidos (**Figura 5**). En cuanto a los compuestos de más difícil remoción pueden mencionarse PE, PI y PS, para los tres tipos de degomado ácido. La **Figura 6** muestra el comportamiento diferencial para el tratamiento con la mezcla de ácidos.

Similar análisis implementado elevando la concentración de agente degomante a niveles del 13% registró un menor contenido total de fosfolípidos a los 25 minutos de proceso para ácido cítrico y la mezcla de ácidos. Con respecto al degomado con ácido fosfórico, dichos tenores se alcanzan hacia los 15 minutos de contacto ($P < 0.05$) (**Figura 7**). El perfil cromatográfico HPLC – ELSD obtenido en cada caso indica también el carácter remanente de la PE, siguiéndole en importancia PI y PS. En la **Figura 8**, puede observarse la evolución de los distintos fosfolípidos para el degomado con ácido cítrico.

La información obtenida a partir del análisis estadístico global indica que la temperatura, la concentración y el tipo de agente degomante como así también el tiempo de contacto, son parámetros muy importantes a tener en cuenta para lograr una mejor eficiencia del proceso.

En el caso del degomado con ácido fosfórico se observó una mejor extracción de fosfolípidos no hidratables totales a 60-70 °C, registrándose una disminución del orden de 70-75% con respecto a su contenido inicial. Para el caso del ácido cítrico y la mezcla de ácidos, se registró un descenso de dichos compuestos del orden del 77% a 70°C y 60°C, respectivamente ($P < 0.05$). El incremento de la temperatura de 70 a 80°C para el degomado con ácido cítrico 10% no representó una mejora sustancial en la eficiencia del proceso con la consecuente demanda energética asociada.

En cuanto a la influencia de la concentración del agente degomante, un aumento de la misma hasta valores del 13% no resultó favorable en el caso del ácido cítrico. Los mejores niveles de extracción para este degomante se obtuvieron con una concentración del 10% (77% de PL no hidratables totales). Para la mezcla de ácidos, la mayor remoción se registró a una concentración del 8%, mientras que para el ácido fosfórico se logró una mayor eficiencia a partir del 10%. ($P < 0.05$).

En lo que respecta al tiempo de contacto, para el ácido fosfórico las mejores condiciones de degomado serían del orden de 35 minutos a 60-70°C y 10% de concentración; en el caso de ácido cítrico 70°C - 25 minutos y 10%. Para la mezcla de ácidos, se sugieren 60°C – 25 minutos y 10% de concentración de agente degomante.

Toda esta información reviste utilidad tanto desde el punto de vista de los requerimientos tecnológicos de la industria aceitera -relacionado con la optimización del proceso de refinación de aceites vegetales comestibles- como también sobre la ventaja de implementar estos conocimientos en la obtención de lecitinas de girasol de diferente composición y funcionalidad potencial.

Figura 1 - Degomado con agua

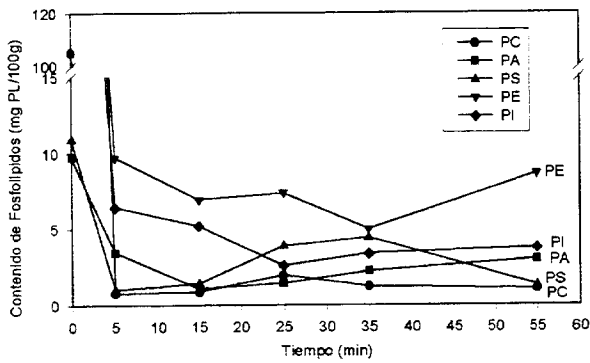


Figura 2 - Degomado ácido 60°C 10%

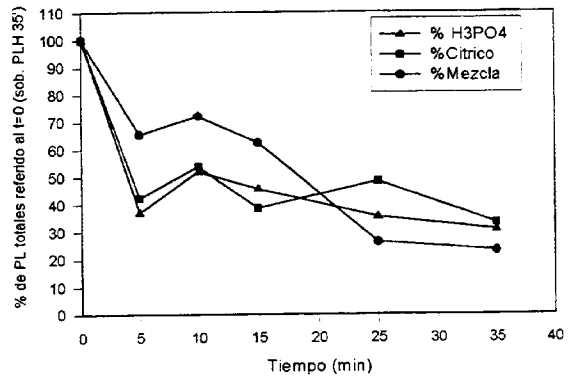


Figura 3 - Degomado ácido 70°C 10%

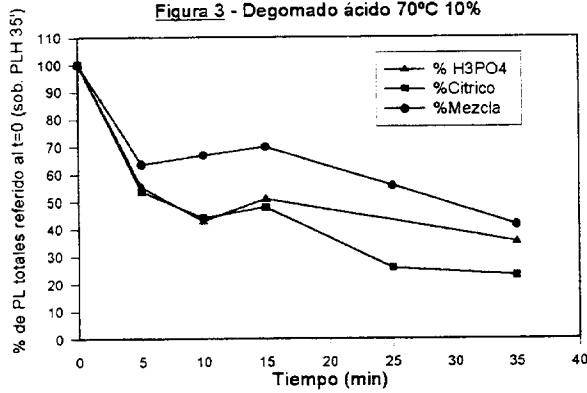


Figura 4 - Degomado ácido 80°C 10%

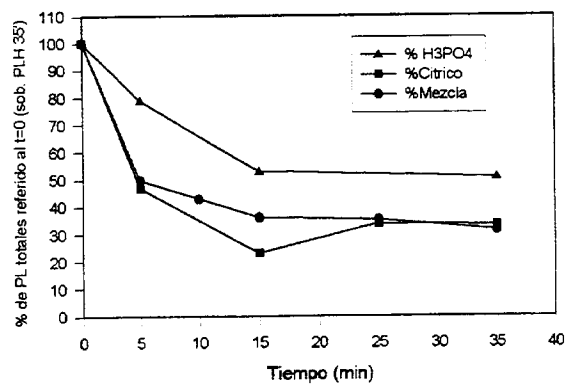


Figura 5 - Degomado ácido 70°C 8%

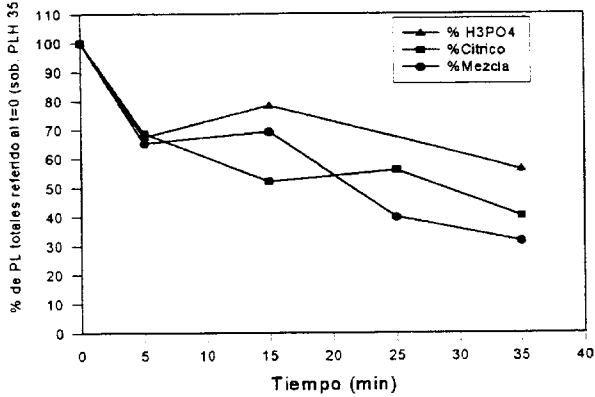


Figura 6 - Degomado con Mezcla de ácidos 70°C 8%

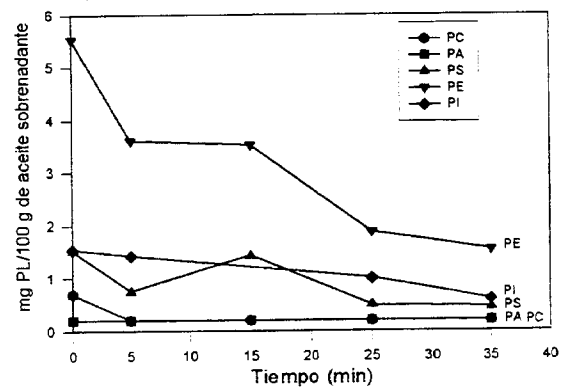


Figura 7 - Degomado con ácido 70°C 13%

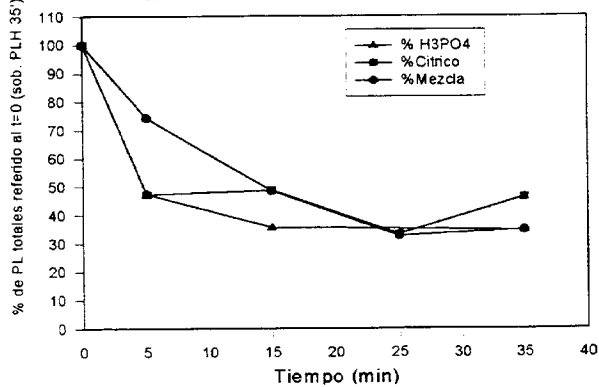
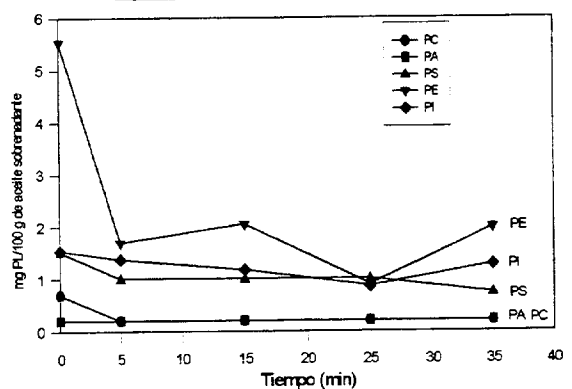


Figura 8 - Degomado con ácido cítrico 70°C 13%



Bibliografía

- Abidi, S.L.; Mounts T.L. and Finn, T. (1996). A Preferred Solvent System for High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Soybean Phospholipids with Evaporative Light-Scattering Detection.. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol.73 (4), 535.
- Carelli, A.A.; Brevedan M.I.V. and Crapiste, G.H. (1997). Quantitative Determination of Phospholipids in Sunflower Oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol.72 (9).
- Christie, W.W. (1985). Rapid separation and quantification of lipid classes by high performance liquid chromatography and mass (light-scattering) detection. *Journal of Lipid Research*, Vol. 26, 507.
- Ebeler, S.E. and Ebeler J.D. (1996). SPE methodologies for the separation of lipids. *Inform*, Vol. 7 (10), 1094.
- Ebeler, S.E. and Shibamoto T. (1994). Overview and Recent Developments in Solid-Phase Extraction for Separation of Lipid Classes. In *Lipid Chromatographic Analysis*. T. Shibamoto ed., Marcel Dekker Inc., New York, pp 1-50.
- Hansen, S.L. (1995). The evaporative light-scattering detector. *Inform*, Vol. 6 (2), 170.
- Hierro, M.T.G.; Tomás, M.C.; Fernández-Martín, F. and Santa-María, G. (1992). Analysis of the triglyceride composition of avocado oil by HPLC using a light scattering detector. *Journal of Chromatography* 607, 329.
- Juanéda, P.; Rocquelin G. and Astorg P.O. (1990). Separation and Quantification of Heart and Liver Phospholipid Classes by High-Performance Liquid Chromatography Using a New Light-Scattering Detector. *Lipids*, Vol. 25 (11), 756.
- Mounts, T.L.; Abidi S.L. and Rennick K.A. (1992). HPLC Analysis of Phospholipids by Evaporative Laser Light-Scattering Detection. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Vol. 69 (5), 438.
- Wilkinson, L. (1990). *Systat. The System for Statistics*; SYSTAT, Inc.: Evaston, IL.