

Mitigación de 3-MCPDE y GE mediante diversas tecnologías de proceso*

Mitigation of 3-MCPDE and GE through Various Process Technologies

CITACIÓN: Baldini, R. (2019). Mitigación de 3-MCPDE y GE mediante diversas tecnologías de proceso. *Palmas*, 40 (Especial, Tomo II), 69-75.

PALABRAS CLAVE: 3-monocloropropanodiol, ésteres de glicidilo, cloruros, acidez, temperatura.

KEYWORDS: 3-monochloropropanediol, glycidyl esters, chlorides, acidity, temperature.

*Artículo original recibido en inglés y traducido por Carlos Alberto Arenas.



RAFFAELE BALDINI
Gerente de Tecnología
Technology Manager
Alfa Laval Copenhagen A/S
Dinamarca/Denmark

Resumen

El éster de 3-monocloropropanodiol (3-MCPDE) y los ésteres de glicidilo (GE) son dos contaminantes de proceso encontrados en todos los tipos de aceite vegetal. Han sido definidos como posibles cancerígenos para los humanos, siguiendo las clasificaciones del Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer. Los precursores del 3-MCPDE son los cloruros, la acidez y la alta temperatura durante el proceso de refinación. Los cloruros pueden aparecer naturalmente en los aceites o mediante la contaminación de la fuente de agua utilizada en la extracción. Durante la refinación, se introduce ácido en la etapa de desgomado en seco, donde se añaden ácidos fosfóricos a los aceites para convertir las gomas no hidratables en hidratables. Adicionalmente, se suele utilizar tierra de blanqueo activada por ácido en la etapa de blanqueo para absorber las gomas coaguladas y colorear el cuerpo. Esta tierra se usa por

su mayor eficiencia (más superficie por gramo) en la absorción, por lo que puede reducir la dosis de tierra y minimizar las pérdidas de aceite. Por otro lado, el GE se forma por los diacilglicéridos de la fase de desodorización a altas temperaturas. Actualmente, los refinadores están buscando una etapa de refinación optimizada que pueda reducir la formación de 3-MCPDE y GE.

Abstract

3-monochloropropanediol ester (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) are two process contaminants found in all kind of vegetable oils. 3-MCPDE is termed as possibly carcinogenic to humans whereas GE is termed as probably carcinogenic to humans, following classifications by International Agency for Research on Cancer. The precursors of 3-MCPDE are chlorides, acidity and high temperature during the refining process. The chlorides can appear naturally in oils or through contamination of water source used in milling. During refining, acid is introduced in the dry degumming step where phosphoric acids are added to oils to convert non-hydratable gums to hydratable gums. Furthermore, acid activated bleaching earth is commonly used in the bleaching step to adsorb coagulated gums and colour body. Acid activated bleaching earth is used because it has higher efficiency (more surface per gram) in absorption, hence can reduce dosage of earth and minimize oil losses in spent bleaching earth. On the other hand, the GE is formed by the diacylglycerides under high temperature deodorizing step. Currently, refiners are searching for an optimized refining step which can reduce the formation of 3-MCPDE and GE.

□

Introducción

El aceite de palma tiene muchos usos, desde la cocina hasta grasas modificadas para energía y químicos. Es ampliamente utilizado como aceite de cocina porque es asequible. Si bien el 3-MCPDE y el GE están presentes en todos los tipos de aceite vegetal, el nivel de estos contaminantes es aparentemente más alto en el aceite de palma, en comparación con otros como el de soya y el de girasol. Esto podría deberse a las diferencias en el proceso de molienda y refinación. El Panel de Contaminantes en la Cadena Alimentaria (CONTAM) de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por su sigla en inglés), estableció la Ingesta Diaria Tolerable (TDI, por su sigla en inglés) de 3-MCPD libre y enlazado en 0,8 µg por kg de peso corporal por día.

Cloruros en la naturaleza

El cloro (Cl) es un elemento esencial para los humanos, los animales y las plantas. Es un anión y existe principalmente en combinación con otro catión metálico en forma de sales de cloruro. Estas, como el clo-

ruro de sodio, son muy solubles en el agua. También se forma un ion de cloro cuando el ácido clorhídrico se disuelve en agua. No debemos confundir el ion cloruro (Cl⁻) del cloro (Cl₂). El cloro es un gas venenoso, tóxico y corrosivo, utilizado como agente blanqueador o como desinfectante. No ocurre en la naturaleza, solo es soluble en agua y es descompuesto fácilmente por la luz. Por otro lado, el ion cloruro es muy soluble en agua y fácilmente absorbido por las plantas.

En las plantaciones de palma de aceite, el cloruro de potasio (KCl) es uno de los principales fertilizantes utilizados para tratar la deficiencia de potasio, que contribuye a la desecación prematura de la fronda y a pérdidas de rendimiento. Esta condición suele encontrarse en suelos de turba, donde el nivel freático es bajo. El KCl puede ser el principal donante de iones cloruro en el suelo, pero estos también suelen venir de la salinidad del suelo, la contaminación por herbicidas o los agentes de tratamiento de agua. Los cloruros pueden ser absorbidos por la planta durante su ciclo de crecimiento como cloruros orgánicos; o igualmente, las sales de cloruro (cloruro inorgánico) del suelo pueden entrar en contacto con los racimos de fruta durante la cosecha.

Influencia de cloruros durante la extracción

Al esterilizar los racimos con vapor, el fruto de la palma puede entrar en contacto con cloruros arrastrados desde la caldera en forma de vapor húmedo. Durante el paso de esterilización, algunos frutos sueltos son triturados prematuramente y es posible encontrar aceite mezclado con el condensado. Para maximizar el rendimiento de aceite, a menudo se utiliza el condensado como dilución del aceite antes de su recuperación. El flujo de aceite recuperado del condensado tiene alto contenido de cloruro. Lo mismo pasa con los otros flujos de recuperación del aceite del prensado del licor del racimo de fruta vacío, y el aceite derramado del estanque de lodo, que están prohibidos por la ley.

Eliminación de cloruros mediante lavado de aceite

A diferencia de la extracción de otros aceites de fruta (por ejemplo, el de oliva), el fruto de la palma no pasa por el proceso de lavado antes de la extracción. También, para maximizar el rendimiento en la producción de aceite de palma y la recuperación de este de flujos secundarios, se han añadido más cloruros. Renovar todo el proceso de extracción en el corto plazo puede ser demasiado optimista. Entonces, el lavado del aceite de palma crudo (APC) se ha convertido en la respuesta más apropiada para mitigar el 3-MCPDE. Según las pruebas de campo que se muestran en la Tabla 1, la remoción de cloruro es muy efectiva, y constantemente podemos ver una de más del 80 % en el APC. Es sabido que el lavado del APC no reacciona con el aceite, pero solo elimina el ion cloruro en el contenido de humedad y las sales de cloruro que son menos solubles.

En general, el APC fresco tiene aproximadamente 20 % de cloruro orgánico y 80 % de inorgánico. Además de los largos periodos de tránsito entre puertos marítimos, que llegan a durar hasta dos meses, el APC también estará expuesto a varias circunstancias externas que pueden causar inestabilidad en su forma, volviendo el cloruro inorgánico en orgánico. Por lo tanto, es crucial lavar el APC en los países productores, en vez de en el país receptor. Esto, para reducir el cloruro total de manera más eficiente y conservar la calidad del aceite tanto como sea posible.

Metodología

Lavado del APC: mitigación de 3-MCPDE mediante la eliminación de cloruro en el aceite de palma crudo

Se añade agua libre de cloruro a 90 °C al APC. La mezcla de aceite-agua se conserva en el tanque de mezcla durante 20 minutos. El tiempo de conservación es controlado por el transmisor de nivel y la bomba de descarga. El tanque de mezcla está equipado con el agitador. El agua es apartada mediante un separador de alta velocidad en modo purificador. La fase ligera es en la que el agua lavada es separada del aceite continuamente. El aceite lavado tiene una humedad restante del 0,5 % después de la separación, y esta se reducirá aún más, a menos del 0,1 %, utilizando una secadora de vacío. El aceite lavado puede ser enfriado a temperatura de almacenamiento, empleando un economizador de aceite crudo, en el que se usa el aceite lavado a 90 °C para calentar el aceite a ser alimentado a la planta (Figura 1).

Figura 1. Lavado de aceite de palma crudo de etapa única.

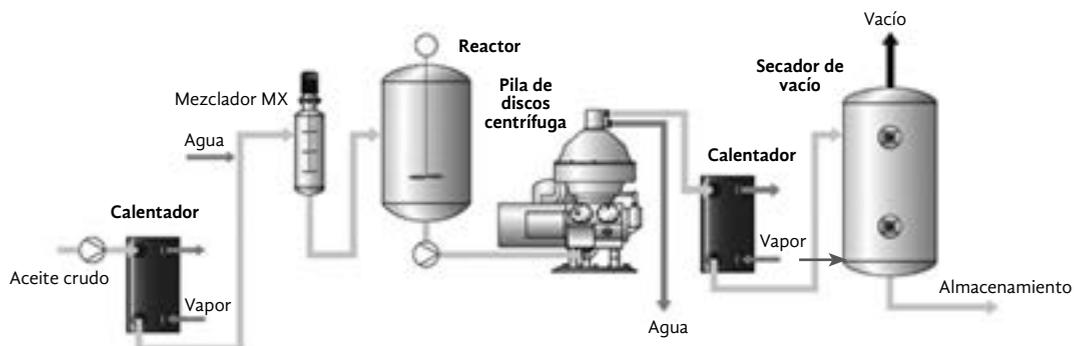


Tabla 1. Resultado del lavado de aceite de palma crudo de etapa única.

Temperatura	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C
Flujo APC, Mt/hr	5,5	4,0	4,0	6,0
Flujo de agua caliente, L/hr	300	300	300	300
Dosis de agua caliente, % wt/wt	5.5 %	7,5 %	7,5 %	4,3 %
Cloruro total, ppm (antes del lavado)	13	10	10	10
Cloruro total, ppm (después del lavado)	1,5	1	0,5	1,5

Es mejor lavar el APC en dos etapas. Esto porque, con dos etapas, se tiene una buena flexibilidad para hacer un lavado a contracorriente cáustico o con ácido, y se puede utilizar la misma planta para la neutralización química del aceite de palma. Esto significa que se usa agua libre de cloruro para lavar el aceite en el segundo separador, y que el agua lavada se añade con ácido o una sustancia cáustica para ser reutilizada para el lavado de primera etapa. Al añadir ácido antes del lavado, se eliminan las gomas en el primer separador. Y, cuando se agrega la sustancia cáustica, se puede realizar un lavado alcalino o una neutralización parcial. El jabón generado se limpia en el segundo separador. La Figura 2 muestra la configuración de una planta de neutralización de aceite de palma.

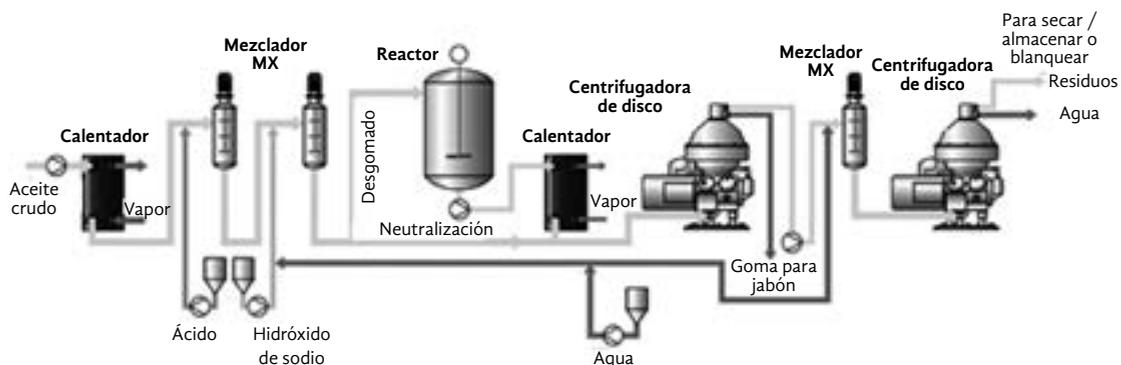
Lavado del APC ¿mejor en el molino o en la refinería?

Existen ventajas para ubicar la planta de lavado en el molino o en la refinería. Cuando se lava en el molino, la configuración es simple y con menos automa-

tización. Este puede añadirse con facilidad después del tanque de aceite puro, y el aceite lavado puede secarse en la secadora de vacío existente. Una ventaja obvia es que el agua lavada se descarga directamente al sistema existente de efluentes. Sin embargo, muchas plantas de beneficio no tienen acceso al acueducto municipal. Esto representa un desafío, ya que el molino tendría que mejorar su planta de tratamiento de agua cruda para producir agua libre de cloruro para el lavado de aceite. También, el aceite lavado debería ser llevado a la refinería más rápido para su procesamiento. El almacenamiento prolongado puede deteriorar la calidad porque durante el lavado se eliminan algunos antioxidantes.

Por otra parte, la ventaja de hacer el lavado de APC en la refinería es que la capacidad de una sola planta de lavado puede ser superior a 1.000 toneladas métricas por día. Y es más adecuado para aquellas de gran capacidad, que no quieren depender de las plantas de beneficio para recibir el APC lavado. Sin embargo, el principal reto es el manejo del agua lavada, debido a

Figura 2. Planta de neutralización de aceite de palma.



la capacidad limitada de la planta de tratamiento de efluentes. Esta observación, junto con muchos otros factores, apunta al beneficio de ubicar el molino y la refinería en el mismo sitio.

Mitigación de 3-MCPDE en la etapa de blanqueo

Ramli *et al.* (2011) investigaron los efectos de la acidez de la tierra de blanqueo (TB) en la formación de 3-MCPDE. La arcilla natural mostró una menor formación en comparación con la activada por ácido. Sin embargo, no es tan efectiva, especialmente para el tratamiento de aceites de baja calidad. Esto es porque la arcilla natural tiene menos superficie por gramo para absorción y menos actividades catalizadoras para descomponer peróxidos. En pruebas industriales recientes, se demostró que si se eliminan los cloruros a un nivel satisfactorio (cloruro total en el aceite lavado <1 ppm), se puede utilizar la arcilla ácida sin ningún problema. Aunque la refinería debe asegurarse que la usada no esté llevando ácido hacia el aceite durante el proceso de blanqueo.

En caso de que se emplee arcilla natural, se recomienda mejorar el proceso de blanqueo en seco bajo vacío a 100 °C, a un proceso de blanqueo húmedo a 85 °C, con un nivel de humedad del 0,5 %. Así, todos los tipos de absorbentes funcionan mejor bajo cierto nivel de humedad. Esto compensa la ineficiencia de la arcilla natural y evita emplear demasiadas dosis, lo que

incrementa las pérdidas de aceite. La Figura 3 muestra un sistema de blanqueo húmedo que se realiza bajo presión y a una temperatura baja. Posteriormente, el aceite blanqueado es calentado a 100 °C para una filtración óptima. Además del uso de arcilla natural y el blanqueo húmedo, Zulkanain *et al.* (2013) también demostraron el uso de silicato de magnesio para mitigar la formación de 3-MCPDE en la etapa de blanqueo.

Mitigación de GE en la etapa de desodorización

El GE es el contaminante que resulta de la reacción de los diacilglicéridos (DAG) con las altas temperaturas. La mayoría del aceite de palma se refina físicamente para obtener una buena economía de procesamiento. El blanqueado se calienta a temperaturas muy altas (260 °C - 265 °C) para remover los ácidos grasos libres, seguido de una retención de 60 minutos para el blanqueo con calor y la desodorización. Sin embargo, debido a la naturaleza del aceite de palma y su alto porcentaje de DAG en comparación con otros, la etapa de desodorización a altas temperaturas puede formar GE no deseados con facilidad. Para mantener la economía del procesamiento, Alfa Laval introdujo la desodorización de doble temperatura en una planta comercial. En la Tabla 2, el aceite blanqueado es calentado a 260 °C para remover los ácidos grasos libres, seguido de un enfriamiento del aceite a 215 °C - 230 °C para su desodorización.

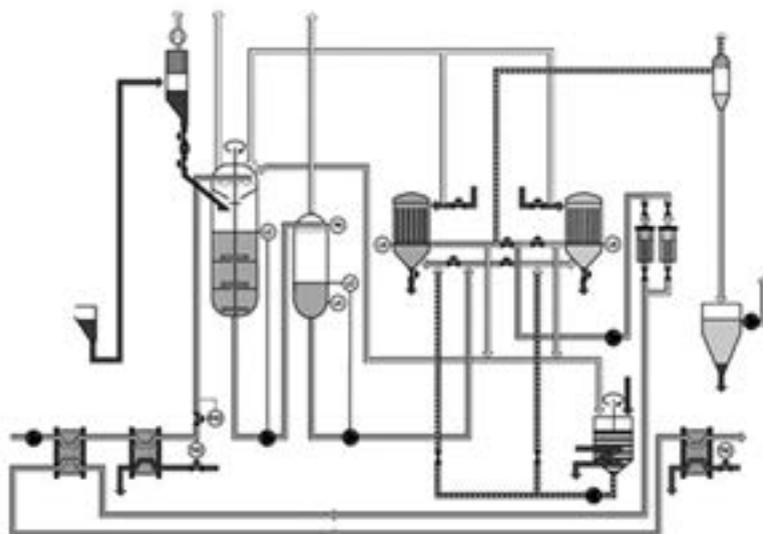


Figura 3. Planta de blanqueo húmedo de aceite de palma.

Tabla 2. Resultado de desodorización de doble temperatura. Fuente: resultados industriales de Alfa Laval.

Remoción (°C)	260	260	260	260	260	260	260
Desodorización en 60 minutos (°C)	255	240	230	230	225	220	215
Color Rojo (Célula Lovibond 5,25")	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	2,8	3,2
3-MCPDE en aceite refinado, ppm	2,95	2,5	2,0	2,2	2,0	2,5	2,3
GE en aceite refinado, ppm	8,5	4,5	3,2	3,5	3,0	2,5	2,2
Presión de vacío en las bandejas de desodorización mbarg	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

Cuando la temperatura se reduce para la segunda etapa, el GE en el aceite refinado también lo hace en consecuencia. Sin embargo, el color se sale de las especificaciones a más de 3R. Entonces, se demuestra que la desodorización por temperatura doble funciona, pero que es necesario aumentar el tiempo de retención para compensar el efecto del blanqueo con menor calor causado por la menor temperatura.

Igualmente, para mejorar aún más la eliminación de GE, es necesario reducir el vacío de operación a menos de 2,5 mbarg en las bandejas de desodorización. Esto porque, en la zona de alta temperatura, la competencia entre la eliminación de GE en el vacío y la formación de GE durante la desodorización es constante.

Proceso de postratamiento para la eliminación de 3-MCPDE y GE

Se refiere al tratamiento del aceite después de su etapa de refinación para eliminar los contaminantes del proceso o para pulir o mejorar la calidad del aceite. Hasta el momento, la industria no ha encon-

trado un método efectivo para suprimir el 3-MCPDE después de su formación porque no es volátil. Es sabido que puede ser destruido con el contacto con un cáustico fuerte, por ejemplo, durante la interesterificación química (CIE). Sin embargo, es posible que el proceso CIE cambie las propiedades de fusión de las grasas, lo que hace que su aplicación sea muy limitada.

Respecto a la eliminación de GE, este se puede convertir con facilidad en monoacilglicéridos (MAG) con tierra de blanqueo activada y, posteriormente, ser removido en el desodorizante. No obstante, debemos asegurarnos de que la etapa de desodorización en la planta de postratamiento se realice a una temperatura <230 °C para evitar formar nuevos GE en el aceite. En resumen, el postratamiento es apropiado para un requisito bajo de color, en el que la primera refinación se hace con el proceso estándar utilizando una alta temperatura, dejando la eliminación del GE para la etapa del postratamiento. El GE final, después del postratamiento, puede ser <0,5 ppm, dependiendo de la temperatura de desodorización.

Referencias bibliográficas

- MacMahon, S. (2015). *Processing Contaminants in Edible Oils* (1st Edition). Academic Press & AOCS Press.
- Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Razak, R. A., & Nesaretnam, K. (2011). Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists Society*, *88*,1839-1844.
- World Intellectual Property Organization. (2011). Glycidyl Ester Reduction in Oil. International Publication WO2011/069028 A1.
- Zulkanain, M., Lai, O. M., Tan, S. C., Latip, R. A., & Tan, C. P. (2013). Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) ester formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *61*(13), 3341-3349.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2016). Risk for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*. doi:10.2903/j.efsa.2016.4426.
- Chlorine vs Chloride. A&L Canada Laboratories, Inc. Recovered from: http://www.alcanada.com/index_htm_files/Chlorine%20vs%20Chloride.pdf