

Propiedades de los aceites de palma alto oleicos derivados por cristalización fraccional

Properties of High-Oleic Palm Oils Derived by Fractional Crystallization

AUTORES

M. R. Ramli

Unidad de Desarrollo de Calidad e Investigación, División de Desarrollo de Producto y de Asesoría de Servicios
E-mail: roddy@mpob.gov.my

W. L. Siew

Unidad de Desarrollo de Calidad e Investigación, División de Desarrollo de Producto y de Asesoría de Servicios

K. Y. Cheah

Unidad de Fresado y Procesado, División de Ingeniería y Procesado, Comisión Malaya Nr. 6 de Aceite de Palma, Instituto Persiaran, Banda Baru Bangi, 43000 Kajang, Selangor, Malasia.

Palabras CLAVE

Cristalización, Cristalizador, Fraccionamiento, Aceite de palma alto oleico, Fracciones de oleína y Estearina.

Crystallization, Crystallizer, Fractionation, High-oleic palm oil, Olein and Stearin fractions.

Recibido: 16 septiembre 2008
Aprobado: 28 enero 2009
Tomado y traducido de:
Journal of Food Science—Vol. 73, N° 3, pp. 140-145. 2008.

Resumen

Aceite de palma alto oleico (Hopo, por su sigla en inglés) con un contenido de ácido oleico de 59% y un índice de yodo (IY) de 78,2 fue cristalizado en un cristalizador De Smet 200-kg con un programa de enfriamiento predeterminado y agitación apropiada. Luego, la lechada fue obtenida por fraccionamiento en seco a 4°, 8°, 10°, 12° and 15° C. El aceite y los productos del fraccionamiento fueron sometidos a análisis físicos y químicos, que incluyeron composición de ácidos grasos, composición de triacilglicerol y diacilglicerol, contenido de grasa sólida, punto de nube, punto de deslizamiento y prueba de estabilidad en frío. El fraccionamiento a 15° C dio como resultado el rendimiento más alto de oleína pero con un contenido mínimo de ácido oleico. Debido a la insaturación aumentada del aceite, el fraccionamiento a una temperatura de cristalización más baja mostró un efecto considerable en la composición de los ácidos grasos así como en la composición de triacilglicerol y diacilglicerol de las fracciones líquidas en comparación con las temperaturas más altas de cristalización. La oleína y la estearina obtenidas por fraccionamiento a 4° C tuvieron la mejor estabilidad en frío a 0° C y un perfil de fusión más definido, respectivamente.

Summary

High-oleic palm oil (Hopo) with an oleic acid content of 59% and an iodine value (IV) of 78,2 was crystallized in a 200-kg De Smet crystallizer with a predetermined cooling program and appropriate agitation. The slurry was then fractionated by means of dry fractionation at 4, 8, 10, 12, and 15° C. The oil and the fractionated products were subjected to physical and chemical analyses, including fatty acid composition, triacylglycerol and diacylglycerol composition, solid fat content, cloud point, slip melting



point, and cold stability test. Fractionation at 15° C resulted in the highest olein yield but with minimal oleic acid content. Due to the enhanced unsaturation of the oil, fractionation at relatively lower crystallization temperature showed a considerable effect on fatty acid composition as well as triacylglycerol and diacylglycerol composition of liquid fractions compared to higher crystallization temperature. The olein and stearin fractionated at 4° C had the best cold stability at 0° C and sharper melting profile, respectively.



Introducción

La hidrogenación, la interesterificación, la mezcla y el fraccionamiento de aceites y grasas son métodos de modificación usados frecuentemente para lograr un producto a base de grasa con la calidad del producto meta o un mejoramiento del proceso. Durante estas modificaciones, las propiedades físicas y químicas de los aceites y grasas iniciales pueden variar (Zaliha y otros, 2005). Entre todos, el fraccionamiento es uno de los métodos más comúnmente aplicados especialmente para la modificación del aceite de palma. Es un proceso totalmente reversible que se lleva a cabo en dos etapas. Involucra la cristalización seguida por la separación o filtración (Timms, 2005). El grado de fraccionamiento puede ser controlado de acuerdo con las aplicaciones de los productos finales. En el aceite de palma, la fracción líquida obtenida del proceso de fraccionamiento se utiliza como un medio para freír, mientras que la fracción sólida es un componente con un contenido más alto de grasa sólida y es idónea para las formulaciones de margarinas y manteca vegetal.

Cada vez son más las aplicaciones de los aceites alto oleicos, ya que brindan una mayor estabilidad requerida en los productos alimenticios. Las investigaciones han demostrado que la estabilidad oxidativa del aceite de canola alto oleico es el doble de la del aceite de canola regular (Corbett, 2007). Además de estabilizar el aceite para freír, los aceites altos oleicos también se utilizan en la preparación de refrigerios de papas fritas para realzar la sensación en la boca y el buen sabor. Además de las aplicaciones en los alimentos, los aceites alto oleicos también pueden usarse para aplicaciones en productos no alimenticios. El ácido oleico es uno de los oleoquímicos más importantes y versátiles derivados de los aceites y grasas (Bhat, 1989). El aceite de palma está entre las fuentes vegetales de este ácido graso monoinsaturado. Los

aceites alto oleicos a partir de vegetales pueden ser procesados aún más a través de la transesterificación para fabricar productos tales como el poliuretano. Otras aplicaciones de los aceites alto oleicos para productos no alimenticios incluyen las formulaciones de cosméticos y el uso como lubricantes a partir de vegetales.

El objetivo de este estudio fue examinar las propiedades físico-químicas de los aceites de palma alto oleicos y sus productos del fraccionamiento en un experimento en una planta piloto. Un mejor entendimiento de estos productos nos da información temprana sobre las aplicaciones idóneas. Adicionalmente los datos en una escala de producción en una planta piloto son muy útiles durante el aumento progresivo comercial. Comparado con experimentos de laboratorio, las escalas piloto brindan la información más realista que se requiere para la comercialización.

Materiales y Métodos

Materiales

El aceite de palma alto oleico (Hopo) fue producido en la Planta Piloto Alto Oleico (*High-Oleic Pilot Plan*), Oficina Central de la Junta Malaya de Cultivadores de Palma de Aceite (MPOB, por su sigla en inglés), Selangor, Malasia. La producción de aceite de palma mejorado en oleico, en la planta piloto, se realizó dentro de la propia empresa, tal como ha sido descrito exhaustivamente en otra parte (Muhamad Roddy y otros, 2007). Todos los químicos utilizados fueron de grado analítico.

Cristalización fraccional

Un cristizador De Smet de 200-kg de doble cubierta fue alimentado con Hopo refinado (120 kg) con ácidos grasos libres (AGL) de 0,05%. Primero se calentó y se



agitó a 70° C durante dos horas para eliminar cualquier núcleo presente en el aceite. Luego el aceite fue enfriado gradualmente de acuerdo con un programa de enfriamiento predeterminado. La agitación se efectuó entre 10 y 20 rpm. El programa de enfriamiento y la velocidad de agitación fueron controladas con un Controlador Programable Wizcon (De Smet, Bruselas, Bélgica). La temperatura de cristalización se fijó en 15°, 12°, 10°, 8° y 4° C.

Luego la lechada fue sometida a separación física mediante el fraccionamiento en seco. Para la filtración se utilizó un filtro prensa Yabuta (Hyogo, Japón), el cual consta de placas de filtro de membrana y placas de filtro de cámara. Previo a la filtración, el filtro prensa fue enfriado a una temperatura casi similar a la de la lechada para evitar la formación de cristales y un daño mínimo de los cristales durante la filtración. La filtración se llevó a cabo con la ayuda de una bomba volumétrica. Primero la lechada fue alimentada al filtro prensa a razón de una presión mínima de 0,5 bar/min. El tiempo de llenado fue de 10 minutos con una presión máxima de 2,5 bars. Después de alcanzar la presión máxima, se reanudó el exprimido de la torta de estearina dentro de la cámara. El exprimido se realizó mediante el bombeo de agua fría en las placas de filtro de membrana. Durante el exprimido, se aplicó presión a las membranas, comprimiendo la torta de estearina y expulsando más fracción líquida. La torta de estearina se exprimió a razón de 0,5 bar/min durante los primeros 10 min. y de 1 bar/min. durante los últimos 10 min. La máxima presión que se aplicó fue 15 bars. Después que se completó el exprimido de la torta, el filtro prensa fue abierto y la torta de estearina fue recogida en una tolva ubicada debajo del filtro. Las fracciones de oleína y de estearina fueron pesadas y analizadas. La lechada, a temperaturas de enfriamiento secuenciales durante el proceso de cristalización, fue analizada para determinar el contenido de grasa sólida (% CGS)

Composición de ácidos grasos (CAG)

Se prepararon ésteres metílicos de ácidos grasos (Fame, por su sigla en inglés) mediante un método rápido (Métodos de Prueba MPOB, 2005). El aceite fue transesterificado con metóxido de sodio 0,5 M. Se añadió n-Hexano (0,95 mL) a la muestra de aceite en un vial de vidrio de 2-mL, utilizando una pipeta graduada.

La mezcla se agitó vigorosamente con un mezclador vortex para disolver el aceite. Luego se añadió metóxido de sodio (0,05 mL) utilizando una pipeta. El vial se agitó bien con un mezclador vortex durante cinco segundos. Después de cinco minutos, la capa superficial transparente de ésteres metílicos fue retirada con una pipeta para análisis por cromatografía gaseosa (CG).

La cuantificación de las áreas pico se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP5890 II (Palo Alto, California, EE. UU.) equipado con un detector de ionización de llama y una columna capilar de sílice fundida (60 m. × 0,25 mm. d.i., película de 0,25 μm; J&W Scientific, Folsom, California, EE. UU.). La temperatura de la columna se fijó en 130° C, se aumentó a 190° C, a razón de 6° C/min y mantenida durante 80 minutos. La velocidad de flujo del helio se fijó en 0,8mL/min. Las temperaturas del inyector (con relación de división de flujo 100:1) y del detector se fijaron ambas en 240° C. Las condiciones del análisis se basaron en el Método de Prueba MPOB y también correspondieron a las descritas por otros (Siew y Ng, 1996; Siew, 2001). Se utilizó una corrección basada en RM-6 Fame Standard (Supelco Inc., Bellefonte, Pa., EE. UU.) para calcular el porcentaje de peso de la masa total. El índice de yodo (IY) fue calculado de la composición de los ésteres metílicos insaturados.

Composición de triacilgliceroles (TAG) y diacilgliceroles (DAG)

La determinación de los triacilgliceroles individuales (TAG) mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (Hplc, por su sigla en inglés) fue realizada de acuerdo con el Método Estándar 2.325 Iupac (1992). El montaje de la Hplc utilizado consistió en bombas Gilson 303 y 302, un refractómetro diferencial Waters 410 y un integrador Hewlett Packard 3396A. Las dos columnas utilizadas fueron de 25 cm de longitud, 4 mm d.i. y 5 μm Lichrosphere RP18 (Merck, Darmstadt, Alemania). Las columnas se mantuvieron en un horno a 30° C. La fase móvil fue acetona: acetonitrilo (75:25, v/v) a una velocidad de flujo de 1,0 mL/min. La inyección se logró a través de una válvula Rheodyne equipada con un aro de 20-μL. Las muestras fueron inyectadas como soluciones al 10% (w/v) en acetona tibia. La identificación de los TAG se hizo por comparación con los de estándares disponibles, adquiridos a Sigma Chemical Co., San Luis, Missouri, EE. UU.

Contenido de grasa sólida (%CGS) mediante resonancia magnética nuclear (RMN)

Productos del fraccionamiento. Las muestras fueron fundidas y llenadas en los tubos de ensayo (10 mm d.e. × 75 mm de longitud) hasta una altura de 3 cm. Luego fueron templadas a 70° C durante 30 minutos, enfriadas a 0° C durante 90 minutos y mantenidas a las temperaturas deseadas en baños controlados con termostato pre-equilibrados durante 30 minutos antes de la medición. Las temperaturas de medición fueron 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, and 55° C. Se utilizó un instrumento Bruker Minispec PC 120 de RMN de pulsos. Para las mediciones se empleó el método directo.

Lechada. El contenido de grasa sólida de la lechada fue medido en cada secuencia de las temperaturas de cristalización antes del fraccionamiento en seco. Las muestras fueron llenadas en los tubos de muestra y medidas directamente.

Punto de deslizamiento (SMP, por su sigla en inglés)

El punto de deslizamiento (SMP) fue determinado mediante el Método Oficial Aocs Cc 3-25 (1998). Seis tubos capilares fueron llenados, cada uno, con una columna de grasa de 10-mm de alto. Para enfriar la columna de grasa, los extremos de los tubos conteniendo la muestra se sostuvieron y se hicieron rodar presionados contra un pedazo de hielo hasta que la grasa se solidificó. Los tubos fueron colocados en un tubo de ensayo y mantenidos en un vaso de precipitado con agua equilibrada a $10 \pm 1^\circ$ C en un baño María controlado por termostato. El vaso de precipitado fue transferido al baño María y mantenido durante 16 h a $10 \pm 1^\circ$ C. Luego, los tubos capilares fueron retirados del tubo de ensayo y sujetados a un termómetro con una banda de caucho de manera que los extremos inferiores de los tubos estuvieran nivelados con la parte inferior del bulbo de mercurio del termómetro. Posteriormente, el termómetro fue suspendido en un vaso de precipitado con 400 mL de agua hervida destilada de tal manera que el extremo inferior del termómetro quedara inmerso en el agua a una profundidad de 30 mm. La temperatura inicial del baño fue ajustada

a 8 a 10° C por debajo del punto de deslizamiento esperado de la muestra. El agua fue agitada con un agitador magnético y se aplicó calor para aumentar la temperatura a razón de 1° C/min., disminuyendo a 0,5° C/min. a medida que se alcanzaba el punto de deslizamiento. Se continuó aplicando calor hasta que la columna de grasa se elevó. La temperatura a la cual la columna de grasa se elevó fue registrada como el punto de deslizamiento.

Prueba de Punto de Nube (PN)

La muestra de aceite (45 g.) fue filtrada, calentada a 130° C durante cinco minutos y vertida en una botella de muestra. La botella y la muestra fueron enfriadas en un baño María y agitadas continuamente para obtener una temperatura uniforme. Cuando la muestra alcanzó una temperatura alrededor de 10° C por encima del PN, fue agitada rápidamente con movimiento circular para prevenir el superenfriamiento y la solidificación de cristales de grasa en los lados o en el fondo de la botella. La botella de ensayo fue mantenida en una posición tal que el nivel superior de la muestra en la botella quedara a nivel con el agua en el baño. La botella fue retirada del baño y la muestra fue inspeccionada regularmente para verificar el enturbiamiento. La temperatura a la cual esa porción del termómetro inmerso en el aceite ya no era visible al observarse horizontalmente a través de la botella y la muestra, fue reportada como el PN, como se describe en el Método Oficial Aocs Cc 6-25 (1998).

Prueba de frío

La prueba de frío fue realizada de acuerdo con el Método Oficial Aocs Cc 11-53 (1998). La muestra (120 mL) fue filtrada y calentada a 80° C. Luego, la muestra fue llenada en una botella de muestra, herméticamente cerrada, y dejada a temperatura ambiente (25° C) durante una hora. La botella conteniendo la muestra fue sumergida en un baño María (0° C) con el nivel del agua justo debajo del nivel de la tapa de la botella. Después de 5,5 h, la botella fue retirada del baño y los cristales de grasa o el enturbiamiento fue analizado cuidadosamente. Se tuvo en cuenta que la muestra pasaba la prueba de estabilidad en frío si ésta permanecía transparente, límpida y brillante.



Resultados y discusión

Rendimiento del producto y contenido de grasa sólida de la lechada

En general, los rendimientos de oleína disminuyeron cuando la temperatura de cristalización disminuyó. A medida que la temperatura fue reducida, se formaron más cristales lo que dio como resultado un mayor contenido sólido en la lechada. La Figura 1 muestra los rendimientos de oleína y de estearina obtenidas por fraccionamiento en seco. El rendimiento de aceite líquido disminuyó a medida que la temperatura de cristalización disminuyó, pero el contenido oleico aumentó. Por el contrario, el rendimiento de estearina aumentó. Esto concuerda con el perfil de grasa sólida de la lechada. A la temperatura más alta de cristalización, se forma menos materia cristalina ya que algunos de los TAG de punto de fusión medio y bajo aún no se han cristalizado. La formación de cristales fue extensiva a 4° C ya que todos los TAG de punto de fusión bajo, medio y alto empezaron a cristalizarse. Por lo tanto, se registró un aumento significativo en el contenido sólido de la lechada a 4° C, como lo indica la pendiente empinada del CGS de la lechada, como se muestra en la Figura 1.

Composición de ácidos grasos (CAG)

El aceite de palma contiene 44,0% y 39,2% de ácido palmítico y oleico, respectivamente (Tan y Flingoh,

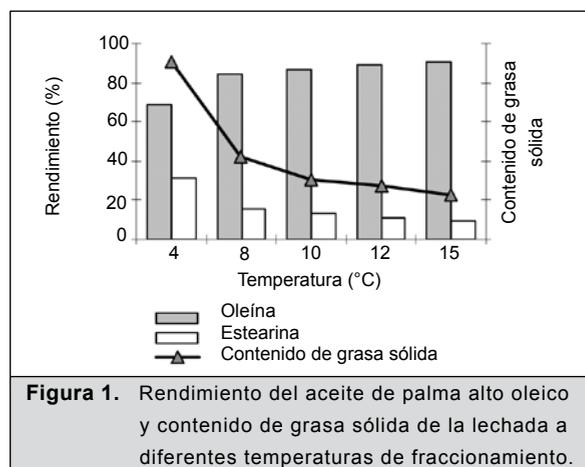


Figura 1. Rendimiento del aceite de palma alto oleico y contenido de grasa sólida de la lechada a diferentes temperaturas de fraccionamiento.

1981a). El fraccionamiento de aceite de palma redujo el ácido palmítico (39,8%) pero aumentó el oleico (42,5%) en la fracción de oleína (Tan y Flingoh, 1981b). La CAG del Hopo y sus productos del fraccionamiento están tabulados en la Tabla 1. Comparado con la oleína de palma normal, el Hopo contiene 16,5% más de ácido oleico pero 22,3% menos de palmítico. La principal diferencia entre el Hopo y las oleínas obtenidas por fraccionamiento es un menor contenido de ácido palmítico y esteárico pero mayor contenido de ácido oleico en esta última. A medida que la temperatura de cristalización disminuyó, el contenido de ácido oleico en la fracción de oleína aumentó. Las fracciones líquidas tuvieron un rango de 60,1% a 63,1% de ácido oleico en comparación

Tabla 1. Índice de Yodo (IY) y composición de ácidos grasos de Hopo y sus productos del fraccionamiento

Ácidos grasos (%) ^a										
Muestra	IY	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Hopo	78,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	17,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0	6,7 ± 0,4	59,0 ± 0,4	15,5 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
OI (1° C) ^b	80,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	16,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0	6,2 ± 0,3	60,1 ± 0,5	16,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1
OI (12° C)	79,9 ± 0,6	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	16,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0	5,8 ± 0,0	60,8 ± 0,5	15,7 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,0
OI (10° C)	81,4 ± 0,7	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	15,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1	5,3 ± 0,4	61,3 ± 0,4	16,4 ± 0,2	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,1
OI (8° C)	81,7 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	15,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	5,1 ± 0,4	62,0 ± 0,4	16,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
OI (4° C)	83,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	14,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0	4,9 ± 0,1	63,1 ± 0,1	16,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Hopo	78,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0	17,5 ± 0,1	0,1 ± 0,0	6,7 ± 0,4	59,0 ± 0,4	15,5 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
St (15° C) ^c	57,2 ± 0,4	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	30,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1	13,0 ± 0,3	44,3 ± 0,6	10,8 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,6 ± 0,1
St (12° C)	58,0 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	29,9 ± 0,4	0,0 ± 0,0	12,7 ± 0,0	44,9 ± 0,4	11,1 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,5 ± 0,1
St (10° C)	56,9 ± 0,9	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	30,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0	12,8 ± 0,1	45,1 ± 0,3	10,4 ± 0,7	0,1 ± 0,1	0,6 ± 0,1
St (8° C)	57,2 ± 0,5	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	30,2 ± 0,4	0,0 ± 0,0	12,8 ± 0,8	44,8 ± 0,1	10,6 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,7 ± 0,1
St (4° C)	62,2 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,1	28,3 ± 0,3	0,0 ± 0,0	10,2 ± 0,6	48,4 ± 0,5	11,9 ± 0,4	0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,2

^a Medias de 2 determinantes ± desviación estándar.

^b OI (15° C), OI (12° C), OI (10° C), OI (8° C) y OI (4° C): oleína obtenida por fraccionamiento a 15°, 12°, 10°, 8° y 4° C.

^c St (15° C), St (12° C), St (10° C), St (8° C) y St (4° C): estearina obtenida por fraccionamiento a 15°, 12°, 10°, 8° y 4° C.

con solamente 59,0% en el Hopo. El aumento del contenido de ácido oleico estuvo acompañado por una reducción de ácido palmítico y esteárico. Las demás CAG mostraron cambios insignificantes. Por el contrario, la principal diferencia entre el Hopo y las estearinas obtenidas por fraccionamiento es un menor contenido de ácido oleico (44,3% a 48,4%) y linoleico (10,8% a 11,9%) pero mayor contenido de ácido palmítico (28,3% a 30,4%) y esteárico (10,2% a 13,0%) en la esta última. El IY de las oleínas fue mayor en comparación con el Hopo. El IY de las oleínas aumentó cuando la temperatura de cristalización disminuyó. Debido a que el Hopo contiene más ácidos grasos insaturados, el efecto de la cristalización en las fracciones líquidas fue irrelevante, especialmente a temperaturas altas. Los cambios más precisos en la CAG fueron observados en la temperatura de cristalización más baja (4° C).

El incremento en el ácido oleico en las fracciones de oleína con una disminución en la temperatura fue debido a la separación efectiva de los ácidos grasos saturados (ácidos palmítico y esteárico) y a los TAG de punto de fusión más alto durante la filtración. A temperaturas más bajas, se cristalizaron más ácidos grasos saturados y TAG de punto de fusión más alto y se concentraron en las fracciones de estearina, dejando más insaturación en las fracciones de oleína. A medida que la temperatura disminuyó, los TAG de punto de fusión más bajo (tales como los POO) comenzaron a cristalizarse también. Estos TAG estaban compuestos principalmente de ácidos insaturados con un contenido menor de ácidos grasos saturados

en la molécula del TAG. Estos TAG fueron enriquecidos con ácido oleico concentrado en las fracciones de estearina a temperaturas más bajas. Por tanto, el contenido de ácido oleico fue más alto en las fracciones de estearina a temperaturas más bajas debido a la cristalización de los TAG de punto de fusión más bajo que fueron mejorados con ácido oleico.

La Tabla 2 muestra la CAG de algunos aceites alto oleicos. La oleína obtenida por fraccionamiento a 4° C tuvo un IY idéntico y un contenido de ácido oleico casi similar al aceite de oliva. La optimización del proceso aumentaría el contenido de ácido oleico del aceite y tendría un contenido de ácido oleico alcanzable y comparable a los aceites de cártamo alto oleico, de maíz alto oleico, y de girasol alto oleico. Además, el Hopo contiene menor contenido de ácidos grasos poliinsaturados, especialmente ácido linoleico, cuando se compara con otros aceites. Se espera que el Hopo, con su gran cantidad de ácidos grasos saturados principalmente palmítico, tenga mejor estabilidad oxidativa en comparación con otros aceites alto oleicos.

Composición de triacilgliceroles (TAG) y diacilgliceroles (DAG)

Los TAG más abundantes encontrados en el Hopo fueron POO, OOO y OLO con contenidos de 22,0%, 19,4% y 16,0%, respectivamente. La Tabla 3 muestra los TAG y DAG de Hopo y sus productos del fraccionamiento. Aunque hubo un claro incremento de ácido oleico en la fracción de oleína, especialmente a temperatura de cristalización más baja, se encon-

Tabla 2. Índice de yodo (IY) y composición de ácidos grasos de aceite de girasol alto oleico (Hoso) (Guinda y otros, 2003); aceite de girasol alto oleico, alto palmítico (Hohpso) (Guinda y otros, 2003); aceite de soya alto oleico (Hosbo) (Warner y Gupta, 2005); aceite de canola alto oleico (Hocno) (Przybylski y otros, 2005); aceite de cártamo alto oleico (Hosfo) (Smith, 2005); aceite de maíz alto oleico (Hoco) (Koriyama y otros, 2002); y aceite de oliva (Harwood y Yaqoob, 2002).

Ácidos grasos (%)								
Muestra	IV	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0
Hoso	86,1	4,7	3,8	80,2	9,5	0,3	0,4	1,1
Hohpso	60,8	27,8	1,8	57,7	2,3	0,1	0,3	1,4
Hosbo	80,6	7,3	3,4	85,1	1,3	2,0	0,4	0,4
Hocno	90,7	3,4	2,5	77,8	9,8	2,6	0,9	0,5
Hosfo	92,0	4,5	1,5	77,0	15,0	-	-	-
Hoco	85,0	0,7	4,0	80,8	9,5	1,6 ^a	-	-
Aceite de oliva	83,4	12,0	2,0	72,0	11,0	1,0	-	-

^a C20:1 + C18:3.



tró que el incremento de POO, OOO y OLO no fue muy relevante. A la temperatura de cristalización más baja, POO, OOO y OLO aumentaron solamente 1,1%, 2,8% y 2,2%, respectivamente, en la fracción de oleína. Los demás TAG permanecieron casi sin cambios. El perfil de TAG de la fase estearina fue más interesante. POO, OOO y OLO mostraron una reducción importante, mientras que POP y POS experimentaron incrementos considerables. Puede concluirse que POO, OOO y OLO están entre los TAG punto de fusión bajo, mientras que POP and POS son los TAG de punto de fusión alto de Hopo.

Si los comparamos, el aceite de palma normal está dominado por 30,9%, 21,5% y 10,1% de POP, POO y PLP, respectivamente (Siew, 2005). El fraccionamiento único del aceite de palma produjo oleína de palma con un IY de 56, que contenía 30,3% POP, 23,7% POO y 10,0% PLP (Mee, 2004). Pudo observarse que el fraccionamiento único o el fraccionamiento a una temperatura relativamente alta no afectó la composición de los TAG dominantes en la fracción de oleína.

Hopo contiene una pequeña cantidad de DAG. La cristalización de Hopo segrega al azar los DAG hacia las fracciones de oleína y estearina. El hallazgo es consecuente con lo informado por Siew y Ng (1995), quienes observaron que el fraccionamiento en seco del aceite de palma segrega los DAG al azar. Se observó que los DAG fueron segregados más en la fase oleína en comparación con la fracción estearina. La segregación también fue independiente de la temperatura. Siew y Ng (1997) afirmaron que durante el fraccionamiento de aceite de palma, los DAG eran distribuidos preferentemente en la fase oleína. Las fracciones sólidas tuvieron un contenido constante de DAG en el rango de 0,6% a 0,7%.

En la Tabla 4 está tabulada la composición de los principales TAG en oleína de palma de alto contenido oleico (Hopoo) obtenidos por fraccionamiento a 4° C, aceite de oliva, aceite de girasol alto oleico (Hoso) y el aceite de canola

Tabla 3. Contenidos de TAG y DAG de Hopo y sus productos fraccionados

TAG content (%) ^a		Total DAG	OLLb	PLL	OLO	PLO	PLP	OOO	POO	POP	PPP	SOO	POS	PPS	SOS
Sample															
Hopo		0.9 ± 0.0	4.9 ± 0.0	2.3 ± 0.1	16.0 ± 0.1	11.5 ± 0.0	2.3 ± 0.1	19.4 ± 0.1	22.0 ± 0.0	6.9 ± 0.1	0.5 ± 0.0	7.2 ± 0.1	4.4 ± 0.0	0.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1
OI (15° C)		1.0 ± 0.0	5.1 ± 0.1	2.4 ± 0.0	16.8 ± 0.1	11.9 ± 0.0	1.8 ± 0.5	20.1 ± 0.1	22.7 ± 0.1	6.2 ± 0.1	0.0 ± 0.0	7.2 ± 0.2	3.7 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.8 ± 0.0
OI (12° C)		1.0 ± 0.0	5.2 ± 0.1	2.5 ± 0.0	16.8 ± 0.1	12.0 ± 0.0	2.1 ± 0.0	20.4 ± 0.1	22.8 ± 0.1	5.8 ± 0.1	0.0 ± 0.0	7.3 ± 0.2	3.4 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.8 ± 0.0
OI (10° C)		1.1 ± 0.1	5.2 ± 0.0	2.4 ± 0.0	16.9 ± 0.0	12.1 ± 0.0	2.1 ± 0.0	20.5 ± 0.1	22.9 ± 0.0	5.6 ± 0.1	0.0 ± 0.0	7.4 ± 0.1	3.2 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.7 ± 0.0
OI (8° C)		1.5 ± 0.1	5.4 ± 0.1	2.5 ± 0.1	17.0 ± 0.1	12.2 ± 0.0	2.1 ± 0.0	20.7 ± 0.1	23.0 ± 0.1	5.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	7.3 ± 0.1	2.6 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.5 ± 0.0
OI (4° C)		1.2 ± 0.0	5.6 ± 0.0	2.6 ± 0.2	18.2 ± 0.0	12.6 ± 0.0	1.6 ± 0.0	22.2 ± 0.0	23.1 ± 0.0	3.5 ± 0.1	0.0 ± 0.0	7.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.3 ± 0.0
TAG content (%)		Total DAG	OLLb	PLL	OLO	PLO	PLP	OOO	POO	POP	PPP	SOO	POS	PPS	SOS
Hopo		0.9 ± 0.0	4.9 ± 0.0	2.3 ± 0.1	16.0 ± 0.1	11.5 ± 0.0	2.3 ± 0.1	19.4 ± 0.1	22.0 ± 0.0	6.9 ± 0.1	0.5 ± 0.0	7.2 ± 0.1	4.4 ± 0.0	0.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1
SI (15° C)		0.7 ± 0.1	3.0 ± 0.2	1.2 ± 0.3	9.9 ± 0.0	8.0 ± 0.0	3.5 ± 0.1	12.4 ± 0.1	15.8 ± 0.1	14.5 ± 0.0	4.6 ± 0.0	5.6 ± 0.0	11.8 ± 0.1	5.5 ± 0.2	3.4 ± 0.2
SI (12° C)		0.6 ± 0.1	3.0 ± 0.0	1.5 ± 0.2	9.9 ± 0.1	7.8 ± 0.1	3.5 ± 0.1	12.2 ± 0.1	16.0 ± 0.1	15.3 ± 0.1	3.8 ± 0.1	5.6 ± 0.0	12.5 ± 0.1	4.6 ± 0.0	3.6 ± 0.1
SI (10° C)		0.7 ± 0.1	3.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1	9.7 ± 0.1	7.8 ± 0.0	3.7 ± 0.1	11.8 ± 0.1	15.9 ± 0.1	16.0 ± 0.0	3.5 ± 0.0	5.4 ± 0.1	12.9 ± 0.1	4.4 ± 0.0	3.8 ± 0.0
SI (8° C)		0.6 ± 0.0	2.6 ± 0.0	1.4 ± 0.1	9.2 ± 0.1	7.8 ± 0.0	4.0 ± 0.0	11.4 ± 0.0	16.2 ± 0.0	17.1 ± 0.0	2.9 ± 0.0	5.6 ± 0.0	13.5 ± 0.0	3.7 ± 0.1	3.9 ± 0.0
SI (4° C)		0.6 ± 0.0	2.6 ± 0.1	1.5 ± 0.0	9.5 ± 0.1	8.5 ± 0.0	4.3 ± 0.1	11.8 ± 0.1	18.6 ± 0.1	16.5 ± 0.2	1.8 ± 0.2	6.8 ± 0.1	11.9 ± 0.1	2.1 ± 0.0	3.3 ± 0.1

^a Medias de 2 determinantes ± desviación estándar.

^b P = ácido palmítico; S = ácido estearico; O = ácido oleico; L = ácido linoleico.

^c Para abreviaturas, favor referirse a la Tabla 1.

Tabla 4. Contenidos en los principales TAG (%) particularmente: POO, OOO y OLL, de oleína de palma de alto contenido oleico (Hopoo), aceite de oliva (Grompone, 2005), aceite de girasol alto oleico (Hoso) (Grompone, 2005) y aceite de canola alto oleico (Hocno) (Przybylski y otros, 2005).

Principales TAG (%)	Hopoo ^a	Aceite de oliva	Hoso	Hocno
POOb	23,1	30,5	12,1	7,7
OOO	22,2	49,9	65,1	49,5
OLL	5,6	0,3	3,1	1,1

^a Hopoo obtenido por fraccionamiento a 4° C.

^b Para abreviaturas, favor referirse a la Tabla 3.

alto oleico (Hocno). Hoso contiene el nivel más alto de OOO seguido por el aceite de oliva y Hocno. El contenido de POO en Hopoo y aceite de oliva es casi similar en comparación con los otros dos aceites. Con respecto a la proporción de OLL, Hopoo contiene la cantidad más alta, seguido por HSO.

Punto de deslizamiento, punto de nube y prueba de frío

La Tabla 5 muestra los resultados analíticos para el punto de nube y la prueba de frío para las fracciones líquidas y el punto de deslizamiento (SMP) para las fracciones sólidas. A 0° C, el Hopo fue estable por menos de 30 minutos, debido a la presencia de TAG de PPP así como de otros TAG de punto de fusión alto, tales como POP y POS. Después del fraccionamiento, la estabilidad en frío de las oleínas se mejoró notoriamente. Sin embargo, entre todas las oleínas obtenidas por fraccionamiento, solamente Ol (4° C) pasó la prueba de frío. Esto es debido al menor contenido de TAG de punto de fusión alto, principal-

mente POP y POS, con valores de sólo 3,5% y 1,8%, respectivamente (Tabla 3). De la misma manera, el punto de nube de las oleínas mejoró.

El SMP de las fracciones de estearina disminuyó proporcionalmente con la temperatura de cristalización. Como se expuso previamente, la estearina obtenida por fraccionamiento a una temperatura más alta consta principalmente de TAG de punto de fusión alto con una menor cantidad de TAG de punto de fusión bajo. Por tanto, la estearina obtenida por fraccionamiento a 15° C, [St (15° C)], tuvo el SMP más alto. A medida que la temperatura de cristalización descendió, se cristalizaron más TAG, dando como resultado un punto de deslizamiento más bajo. Por consiguiente, el SMP de St (4° C) fue el más bajo (36,3° C).

Idris y otros (1990) informaron que las mantecas vegetales para panadería, por lo general, tienen un punto de fusión por encima de 38° C. Todas las fracciones de estearina, excepto a 4° C, tuvieron un SMP por encima de 38° C. Por consiguiente, estas estearinas son idóneas para aplicaciones en mantecas vegetales.

Tabla 5. Índice de yodo, punto de nube y punto de deslizamiento de Hopo y sus productos del fraccionamiento

Muestra	Prueba de frío (h)	Punto de nube (°C)	Punto de deslizamiento ^a (°C)
Hopo	<1	-	-
Ol (15°C) ^b	<1	-0,5 ± 0,1	-
Ol (12°C)	1	-1,1 ± 0,1	-
Ol (10°C)	2	-1,3 ± 0,1	-
Ol (8°C)	3	-2,0 ± 0,1	-
Ol (4°C)	>6	-2,9 ± 0,1	-
St (15°C)	-	-	42,9 ± 0,1
St (12°C)	-	-	42,0 ± 0,0
St (10°C)	-	-	40,9 ± 0,1
St (8°C)	-	-	40,4 ± 0,2
St (4°C)	-	-	36,3 ± 0,1

^a Medias de 2 determinantes ± desviación estándar.

^b Para abreviaturas, favor referirse a la Tabla 1.



Sin embargo, se encontró que St (4° C) tuvo el SMP más próximo a la margarina de barra comercial, que se informó tenía un punto de goteo en un rango de 32,3° a 35,0° C (deMan y otros, 1983).

Contenido de grasa sólida

La Figura 2 muestra el perfil de grasa sólida de Hopo y sus productos del fraccionamiento. Hopo presentó 44,3% de sólido a 0° C y se fundió completamente a 40° C. Las fracciones de oleína contienen menos materia sólida en comparación con el aceite antes del fraccionamiento. Las oleínas obtenidas por fraccionamiento a 15°, 12°, y 10° C muestran perfiles de grasa sólida idénticos, con un contenido de grasa sólida de 22% a 26% a 0° C y se fundieron completamente a temperaturas por debajo de 25° C. Las oleínas obtenidas por fraccionamiento a 8° y 4° C fueron aisladas a un contenido de grasa sólida menor con una trayectoria casi lineal. Por otra parte, las fracciones de estearina tuvieron un contenido de grasa sólida más alto con un perfil casi similar. Entre todas, la estearina obtenida por fraccionamiento a 4° C presentó una curva de fusión más empinada en comparación con las demás. La fusión bien definida de St (4° C) puede

ser debido a la presencia de un contenido grande de TAG de punto de fusión alto, principalmente POP así como otros TAG de punto de fusión bajo. Todas las fracciones de estearinas se fundieron completamente en el rango de temperatura de 45° a 50° C.

De acuerdo con Kristott (2003), el CGS a 35° C de las grasas comestibles usadas en los rellenos de confitería, así como en productos y coberturas de confitería, debe ser menor de 10% con el fin de que se fundan completamente en la boca sin dejar una capa cerosa en el paladar. El CGS de St (4° C) y St (8° C) fue 4,8% y 8,8%, respectivamente. Entonces, tanto St (4° C) como St (8° C) cumplen este requisito. St (10° C) tuvo un CGS ligeramente más alto a 35° C (10,8%). Bhattacharyya y otros (1987) encontraron que el *vanaspati* a base de palma tenía un SMP de 37° C, se fundía completamente a 41° C, y era sólido en textura a temperatura ambiente. Entre todas las estearinas obtenidas por fraccionamiento, St (4° C) fue la más próxima a este tipo de *vanaspati*.

Conclusiones

La cristalización seguida por el fraccionamiento del aceite de palma alto oleico produjo una variedad de productos del fraccionamiento que puede ser utilizados para diferentes aplicaciones. Las propiedades físicas y químicas de los productos del fraccionamiento difieren ampliamente y dependen de las temperaturas del fraccionamiento.

Como el aceite de palma alto oleico está enriquecido con insaturación, el fraccionamiento a una temperatura baja afecta considerablemente las propiedades de los productos del fraccionamiento en comparación con otras temperaturas, especialmente la fase líquida. Entre todas las oleínas obtenidas por fraccionamiento, solamente Ol (4° C) pasó la rigurosa prueba de estabilidad en frío. Por tanto, es idónea para ser usada como un medio para freír y como aceite para ensaladas en regiones templadas.

Por otra parte, St (4° C) tuvo el perfil de fusión más definido en comparación con las demás estearinas. Esta estearina es la más idónea para las formulaciones de margarinas, mantecas vegetales y *vanaspati* (una grasa vegetal hidrogenada utilizada como sustituto de mantequilla en India).

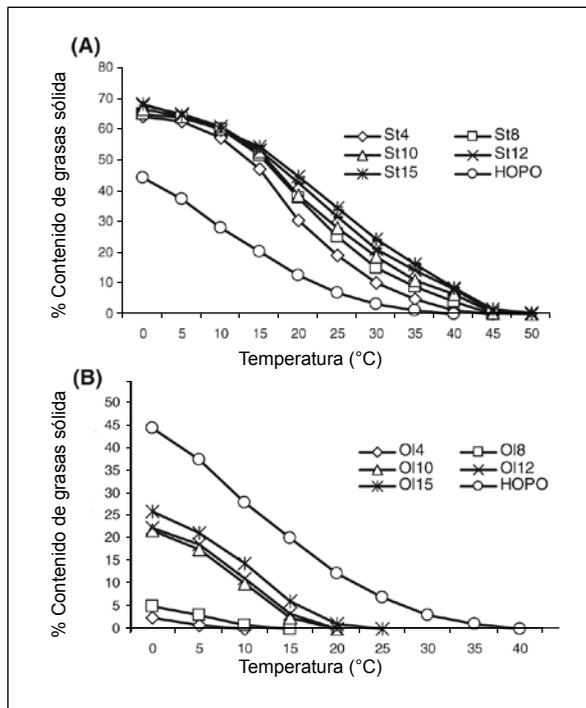


Figura 2. Contenido de grasa sólida de Hopo y sus productos del fraccionamiento, (A) fracciones líquidas, (B) fracciones sólidas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Director General de MPOB por su permiso para publicar este artículo. Así mismo expresan sus agradecimientos al personal de la Planta

Piloto Alto Oleico (*High-Oleic Pilot Plant*) y del Laboratorio de Innovación por su ayuda experta en la operación de la planta y los análisis de las muestras.



Referencias bibliográficas

- American Oil Chemists' Society (Aocs). 1998. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 5th ed. Champaign, Ill.: Aocs.
- Bhat, S. G. 1989. Oleic Acid—a Value-added Product from Palm Oil. In: Proceeding of the 1989 Porim Intl. Palm Oil Development Conference: Module 3—Chemistry, Technology and Marketing, Kuala Lumpur, Malaysia. P. 130–1.
- Bhattacharyya, D. K.; Majumdar, S.; Roy, S.; Basu, R. 1987. Margarines from Palm Oil and its Fractions. *Ol'eagineux* 42: 253–7.
- Corbett, P. 2007. Diversification of Canadian Oilseeds, part 1: Adding Value to Oil—research in the Area of High-oleic Oil. PBI Bulletin. Disponible en: <http://pbi-ibp.nrc-cnrc.gc.ca/en/bulletin/2002issue1/page3.htm>. Accessed Mar 8, 2007.
- deMan, J.M.; deMan, L.; Blackman, B. 1983. Melting Point Determination of Fat Products. *J Am Oil Chem Soc* 60: 195–200.
- Grompone, M. A. 2005. Sunflower Oil. In: Shahidi, F., editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th ed. Vol. 2. Edible Oil and Fat Products: Edible Oils. New York: John Wiley & Sons. 680 p.
- Guinda, A.; Dobarganes, M. C.; Ruiz-Méndez, M.V.; Mancha, M. 2003. Chemical and Physical Properties of a Sunflower oil with High Levels of Oleic and Palmitic Acids. *Eur J Lipid Sci Technol* 105: 130–7.
- Harwood, J.L.; Yaqoob, P. 2002. Nutritional and Health Aspects of Olive Oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 104: 685–97.
- Idris, N. A.; Embong, S.; Abdullah, A.; Choh, F.; Ha, C. 1990. Blends of Palm Oil Products and Anhydrous Milk Fat as Shortening. *Elaeis* 2:158–66.
- Intl. Union of Pure and Applied Chemistry (Iupac). 1992. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. 7th Revised and Enlarged Edition. Oxford, U.K.: Blackwell Scientific Publications.
- Koriyama, T.; Wongso, S.; Watanabe, K.; Abe, H. 2002. Acid Compositions of Oil Species Affect the 5 Basic Taste Perceptions. *J Food Sci* 67: 868–73.
- Kristott, J. 2003. New Trans-free Fats for the Replacement of Hydrogenated Fats in Confectionery Products. Technical Communication 14, Britannia Food Ingredients Ltd., www.britannia.com.
- Mee, T. Y. 2004. Chemical Interesterification of Refined, Bleached and Deodorised Palm Olein with Methyl Ester (MSc diss). Serdang, Selangor: Univ. Putra Malaysia. 169 p.
- Malaysian Palm Oil Board Test Methods (MPOB). 2005. A Compendium of Tests on Palm oil Products, Palm Kernel Products, Fatty Acids, Food-related Products and Others.
- Muhamad Roddy, R.; Siew, W. L.; Cheah, K. Y.; Elina, H. 2007. Pilot Plant Production of High-oleic Palm Oil, MPOB Viva Report N° 386/2007(2), MPOB, Bangi.
- Przybylski, R.; Mag, T.; Eskin, N. A. M.; McDonald, B. E. 2005. Canola Oil. In: Shahidi, F., editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. Vol. 2. Edible Oil and Fat Products: edible oils. New York: John Wiley & Sons. 64 p.
- Siew, W. L. 2001. Crystallization and Melting Behaviour of Palm Kernel Oil and Related Products by Differential Scanning Calorimetry. *Eur J Lipid Sci Technol* 103: 729 – 34.
- Siew, W. L. 2005. Chemical and Physical Characteristics of Palm and Palm Kernel Oils and Their Crystallization Behaviour. In: 25th Palm Oil Familiarization Programme, Kuala Lumpur, Malaysia. P. 294–311.
- Siew, W. L.; Ng, W. L. 1995. Partition Coefficient of Diglycerides in Crystallization of Palm Oil. *J Am Oil Chem Soc* 72: 591–5.
- Siew, W. L.; Ng, W. L. 1996. Characterisation of Crystals in Palm Olein. *J Sci Food Agric* 70: 212–6.
- Siew, W. L.; Ng, W. L. 1997. Diglycerides-composition and Influence on Oil Properties. In: Proceeding of the 1997 Natl. Seminar on Palm Oil Milling, Refining Technology and Quality, Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia. P. 124–40.
- Smith, J. 2005. Safflower Oil. In: Shahidi F, editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th ed. Vol. 2. Edible Oil and Fat Products: Edible Oils. New York: John Wiley & Sons. P. 502.
- Tan, B. K.; Flingoh, C. H. O. 1981a. Malaysian Palm Oil Chemical and Physical Characteristics. *Porim Technology* N° 3. P. 1–5.
- Tan, B. K.; Flingoh, C. H. O. 1981b. Oleins and Stearins from Malaysian Palm Oil Chemical and Physical Characteristics. *Porim Technology* N° 4. P. 1–6.
- Timms, R. E. 2005. Fractional Crystallization—the Fat Modification Process for the 21st Century. *Eur J Lipid Sci Technol* 107: 48–57.
- Warner, K.; Gupta, M. 2005. Potato Chip Quality and Frying Oil Stability of High-oleic Acid Soybean Oil. *J Food Sci* 70: 395–400.
- Zaliha, O.; Chong, C. L.; Cheow, C. S.; Norizzah, A. R. 2005. Crystallization and Rheological Properties of Hydrogenated Palm Oil and Palm Oil Blends in Relation to Crystal Network. *Eur J Lipid Sci Technol* 107: 634–40.