

Desarrollo de un nuevo proceso de refinación para mantener los carotenos en el aceite de palma comestible

Development of a new refining process to maintain carotenes in edible palm oil

Autor



Antonio J. A. Meirelles

Lab ExTrAE, Faculty of Food Engineering, University of Campinas, SP, Brazil, tomze@fea.unicamp.br

Palabras clave

Aceite de palma, carotenos, refinación aceites, solventes.

Palm oil, carotene, oil refining, solvents.

Resumen

La refinación de aceite involucra una serie de pasos de purificación que se realizan para eliminar componentes indeseables, como los ácidos grasos libres. Por otro lado, desde el punto de vista nutricional, la presencia de algunos componentes menores en el aceite refinado es altamente deseable. Los antioxidantes naturales, como los carotenos, tocoferoles y tocotrienoles mejoran el valor nutricional del producto final, pero generalmente son eliminados o sus concentraciones son reducidas sustancialmente durante el proceso de refinación. Esto ocurre especialmente en el caso de la refinación física como consecuencia de las condiciones extremas de temperatura que se requieren para evaporar los ácidos grasos libres. En tales condiciones, los carotenos se degradan térmicamente y cantidades significativas de tocoferoles se evaporan. Este trabajo presenta un enfoque diferente para la desacidificación del aceite con base en solventes o extracción líquido-líquido. La discusión incluye una evaluación de los solventes apropiados con relación a su selectividad y capacidad de extracción de ácidos grasos libres con el fin de evitar altas pérdidas de aceite neutro. También discute el efecto del solvente seleccionado en los coeficientes de partición de los compuestos nutraceuticos y, por consiguiente, las pérdidas eventuales de estos componentes durante el proceso de extracción. El documento incluye las condiciones operativas para el paso de extracción líquido-líquido así como para la desolventización del refinado y recuperación del solvente. La mayoría de los resultados se relaciona con la desacidificación del aceite de palma, pero también incluye aspectos adicionales asociados a la refinación de otros aceites comestibles. El último tema que se plantea es la posibilidad de conectar la desacidificación del aceite por extracción con solvente con la producción de biodiésel y teniendo en cuenta que los solventes más apropiados son alcoholes de cadena corta, esta conexión se puede realizar fácilmente y presenta una serie de ventajas.



Abstract

Oil refining involves a series of purification steps performed with the aim of eliminating undesirable components, such as free fatty acids, gums, coloring matter, flavor materials and waxes. However, the presence of some minor components in the refined oil is, from a nutritional point of view, highly desirable. For instance, natural antioxidants, such as carotenes, tocopherols and tocotrienols enhance the nutritional value of the final product. These nutraceutical compounds are usually eliminated or their concentrations are significantly reduced during refining. This occurs especially in the case of physical refining as a consequence of the extreme temperature conditions required for evaporating free fatty acids. At such conditions, carotenes are thermally degraded and significant amounts of tocopherols are evaporated. The present work shows a different approach for oil deacidification based on solvent or liquid-liquid extraction. The discussion includes an evaluation of appropriate solvents concerning to their extracting capacity for free fatty acids and their selectivity in order to avoid high losses of neutral oil. The effect of the selected solvent upon the partition coefficients of the nutraceutical compounds and, consequently, the eventual losses of these components during the extraction step will also be discussed. The operational conditions for the liquid-liquid extraction step as well as for solvent stripping from the raffinate (deacidified oil) and solvent recovery from the extract stream will be presented. Different process configurations are possible concerning the extraction step and the treatments of the raffinate and extract streams. Most of the results to be presented are related to the deacidification of palm oil, but further results associated to refining of other edible oils will also be discussed. Finally, a further related topic will be presented: taking into account that the most appropriate solvents are short chain alcohols, oil deacidification by solvent extraction can also be easily and advantageously connected to the production of biodiesel.



Introducción

La refinación del aceite se realiza a través de una serie de pasos de purificación con el fin de eliminar componentes indeseables como ácidos grasos libres, gomas, colorantes, sabores y ceras. Normalmente la secuencia involucra extracción de aceite, ya sea por la vía sólido-líquido o por prensado, desolventización y recuperación de solvente, desgomado, desparafinación, blanqueo, desacidificación, bien por tratamiento cáustico o por *stripping* y desodorización. La primera ruta, asociada con el tratamiento cáustico, generalmente se conoce como refinación química y la segunda como refinación física. La etapa de desacidificación es la más importante de toda la secuencia de refinación porque determina las pérdidas de aceite neutro y, por esta razón, genera mayor impacto económico.

La refinación física es la técnica más adecuada para la purificación del aceite de palma a escala industrial. Durante este proceso la desacidificación se logra mediante la inyección de vapor vivo bajo condiciones extremas de temperatura (190 a 270 °C) y baja pre-

sión (3 a 10 mmHg) (Ceriani y Meirelles, 2006). Así, los ácidos grasos libres y la materia saborizante son componentes volátiles que se pueden eliminar del aceite comestible.

Sin embargo, bajo esas circunstancias extremas también se pueden eliminar otros componentes del aceite ya sea por evaporación, como en el caso de los triacilglicerolos con ácidos grasos de cadena corta, acilglicerolos parciales y tocoferoles o por degradación térmica, para el caso de los carotenos.

Los acilglicerolos evaporados durante la refinación física contribuyen a la cantidad total de pérdida de aceite neutro que se debe mantener dentro de límites estrictos a fin de evitar que la factibilidad económica del proceso de purificación se vea afectada. Por otro lado, la pérdida de antioxidantes naturales (carotenos, tocoferoles y tocotrienoles) es una desventaja significativa de este procedimiento especialmente desde el punto de vista nutricional.

Aunque estos componentes menores seguramente mejoran el valor nutricional del producto final, no siempre es deseable su presencia en el producto



refinado, especialmente en el caso del uso industrial en la formulación de alimentos. Este es exactamente el caso del aceite de palma, porque se debe evitar su color natural, derivado del contenido de caroteno, en las fracciones utilizadas como componentes de alimentos.

Sin embargo, las tendencias alternativas recientes pueden eventualmente abrir oportunidades de mercado en otra dirección. Por ejemplo, el creciente interés de los consumidores en alimentos saludables puede reducir la presión para aceites refinados y productos grasos de color amarillo claro. Por otro lado, el aceite crudo de palma es frecuentemente utilizado como ingrediente de alimentos en la cocina brasileña, especialmente en Bahía y otras regiones del nororiente del país. Aunque su uso en galletería tiene la ventaja de proporcionar nutrientes ricos en carotenos y tocoferoles, la alta concentración de ácidos grasos libres del aceite crudo de palma puede causar problemas digestivos. De cara a estas tendencias, eventualmente se podría presentar en el futuro una oportunidad de mercado para aceite de palma desacidificado rico en antioxidantes.

La pérdida de componentes nutraceuticos ocurre durante la refinación de la mayoría de los aceites comestibles, aún en el caso de tratamiento químico. Por ejemplo, el aceite crudo de salvado de arroz contiene grandes cantidades de γ -orizanol (0,9 a 2,9 %), un antioxidante muy valioso, pero el producto final correspondiente, refinado por método químico, contiene menos del 0,2 %. En cuanto a la refinación cáustica, la pérdida de aceite neutro es a veces significativa. Debido a que la cantidad de aceite neutro arrastrado por los jabones es proporcional al nivel de los ácidos grasos libres, los aceites muy ácidos, como los aceites de salvado de arroz y maíz, tienden a tener grandes pérdidas. En la literatura se han reportado pérdidas de 18 a 22 % para aceite de salvado de arroz y hasta del 25% para aceite de maíz (Orthoefer, 1996; Leibovitz y Ruckenstein, 1983; Antoniassi *et al.*, 1998).

Investigaciones previas sobre refinación de aceite basada en extracción con solvente sugieren que esta operación de transferencia de masa como un paso de predesacidificación puede reducir la acidez y hacer el producto intermedio más apropiado para una desacidificación final con métodos convencionales sin grandes pérdidas de aceite neutro.

Aunque la desacidificación del aceite por extracción con solventes no es un concepto nuevo, el desarrollo efectivo de un proceso industrial basado en este procedimiento requiere respuestas a una serie de preguntas: i) ¿Cuál es el mejor solvente? ii) ¿Es posible desacidificar el aceite de acuerdo con los niveles requeridos por la legislación o debe usarse únicamente como un paso de desacidificación parcial? iii) ¿Cuál es la pérdida de aceite neutro y el comportamiento de distribución de los acilglicérols parciales? iv) ¿Se pierden los componentes nutraceuticos durante la desacidificación? v) ¿Cómo desolventizar el refinado y recuperar el solvente del extracto? vi) ¿Cómo es la calidad del producto final? vii) ¿Cómo es afectada o afecta la desacidificación por extracción con solvente los otros pasos de purificación involucrados en la refinación del aceite? viii) ¿Es posible desacidificar aceites comestibles crudos con diferentes características, incluyendo niveles de acidez? ix) ¿Cuál es el consumo de energía y qué insumos se requieren para el proceso? x) ¿Desde el punto de vista económico es factible este proceso?

Este trabajo se basa en una serie de estudios realizados por el grupo de investigación con el objeto de verificar la factibilidad técnica de la refinación de aceite por extracción con solvente. Estos trabajos buscaron dar respuesta a algunos de los anteriores interrogantes. Los resultados se resumen de la siguiente manera: datos de equilibrio líquido-líquido para desacidificación de aceite, desacidificación continua en laboratorio y simulación de proceso, incluyendo el tratamiento de flujos resultantes. Se hace énfasis en la desacidificación del aceite de palma, pero también se presentan los hallazgos de otros aceites comestibles. Finalmente, se propone la posibilidad de conectar la desacidificación por extracción con solvente a la producción de biodiésel.

Metodología

Se midieron los datos de equilibrio líquido-líquido para aceites de palma, salvado de arroz, maíz, soya, canola, algodón, nueces de Brasil y macadamia, uva, aguacate, ajonjolí, ajo, maní, girasol y babasú y para algunos triacilglicérols como trioleína y tricaprilina. Todo el conjunto de datos de equilibrio incluye aceites láurico, palmítico, oleico y linoleico, un rango de temperatura entre 10 y 55 °C y alcoholes de cadena corta como solventes (metanol, etanol, propanol e isopropanol).

En gran parte de los datos experimentales se utilizó etanol con diferentes grados de hidratación como solvente. Parte de los datos experimentales se midieron para sistemas modelos obtenidos mediante aceites refinados y ácidos grasos comerciales. Igualmente, se tomaron los datos de equilibrio para aceites crudos o semiprosesados (blanqueados o desgomados). Los aceites y ácidos empleados se caracterizaron por cromatografía de gas de ácidos grasos metil-ésteres. Los datos de equilibrio se midieron con celdas de vidrio controladas termotáticamente y las concentraciones correspondientes se determinaron por titulaciones potenciométricas ácido/base y titulaciones Karl Fischer, evaporación en horno y métodos espectrofotométricos.

Se investigó la partición de nutraceuticos (caroteno, tocoferoles y orizanoles) especialmente en el caso de aceites de palma y de salvado de arroz. En Batista *et al.*, 1999a ; Batista *et al.*, 1999b ; Gonçalves *et al.*, 2002 ; Rodrigues *et al.*, 2003 ; Rodrigues *et al.*, 2004 ; Gonçalves y Meirelles, 2004; Rodrigues *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2007; Rodrigues y Meirelles, 2008; Cuevas *et al.*, 2009; Krip, 2002), se puede obtener información detallada sobre la metodología.

La desacidificación se investigó en laboratorio, con diferentes versiones de un disco giratorio (Rotating Disc Contactor - RDC). RDC es un extractor mecánico líquido-líquido que consta de una cubierta cilíndrica que contiene anillos de estátor y un eje giratorio central con discos equidistantes. La agitación mecánica se obtiene mediante la rotación de los discos y con ella se genera muy buena dispersión de las dos fases líquidas, con un área grande de interfase y transferencia de masa eficiente que se puede mejorar aún más utilizando discos perforados que pueden causar una dispersión más intensa, aún en ausencia de los anillos de estátor.

El aceite acidificado es el líquido pesado que debe ser introducido por la parte superior del equipo, para que fluya hacia abajo como una fase dispersa de pequeñas gotas. El solvente representa el ciclo continuo, que fluye hacia arriba y fuera del equipo como un extracto rico en ácidos. El flujo de refinado, que contiene aceite neutro saturado con solvente, sale del equipo por la parte inferior. La desacidificación continua se probó para aceite crudo, pretratado y sistemas modelo,

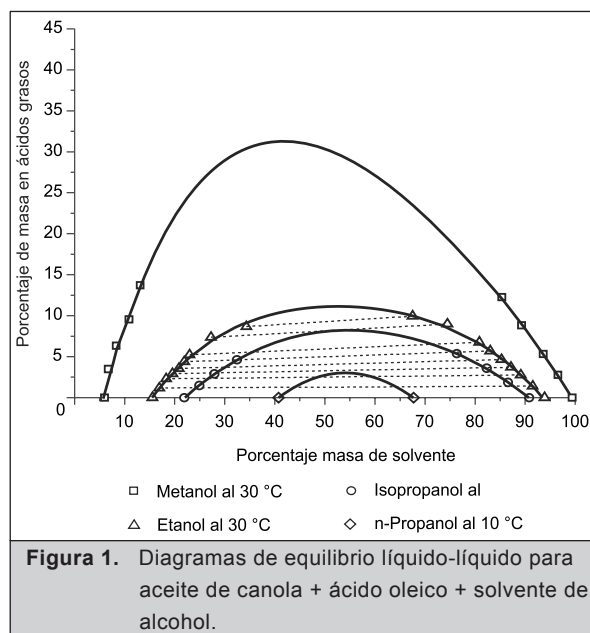
incluyendo aceites de palma, salvado de arroz, soya, maíz y algodón.

Además, se examinó la influencia de la relación entre solvente y flujo de masa de aceite, contenido de agua en el solvente, velocidad de rotación de los discos y flujo de masa de aceite. Se cuantificaron las concentraciones de los flujos de salida con los mismos métodos analíticos inicialmente mencionados. Durante los ensayos se evaluaron aspectos como acidez final, pérdida de aceite neutro, concentración de solvente en el refinado, pérdida de nutraceuticos, porcentaje de ácidos grasos y acilglicerol parciales transferidos al extracto y coeficientes volumétricos de transferencia de masa. (Pina, 2001; Reipert, 2005; Antoniassi, 1996; Rodriguez, 2004; Gonçalves, 2004; Sa, 2007).

Con un software desarrollado por el grupo de investigación (Batista, 2001) y con simuladores comerciales como Aspen Plus® se analizó la extracción de solvente usando columnas de placas, desolventización de refinado por eliminación, con o sin inyección de vapor vivo, y recuperación de solvente del extracto por destilación, entre otros.

Resultados y discusión

La selección de solvente para extracción líquido-líquido depende de una serie de características específicas como por ejemplo coeficientes apropiados de distribución para los componentes que deben o no ser extraídos, alta selectividad, baja solubilidad mutua con el diluyente, facilidad de recuperación, sin reactividad, sin toxicidad, disponibilidad en el mercado, costo y propiedades físicas adecuadas (densidad, viscosidad, presión de vapor, etc.). Aunque varios solventes presentan algunas de estas características, en el caso de desacidificación de aceites comestibles, se sugieren con mayor frecuencia los alcoholes de cadena corta. Isopropanol y *n*-propanol tienen gran solubilidad mutua con los aceites (Batista *et al.*, 1999a), y requieren de muy bajas temperaturas o de la adición de un solvente polar modificador como pequeñas cantidades de agua. El metanol contiene una región apropiada de división de fase (Figura 1) (Batista *et al.*, 1999a). Sin embargo, su toxicidad puede impedir su aplicación como solvente para el procesamiento de productos alimenticios. Esta dificultad puede presentarse a pesar de su alta volatilidad y facilidad de eliminación de la



fase de refinado, características que hacen posible obtener un producto final que contiene residuos de solvente muy por debajo de los límites de seguridad.

El etanol parece ser la mejor alternativa por muchas razones: i) Los coeficientes de distribución de ácidos grasos, lo mismo que la selectividad de los ácidos grasos y del solvente y la solubilidad mutua con aceite neutro tienen valores apropiados para un proceso líquido-líquido y estas características se pueden ajustar

aún más agregando pequeñas cantidades de agua al solvente; ii) El etanol tiene propiedades físicas adecuadas y puede ser fácilmente eliminado del flujo de refinado; iii) Es un producto biotecnológico disponible a bajo costo en el mercado brasileño; iv) Los residuos de etanol, por lo menos en concentraciones muy bajas, no son tóxicos. De hecho, un producto de etanol puro, que puede ser considerado como solvente de grado comestible, se usa en la formulación de algunas bebidas alcohólicas, como medio de extracción de productos naturales y en muchas otras aplicaciones en industrias que procesan alimentos o bebidas para consumo humano. Este se conoce como alcohol extrafino o neutro (Decloux y Coustel, 2005). y sus especificaciones son definidas por fabricantes como Copersucar, una de las mayores comercializadoras de azúcar y bioetanol en Brasil, que agrupa a varios ingenios azucareros y destilerías. La Tabla 1 presenta las especificaciones del alcohol neutro de acuerdo con las normas definidas por esa empresa.

Las Figuras 2 y 3 muestran los diagramas de fase para sistemas compuestos de aceite de palma y etanol con diferente contenido de agua (Gonçalves y Meirelles, 2004). Como se puede ver, el tamaño de la región de división de fase aumenta con la concentración de agua en el solvente. En otras palabras, la solubilidad mutua del solvente y del aceite neutro disminuye sig-

Tabla 1. Especificaciones para alcohol neutro^a.

Características	Unidad	Alcohol Neutro		Características	Unidad	Alcohol Neutro	
Grado alcohólico	masa%	Min. ^b	94,0	Acetona	mg/L	Max.	1
Grado alcohólico graduation	volumen%	Min.	96,1	Isopropanol	mg/L	Max.	2
Acidez (ácido acético)	mg/L	Max. ^c	10	n-Propanol	mg/L	Max.	8
Conductividad	μS/m	Max.	50	n-Butanol	mg/L	Max.	0,5
pH	-	-	6.0-8.0	Isobutanol	mg/L	Max.	2
Contenido hidrocarburos	volumen%	Max.	Ausente ^d	Acetal	mg/L	Max.	5
Materia no volátil	mg/L	Max.	10	Alcohol isoamílico	mg/L	Max.	3
Hierro	mg/kg	Max.	5	Alcoholes superiores	mg/L	Max.	15
Sodio	mg/kg	Max.	2	Benceno	mg/kg	-	<0,1 ^e
Sulfato	mg/kg	Max.	0,2	Ciclohexano	mg/L	-	<0,1 ^e
Cloruro	mg/kg	Max.	1	Crotonaldehído	mg/kg	-	<0,5 ^e
Azufre	mg/kg	Max.	10	Dioxano	mg/L	-	<0,01 ^e
Acetaldehído	mg/L	Max.	5	Glicol de etileno	mg/L	Max.	1,0
Metanol	mg/L	Max.	5	Dietilenglicol	mg/L	Max.	1,0
Acetato de etilo	mg/L	Max.	5	Prueba Permanganato	minutos	Min.	30

^{a)} http://www.copersucar.com.br/produtos/ing/alcool_etilico.asp; ^{b)} Valor mínimo; ^{c)} Valor máximo; ^{d)} Por debajo de límite de detección del método ASTM D 1722; ^{e)} Por debajo del límite de detección.

nificativamente con la adición de agua al etanol que afecta ligeramente el coeficiente de distribución de los ácidos grasos, siempre y cuando el contenido de agua no sea superior al 7%. Sin embargo, para mayores contenidos de agua el coeficiente de distribución es menor a uno y disminuye en forma constante. El mismo comportamiento se observó en sistemas que contienen ácido palmítico y también en sistemas que contienen ácido oleico: las regiones de división de fase son muy similares (Figuras 2 y 3) y lo mismo ocurre para los coeficientes de distribución (Figuras 4 y 5).

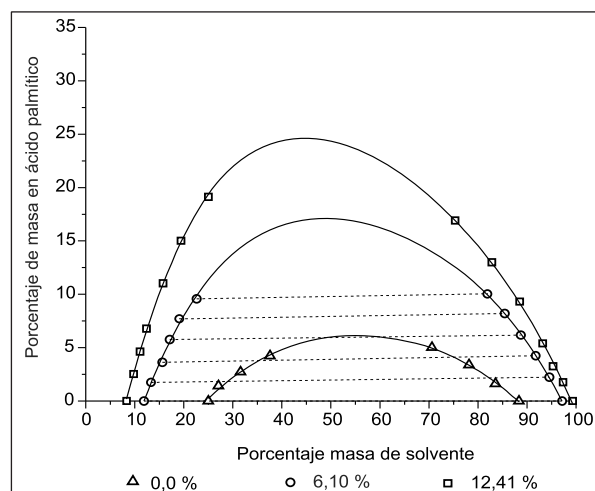


Figura 2. Diagramas de equilibrio líquido-líquido a 45 °C para aceite de palma + ácido palmítico + etanol con diferentes contenidos de agua (0,0; 6,10; 12,41 masa%).

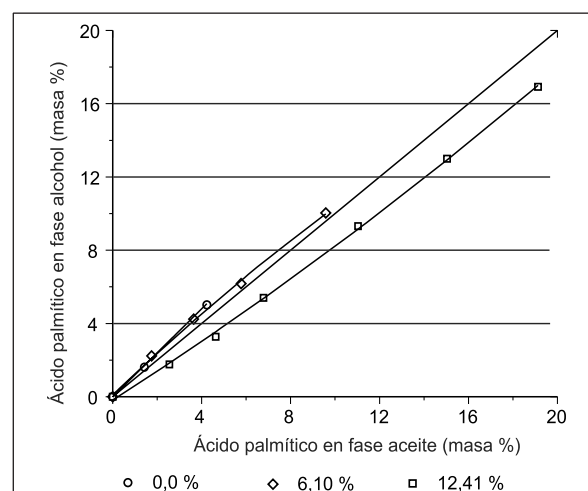


Figura 4. Diagramas de distribución a 45 °C para ácido palmítico en aceite de palma + sistemas de etanol (0,0; 6,10 o 12,41 masa% de agua en etanol).

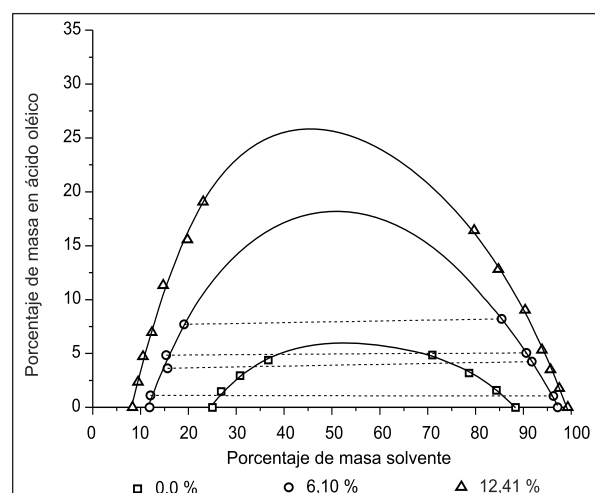


Figura 3. Diagramas de equilibrio líquido-líquido a 45 °C para aceite de palma + ácido oleico + etanol con diferentes contenidos de agua (0,0; 6,10; 12,41 masa%).

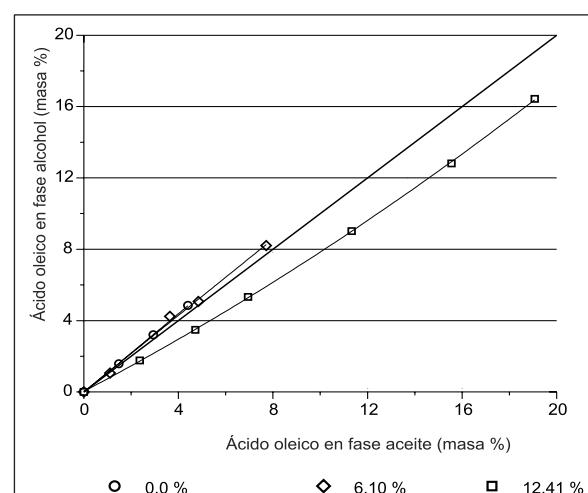


Figura 5. Diagramas de distribución a 45 °C para ácido oleico en aceite de palma + sistemas de etanol (0,0; 6,10 o 12,41 masa% de agua en etanol).

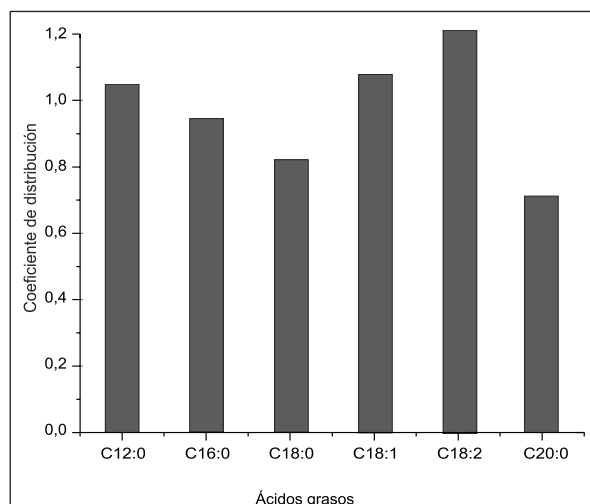


Figura 6. Coeficientes de distribución para ácidos grasos libres en aceite de palma en el sistema con etanol acuoso con contenido de 6,39 masa% de agua.

De acuerdo con los resultados anteriores se puede concluir que el etanol hidratado con un contenido de 6 a 8 en masa% de agua es el mejor solvente para la desacidificación del aceite de palma porque garantiza un coeficiente de distribución cercano a 1 y alta selectividad. De hecho, en el rango de concentraciones de ácidos grasos relevantes para el proceso de desacidificación (generalmente acidez libre menor a 4,0 masa%), este solvente tiene valores de selectividad mayores a 20 (Figura 7).

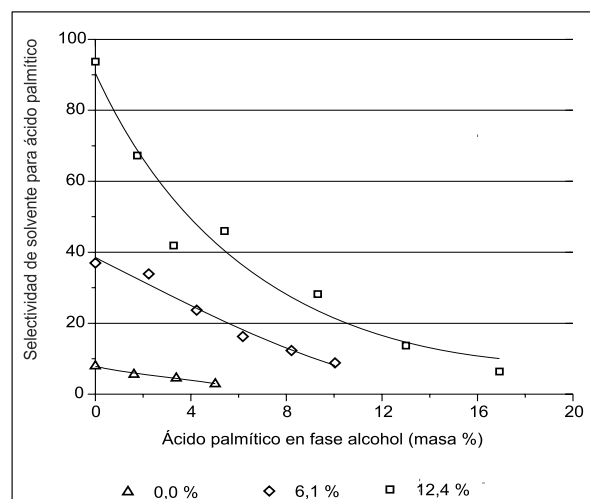


Figura 7. Selectividad de solvente para ácido palmítico como una función de la acidez de la fase alcohólica (0,0; 6,10 ó 12,41 masa% de agua en etanol).

Esto significa que la extracción de ácidos grasos se puede hacer sin pérdida significativa de aceite neutro, cuyo valor en este caso está restringido por su baja solubilidad en etanol hidratado. Un comportamiento similar se obtuvo para los aceites investigados (Batista *et al.*, 1999a ; Batista *et al.*, 1999b ; Gonçalves *et al.*, 2002 ; Rodrigues *et al.*, 2003 ; Rodrigues *et al.*, 2004 ; Gonçalves y Meirelles, 2004; Rodrigues *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2007; Rodrigues y Meirelles, 2008; Cuevas *et al.*, 2009; Krip, 2002), pero los altamente insaturados (linoleicos) y los de cadena de carbono más corta (láuricos) tienen solubilidad mutua más alta con etanol hidratado que los palmíticos y oleicos. En esos casos, el mejor enfoque puede ser el uso de soluciones de etanol con mayores cantidades de agua.

La Figura 8 muestra los coeficientes de distribución de los nutraceuticos entre las fases de alcohol y aceite, en caso de usar etanol como solvente, con diferentes contenidos de agua (Gonçalves, Pessôa Filho y Meirelles, 2007). El coeficiente de distribución de los carotenos disminuye a valores inferiores a 0,01 para etanol con casi 6 en porcentaje de masa de agua. Para tocoferoles el coeficiente de distribución es mucho mayor, aproximadamente 0,25 para contenido de agua en el rango de 6 a 8 en % masa. Sin embargo, tiene valores muy inferiores a uno. Esto indica que, en un paso de desacidificación basado en extracción por solvente con

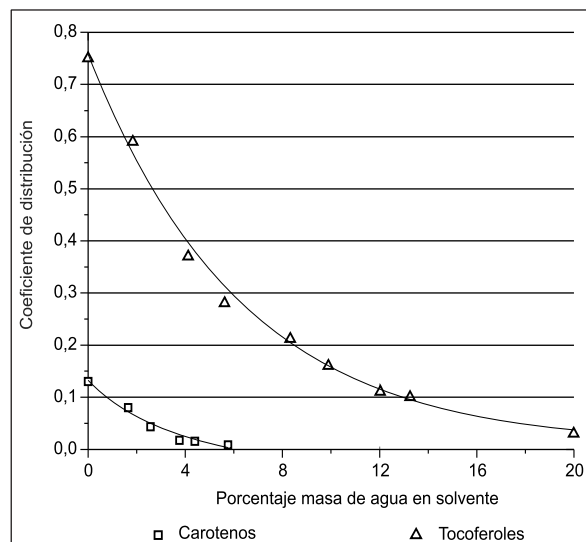


Figura 8 Coeficientes de distribución de nutraceuticos en aceite de palma + sistemas de etanol hidratado a 45 °C.

etanol hidratado, los carotenos se conservarán casi completamente en la fase de refinado, pero parte de los tocoferoles se transferirán al extracto.

La Figura 9 indica los coeficientes de distribución de los nutraceuticos del aceite de salvado de arroz como una función del contenido de agua en el etanol (Rodrigues, Pessôa Filho y Meirelles, 2004). El comportamiento de los tocoles (tocoferoles + tocotrienoles) es similar al de los tocoferoles del aceite de palma y, en el caso de solventes que contienen entre 6 y 8 en %masa de agua, el coeficiente de distribución correspondiente varió alrededor del mismo valor de 0,25. El coeficiente de distribución de γ -orizanol no es mucho más bajo que los resultados obtenidos para los tocoles. En efecto, tiene un valor aproximado de 0,15 para el mismo rango de contenido de agua (%masa entre 6 y 8). Por tanto, en un proceso de desacidificación basado en extracción por solvente con etanol hidratado parte de los nutraceuticos del aceite de salvado de arroz se transfieren al extracto.

Se investigó el comportamiento de la hidrodinámica y la transferencia de masa en la desacidificación continua de aceites comestibles, utilizando diferentes versiones de un Contactor de Disco Rotativo (RDC), con una longitud de zona de extracción igual a 100 cm [28]. Los mejores resultados para la fase dispersa y para el área de transferencia de masa se obtuvieron con una versión de RDC equipada con discos perforados y sin anillos de estátor. Esta versión fue además puesta a prueba en la desacidificación de un sistema

modelo compuesto de aceite de maíz con acidez libre obtenido mediante la adición de ácido oleico comercial. Se usó etanol hidratado como solvente.

Los resultados que se muestran en la Figura 10 se obtuvieron para una relación de flujo de masa aceite/solvente igual a 1,0/2,0 y 250 rpm de velocidad de giro. En tales condiciones operativas una zona de extracción de 100 cm es suficiente para desacidificar aceites comestibles (acidez final $\leq 0,3$ masa%), siempre y cuando la acidez en el flujo de alimentación no sea superior a 4,0 masa%. En estos experimentos, la pérdida de aceite neutro osciló entre 4,5 y 4,9%, valores mucho menores que los reportados en la literatura (Leibovitz y Ruckenstein, 1983). Adicionalmente, Antoniassi *et al.* (1998), indicaron que en las refinerías de Brasil el proceso de neutralización causa pérdidas de aceite neutro de aproximadamente 14% para aceite de maíz con un contenido del 4% de acidez libre.

Es importante anotar que la pérdida de aceite neutro puede, en este caso, reducirse aún más cambiando la relación del flujo aceite/solvente a 1,0/1,0, ó en otras palabras, disminuyendo el flujo del solvente en relación con el de alimentación del aceite empleado en esos experimentos. En la desacidificación por extracción con solvente la pérdida de aceite neutro es principalmente controlada por la solubilidad del aceite en el solvente. A 25 °C la solubilidad del aceite de maíz en etanol hidratado ($\cong 5$ masa% de agua) osciló entre 1,6 y 2,3 masa%, dependiendo del contenido de ácidos grasos en la mezcla.

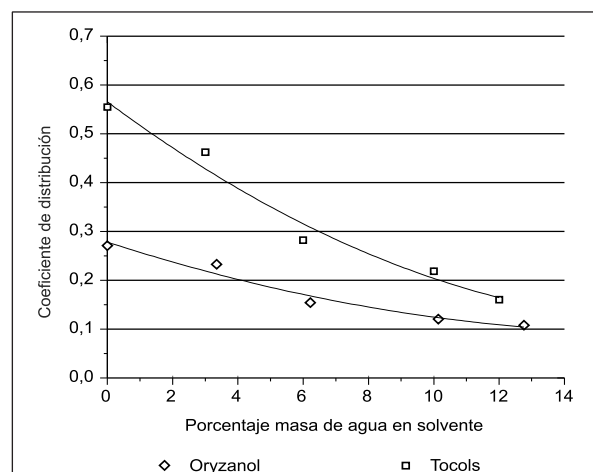


Figura 9. Coeficientes de distribución de nutraceuticos en aceite de salvado de arroz + sistemas de etanol hidratado a 25°C.

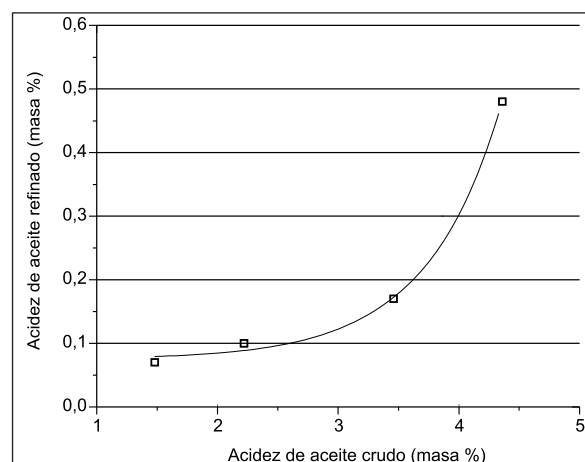


Figura 10. Acidez de aceite refinado (composición en base libre de solvente) como una función de acidez del flujo de alimentación al equipo rdc.



En este caso, para una relación aceite/solvente igual a 1,0/2,0 la pérdida de aceite neutro, estimada únicamente por solubilidad (sin tener en cuenta cualquier arrastre mecánico), debe tener un valor entre 3,2 y 4,6 %. En caso de cambiar la relación aceite/solvente a 1,0/1,0 ese valor se puede reducir a un valor que oscila entre 1,6 y 2,3%. Este cambio en la relación aceite/solvente significa que la longitud de la zona de extracción disponible en el equipo debe ser mayor para que se logre la acidez final requerida en el aceite comestible.

Se realizaron pruebas adicionales sobre desacidificación continua para aceite de maíz blanqueado y desgomado, aceite de soya desgomado, aceites de algodón crudo y desgomado, aceite de palma blanqueado y aceites de salvado de arroz crudo y desgomado (Reipert, 2005; Antoniassi, 1996; Rodriguez, 2004; Gonçalves, 2004; Sa, 2007). Los experimentos se realizaron con el mismo y los resultados obtenidos confirmaron la factibilidad técnica de la desacidificación total de los aceites comestibles por extracción con solvente. En razón a que la longitud de la zona de extracción en el equipo disponible era de máximo 100 cm, en algunos experimentos no fue posible disminuir la acidez del aceite al valor final requerido con un solo tratamiento. En general, esto ocurrió para aceites comestibles con más de 4,0 masa% de acidez libre. Para alcanzar este propósito fue necesario utilizar el refinado de un experimento anterior como un nuevo flujo de alimentación para un paso adicional de desacidificación. Con este procedimiento, en todos los casos analizados, se obtuvieron productos finales con una acidez inferior a 0,3 masa%.

No obstante, la presencia de algunos componentes menores parece disminuir la eficiencia de transferencia de masa y aumentar el arrastre mecánico del solvente por el flujo de refinado. Esto ocurrió especialmente con los aceites crudos con alto contenido de fosfolípidos. Es probable que la presencia de tales componentes facilite la formación de emulsiones entre el aceite y el solvente, lo que hace más difícil la fase de separación en el fondo del equipo, causando arrastre de solvente y disminuyendo la transferencia de masa a lo largo de la columna. Los experimentos de desacidificación en aceite de palma blanqueado se realizaron a 45 °C empleando un solvente etanólico con aproximadamente 6 masa% de agua. La acidez libre del aceite bajó a menos de 0,2 masa% y la pér-

didada de caroteno observada fue inferior a 20%. En el aceite de salvado de arroz desgomado la acidez libre también llegó a valores inferiores a 0,2 masa%, y la pérdida de tocoles y orizanol estuvo cerca del 25%. Estas pérdidas se pueden reducir aún más para un extractor con una longitud de extracción apropiada. En virtud de su acidez inicial resultó ser muy alta, se reprocesaron más de dos veces en el extractor, con un nuevo flujo de solvente en cada paso de desacidificación, lo que ocasionó algunas pérdidas de nutraceuticos.

Se realizó una exploración adicional de la desacidificación por extracción con solvente mediante un proceso de simulación, usando un algoritmo desarrollado por el grupo de investigación [26], basado en la técnica Newton-Raphson adaptada para calcular extractores líquido-líquido. Para el caso se seleccionó el aceite comestible de maíz crudo, que contiene nueve ácidos grasos libres diferentes, 12 diacilglicerol y 14 triacilglicerol, en una proporción igual a 4:4:92, respectivamente. El paso de desacidificación se optimizó con base en los resultados de la simulación y el diseño factorial correspondiente. El análisis de superficie de respuesta produjo el siguiente resultado óptimo: un extractor equipado con 10 etapas ideales redujo la acidez libre a un valor inferior a 0,3% y garantizó una pérdida de aceite neutro no superior a 2,4%. La mayor parte de la pérdida de aceite neutro estaba compuesta de diacilglicerol, cuya cantidad extraída fue aproximadamente 60% de su cantidad original en el aceite crudo (Batista *et al.*, 2002).

También se hizo una simulación de proceso utilizando Aspen Plus®, especialmente para investigar la desolventización del aceite y la recuperación de solvente del extracto. Los resultados confirman que ambas separaciones se pueden lograr fácilmente en tambores operando bajo vacío moderado y a altas temperaturas. Por ejemplo, en el caso del flujo de refinado, una presión inferior a 400 mmHg y una temperatura inferior a 270 °C permiten reducir los residuos de etanol en el aceite comestible a menos de 120 mg/kg. Este último límite se escogió como valor de referencia, teniendo en cuenta los límites máximos permitidos para metanol en los licores brasileños (Ministry of Agriculture, Livestock and Supply, 2005).

Si la presión se reduce a un 213 mmHg se puede obtener el mismo residuo de etanol a una tempe-

ratura de 230 °C. En razón a la desviación positiva de las características ideales de las mezclas alcohol-aceite, el etanol se puede eliminar del aceite refinado mucho más fácilmente que el hexano de la micela lograda después de la extracción sólido-líquido. Bajo la misma presión (213 mmHg) casi todo el solvente se puede recuperar del extracto con una temperatura de inflamación igual a 132 °C. Bajo tales condiciones la pérdida de solvente no fue mayor a 155 mg por kg de aceite refinado.

Tanto la temperatura como el vacío necesarios para la eliminación del solvente fueron mucho más moderados que los valores usados en la refinación física. Esto significa que un vacío mayor probablemente permite eliminar la mayoría del solvente bajo condiciones de temperatura que no degradan los carotenos. Alternativamente, se puede alcanzar una temperatura más baja de eliminación si se combinan vacío e inyección directa de vapor vivo.

La Figura 11 muestra un posible esquema de instalación compuesto de tres equipos, un extractor de solvente, un tambor de *flash* para la recuperación del solvente y un *stripper* con vapor vivo para la desolventización del aceite. Los resultados de la simulación indicaron que bajo una presión de 167 mmHg y una inyección directa de vapor, correspondiente al 2% de la masa de flujo de aceite, el solvente se puede eliminar del aceite utilizando una columna de eliminación cuya temperatura en el fondo no es superior a 150 °C. En este caso los residuos de etanol en el aceite refinado están por debajo de 2 mg por kg de producto. Considerando esta temperatura, lo mismo que el corto tiempo de permanencia del aceite en esta parte de la columna de eliminación, la mayoría de los carotenos contenidos en el flujo de refinado durante el proceso de desacidificación se preserva sin degradación térmica significativa (Daun, 2005; Onyewu, Daun y Ho, 1982; Bonnie y Choo, 1999).

Los hallazgos anteriores revelan que la desacidificación por extracción con solvente y los pasos correspondientes para el tratamiento de los flujos resultantes se puede diseñar de tal forma que es factible reducir la acidez del aceite comestible a los límites pretendidos, con bajas pérdidas de componentes nutraceuticos y aceite neutro. Un aspecto adicional, que también se puede contemplar en la evaluación de este proceso alternativo de refinación, es la posibilidad de conectar

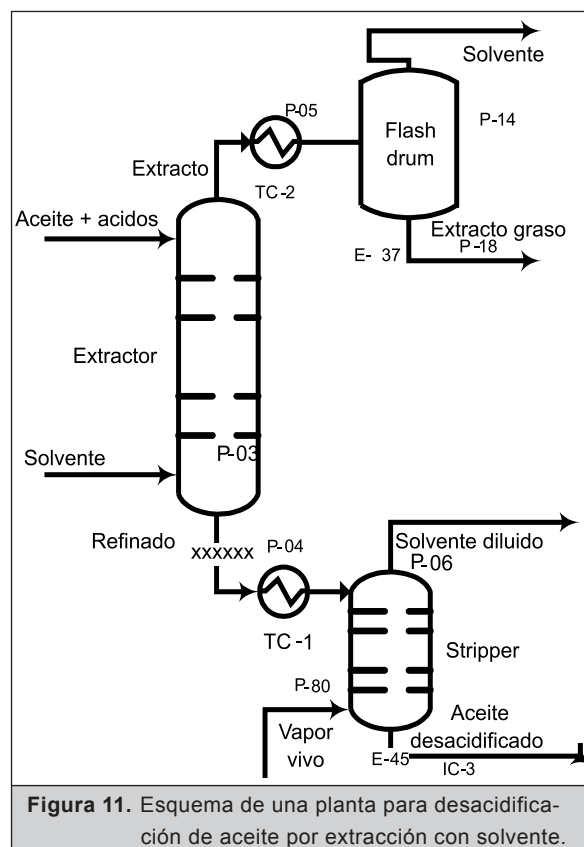


Figura 11. Esquema de una planta para desacidificación de aceite por extracción con solvente.

la desacidificación por extracción con solvente con la producción de biodiésel. Como es bien sabido, el uso de catalizadores básicos en la reacción de transesterificación demanda, generalmente, un aceite vegetal con bajos niveles de ácidos grasos libres. Los solventes para el proceso de desacidificación por extracción son metanol o principalmente etanol, exactamente los reactivos necesarios para la producción de biodiésel. Esto significa que el flujo de refinado contiene los reactivos indispensables para producir biodiésel.

En el caso del aceite de palma, la solubilidad del etanol anhidro en el aceite refinado a 45 °C corresponde casi a la proporción sugerida para los medios reactivos con exceso de alcohol (Gonçalves y Meirelles, 2004), o sea, 6 moles de etanol a 1 mol de aceite. Para la extracción con solvente realizada a temperatura ambiente o con etanol hidratado o metanol, las cantidades de alcohol soluble en aceites comestibles son más bajas y se deben agregar cantidades adicionales de reactivos alcohólicos al flujo de refinado.

Como se sabe, la presencia de agua en el reactivo de alcohol tiene un efecto inhibitorio en la reacción de biodiésel catalizada por base, un efecto proporcional

al contenido de agua en el alcohol (Sivasamy *et al.*, 2009; Bikou, Louloudi, Papayannakos, 1998). La producción de biodiésel etílico está inevitablemente asociada a esta dificultad porque, inclusive, el etanol anhidro contiene cierta cantidad de agua residual. La legislación brasileña exige que el contenido de agua del etanol anhidro no sea mayor a 0,7 masa%. Sin embargo, es importante anotar que aún si se emplea etanol hidratado como extractor para la desacidificación, la concentración de agua en el flujo de refinado es relativamente pequeña porque su coeficiente de partición tiene valores muy por debajo de 1,0.

Lo anterior significa que por cada solvente etanólico seleccionado, incluyendo etanol anhidro, el contenido de agua en el reactivo etanólico disuelto en el refinado es significativamente más bajo que en la mezcla original utilizada como extractante. La Figura 12 muestra un esquema simplificado para conectar la desacidificación del aceite por extracción con solvente y la producción de biodiésel. La reacción se efectúa únicamente en el flujo de refinado, aunque también se puede realizar en el extracto que tiene mayor contenido de agua, pero también mayor exceso de reactivo de alcohol que traslada el equilibrio hacia los productos de reacción. La reacción en el extracto debe ser catalizada por ácido y realizada a más altas temperaturas y con mayor exceso de alcohol para que las bajas constantes de velocidad de reacción de la catálisis ácida puedan ser, en cierta forma, compensadas.

Por otro lado, la opción de usar extracción alcohólica con bajo contenido de agua aumenta la pérdida de aceite neutro del extracto. Si bien la presencia de una mayor cantidad de aceite neutro no causa dificultades adicionales para la producción de biodiésel derivado del extracto, este subproducto también puede ser usado para otros fines. En efecto, un extracto obtenido con etanol anhidro puede contener 6 a 8 masa% de aceite neutro y una parte significativa de los compuestos nutraceuticos que son relativamente solubles en etanol anhidro, como los tocoferoles (ver Figuras 8 y 9). Igualmente, este extracto puede ser usado como una fuente de compuestos nutraceuticos. Tales posibilidades sugieren que la desacidificación del aceite por extracción con solvente es un proceso flexible con diferentes e interesantes alternativas de configuración.

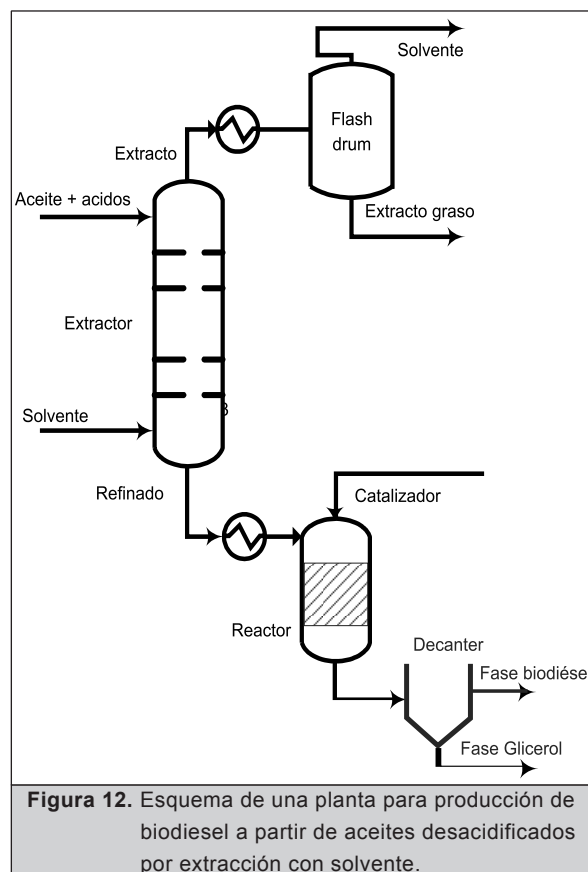


Figura 12. Esquema de una planta para producción de biodiesel a partir de aceites desacidificados por extracción con solvente.

Conclusiones

Este documento resume una serie de trabajos de investigación realizados con el fin de realizar un proceso de desacidificación para aceites comestibles basado en extracción con solvente. Se abordan varias de las preguntas técnicas involucradas en la evaluación del proceso lo mismo que aspectos específicos de su desarrollo. Se confirma la factibilidad técnica de la desacidificación del aceite por extracción con solvente y se exponen algunas de sus ventajas, como por ejemplo, menores pérdidas de aceite neutro y compuestos nutraceuticos. Específicamente, con el aceite de palma, el proceso sugerido permite obtener un producto desacidificado rico en carotenos. La extracción con solvente como un procedimiento de desacidificación también tiene ventajas en el caso de la producción de biodiésel, porque facilita la transesterificación del refinado. Por otro lado, se debe hacer énfasis en que todavía no se ha investigado la viabilidad económica del proceso con el nivel de cuidado y de detalle requeridos.

Bibliografía

- Antoniassi, R. 1996. *Deacidification of Corn Oil with Ethanol in a Rotating Disc Column (RDC) (in Portuguese)*, Doctor's Thesis, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Antoniassi, R.; Esteves, W. y Meirelles, A. J. A. 1998. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (10), 1411-1415.
- Batista, E.A.C. 2001. *Deacidification of Vegetable Oils by Liquid-Liquid Extraction: Phase Equilibrium and Process Simulation (in Portuguese)*, Doctor's Thesis, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Batista, E.; Antoniassi, R.; Wolf-Maciel, M. R. y Meirelles, A. J. A. 2002. Liquid-Liquid Extraction for Deacidification of Vegetable Oils, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC 2002), Cape Town (South Africa), 638-643.
- Batista, E.; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevitch, L. y Meirelles, A. J. A. 1999a. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1360-1364.
- Batista, E.; Monnerat, S.; Stragevitch, L.; Pina, L. C. G.; Gonçalves, C. B. y Meirelles, A. J. A. 1999b. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol. *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1365-1369.
- Bikou, E.; Louloudi, A.; Papayannakos, N. 1998. The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol. *Chem. Eng. Tech.*, 22 (1), 70-75.
- Bonnie, T.Y.P.; Choo, Y.M. 1999. Oxidation and Thermal Degradation of Carotenoids. *J. Oil Palm Res.*, 2 (1), 62-78.
- Ceriani, R. y Meirelles, A. J. A. 2006. Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification. *J. Food Eng.* 76, 261-271.
- Cuevas, M. S.; Rodrigues, C. E. C. y Meirelles, A. J. A. 2009. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *J. Food Eng.*, 95, 291-297.
- Daun, H. 2005. *Produce Color and Appearance*, in: Lamikanra, O., Iman, S. H., Ukuku, D. *Produce Degradation: Pathways and Prevention*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (USA). Chapter 7, p. 191-222.
- Decloux, M. y Coustel, J. 2005. Simulation of a neutral spirit Production Plant Using Beer Distillation. *International Sugar J.*, 107 (1283), 628-643.
- Gonçalves, C. B. 2004. Phase Equilibrium of Systems Composed by Vegetable Oils, Fatty Acids and Hydrated Ethanol (in Portuguese), Doctor's Thesis, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Gonçalves, C. B. y Meirelles, A. J. A. 2004. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 221, 139-150.
- Gonçalves, C. B., Batista, E. y Meirelles, A. J. A. 2002. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 47, 416-420.
- Gonçalves, C. B.; Pessôa Filho, P. A. y Meirelles, A. J. A. 2007. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. *J. Food Eng.*, 81, 21-26.
- Krip, A. 2002. Phase Equilibrium in Systems Composed by Triacylglycerols/ Fatty Acids/ Hydrated Ethanol (in Portuguese), Master's Dissertation. Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Leibovitz, Z. y Ruckenstein, C. 1983. Our Experience in Processing Maize (Corn) Germ Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60, 347A-351A.
- Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. 2005. *Technical Regulation for Identity and Quality Standards of Sugar Cane Spirit and Cachaça* (it can be downloaded in Portuguese, as Instrução Normativa N° 13, 29. June.2005, from the site <http://www.agricultura.gov.br/>), Brazil.
- National Petroleum Agency (ANP – Agência Nacional de Petróleo). 2002. *Standards for Hydrated and Anhydrous Ethanol Fuels* (it can be downloaded in Portuguese, as Portaria ANP n° 002, 16. January.2002, from the site http://www.anp.gov.br/petro/legislacao_qualidade.asp/), Brazil.
- Onyewu, P. H.; Daun, C. H. y Ho, T. 1982. Formation of Two Degradation Products of β -Carotene. *J. Agric. Food Chem.*, 30, 1147-1181.
- Orthofer, F. T. 1996. Rice Bran oil: Healthy Lipid Source. *Food Technol.* 50, 62-64.
- Pina, C. G. (2001). Performance of a Rotating Disc Column in the Deacidification of Corn Oil (in Portuguese), Doctor Thesis, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Pina, C. G. y Meirelles, A. J. A. 2000. Deacidification of Corn Oil by Solvent Extraction in a Perforated Rotating Disc Column. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77 (5), 553-559.
- Reipert, E. C. D'A. 2005. Deacidification of Babassu and Cottonseed Oils by Liquid-Liquid Extraction (in Portuguese), Master's Dissertation, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Rodrigues, C. E. C. 2004. Deacidification of Rice Bran Oil by Liquid-Liquid Extraction (in Portuguese), Doctor's Thesis, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Rodrigues, C. E. C. y Meirelles, A. J. A. 2008. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1698-1704.
- Rodrigues, C. E. C.; Antoniassi, R. y Meirelles, A. J. A. 2003. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 367-373.
- Rodrigues, C. E. C.; Filipini, A. y Meirelles, A. J. A. 2006. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, 51, 15-21.
- Rodrigues, C. E. C.; Onoyama, M. M. y Meirelles, A. J. A. 2006. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. *J. Food Eng.*, 73, 370-378.
- Rodrigues, C. E. C.; Peixoto, E.C.D. y Meirelles, A. J. A. (2007). Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 261, 122-128.
- Rodrigues, C. E. C.; Pessôa Filho, P. A. y Meirelles, A. J. A. 2004. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. *Fluid Phase Equilibria*, 216, 271-283.
- Rodrigues, C. E. C.; Reipert, E. C. D.; Souza, A. F.; Pessôa Filho, P. A. y Meirelles, A. J. A. 2005. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 238, 193-203.
- Rodrigues, C. E. C.; Silva, F. A.; Marsaioli, Jr. A. y Meirelles, A. J. A. 2005. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, 50, 517-523.
- Sa, L. A. 2007. Deacidification of Soybean Oil by Liquid-Liquid Extraction (in Portuguese), Master's Dissertation, Faculty of Food Engineering, Unicamp, Campinas (Brazil).
- Sivasamy, A.; Cheah, K. Y.; Fornasiero, P.; Kemausor, F.; Zinoviev, S.; Miertus, S. 2009. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *Chem. Sus. Chem.*, 2, 278-300.