

# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

## HIDROGENACIÓN Y TRANSESTERIFICACIONES QUÍMICA Y ENZIMÁTICA

Serie: Monografías sobre Ingeniería en Alimentos  
Publicación N°12

Editor: Eduardo S. Castro M.  
Profesor, Ingeniero Magister en Ciencia de los Alimentos

Autor: INGENIERO CIVIL QUÍMICO ENRIQUE AMADORI M.REG. N°  
826 C. de I. CHILE M.V. Universidad de Concepción

1995



20797

Clase dictada en el curso Internacional:

"AVANCES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE GRASAS Y ACEITES"

Auspiciado por el Instituto Iberoamericano  
de Cooperación para la Agricultura

Washington State University

y

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

7 - 16 de agosto de 1995

Santiago - Chile

Donación

# INDICE

## HIDROGENACIÓN

	Pág.
Prólogo	i
Indice de Tablas	ii
Indice de Figuras	iii
Indice de Cuadros	iv
1. Datos estadísticos	1
2. Hidrogenación, el proceso, reactores, selectividades, catalizadores	4
3. Isómeros de posición y geométricos en las materias grasas	23
4. Los isómeros y su polémica (1ª parte)	25
5. Catalizadores de cobre	26
6. Los isómeros y su polémica (2ª parte)	28
7. Conclusiones sobre la hidrogenación	34

## TRANSESTERIFICACIONES QUÍMICA Y ENZIMÁTICA

### TRANSESTERIFICACION QUÍMICA

1. Generalidades	35
2. Procesamiento industrial, discontinuo de una transesterificación al azar	37
3. Manteca de cerdo intraesterificada	39
4. Sustituto de Mantequilla de cacao	41
5. Margarinas y Mantecas elaboradas por interesterificación	42

## TRANSESTERIFICACION ENZIMATICA

1.	Generalidades	44
2.	Sustituto de la leche humana	45
3.	Sustituto de mantequilla de cacao	47
4.	Otros ejemplos de importancia	48

# PRÓLOGO

Es un verdadero orgullo poder publicar, en estas Monografías sobre Ingeniería en Alimentos, el trabajo presentado por mi querido y respetado colega Enrique Amadori en el Curso Internacional "Avances en Ciencia y Tecnología de Grasas y Aceites".

La importancia de esta publicación radica en que se encuentra en ella la experiencia de toda una vida dedicada a la industria de grasa y aceite y en ella encontrarán los estudiantes de Ingeniería en Alimentos y los profesionales dedicados a este saber una inapreciable ayuda.

Eduardo S. Castro Montero  
Profesor, Ingeniero Civil de Industrias mención Química (PUC)  
Magister en Ciencia de los Alimentos (UCh)  
Editor

# INDICE DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1 : Producción mundial de materias grasas para el consumo humano, 1994	2
TABLA 2 : Producciones de aceite de pescado, 1994 (T.M.)	3
TABLA 3 : Consumo kg/cáp/año de aceite hidrogenado de pescado	3
TABLA 4a: Puntos de fusión de ácidos octadecenoico	10
TABLA 4b: Puntos de fusión de ácidos cis, cis octadecadienoicos	10
TABLA 4c: Puntos de fusión de ácidos trans, trans octadecadienoicos	11
TABLA 5 : Valores de selectividad para catalizadores de níquel y cobre-cromo	14
TABLA 6 : Acidos grasos menores en aceite de pescado (ramificados y de cadena impar)	15
TABLA 7 : Composición de aceite de sardina, pilchard	16
TABLA 8 : Composición de aceite de jurel, horse mackerel	17
TABLA 9 : Composición de aceite de anchoveta, anchovy	18
TABLA 10: Contenido de EPA y DHA de aceite de pescado de Chile (%)	19
TABLA 11: Selectividad en hidrogenación de aceites de pescado	19
TABLA 12: Análisis de ésteres metílicos de grasas parcialmente hidrogenadas	23
TABLA 13: Concentración de metal que se requiere para reducir en 50% el tiempo de conservación de la manteca de cerdo a 98°C	27
TABLA 14: Composición en ácidos grasos de aceites de pescados naturales e hidrogenados (% de ésteres metílicos)	31

TABLA 15: Composición en ácidos grasos de aceites vegetales naturales e hidrogenados (% de ésteres metílicos)	32
TABLA 16: Composición de ácidos grasos e isómeros de aceites de soya parcialmente hidrogenados	33

# INDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1: Reactor de extremo cerrado (Dead end)	7
FIGURA 2: Posición del enlace doble en las fracciones cis monoeno de grasas hidrogenadas comerciales	24
FIGURA 3: Posición del enlace doble en las fracciones trans monoeno de grasas hidrogenadas comerciales	24
FIGURA 4: Curva de índice de grasa sólida vs temperatura de sustituto manteca de cacao a partir de aceite de palmiste	41



# INDICE DE CUADROS

	Pág.
CUADRO 1: Reacción de hidrogenación y cálculo de la cantidad de hidrógeno necesario	4
CUADRO 2: Influencia de las variables de proceso en la selectividad e isomerización	20
CUADRO 3: Transesterificación	36
CUADRO 4: Intraesterificación de manteca de cerdo	39
CUADRO 5: Composición de triglicéridos de mantequilla de cacao natural y sintética	47
CUADRO 6: Valores de índice de grasa sólida de mantequilla de cacao natural y sintética	48

# HIDROGENACIÓN

## 1. DATOS ESTADÍSTICOS

Esta modificación de las materias grasas es la más importante de todas, por las enormes cantidades que se procesan a nivel mundial.

Solamente como importancia, a este nivel y desde un punto de vista económico, se debe decir que, aproximadamente 1/3 de la producción mundial de las grasas y aceites comestibles se hidrogenan y un 10% se transesterifican y fraccionan (ver Tabla 1), (Dato de Unichema Internacional, presentado al IV Congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites, Rosario-Argentina, Noviembre de 1992).

Esta cifra, para la producción de 1994, que fue de 70 millones de TM, correspondería a 23,4 millones de TM. de materia grasa hidrogenada y 7,0 millones de TM. transesterificadas y fraccionadas.

En nuestro país, considerando una estimación para el consumo de materias grasas visibles para el año pasado (1994), como se indica en la Tabla 1, sobre un consumo total de 202,147 de TM, 53,4% fue hidrogenada y de esta materia grasa el 48% fue aceite de pescado, o sea, alrededor del 90,8% del total hidrogenado. Esta cantidad representa un consumo de aceite de pescado de alrededor de 6,7 kg/cáp/año.

En EE.UU., para citar un solo país desarrollado, de los 2,8 millones de TM. de materia grasa visible que se consumió en 1985, 1,68 millones de TM. correspondieron a aceites hidrogenados (soya, algodón, maravilla, etc.), o sea, alrededor del 60% del total (Tabla 1).



---



---

Tabla 1 : Producción Mundial de Materias Grasas para el Consumo Humano, 1994

---

CONSUMO DE MATERIAS GRASAS VISIBLES EN CHILE, 1994: 202.147 T.M.

(El consumo humano mundial de materias grasa visibles fue de 70 millones de T.M., de esta cantidad aproximadamente  $\frac{1}{3}$  se hidrogena y el 10% se fracciona)

1.	Aceites Líquidos	101.894	(60% combinado (60% APSH), 40% vegetal)
2.	Margarinas (100% m.g.)	49.188	(80% PSH, 20%veg.)
3.	Mantecas Hidrogenadas	34.265	(80% PSH, 20% veg.)
4.	Grasas Animales	16.800	
	TOTAL MATERIA GRASA	202.147	T.M.

De estos datos se obtiene:

5.	Aceite Pescado Hidrogenado	98.070	
	Aceite Vegetal Hidrogenado	9.878	
	TOTAL HIDROGENADO	107.948	T.M.
6.	% HIDROGENADO SOBRE EL TOTAL DE MATERIA GRASA	53,4	(48,5% pescado, 4,9 vegetal)
7.	Consumo aceite de pescado	6,7	kg/cáp/año

CONSUMO DE MATERIAS GRASAS VISIBLES EN USA, 1985:  
2,8 MILLONES DE T.M.

(De esta cantidad, 1,68 millones de T.M. correspondieron a aceites hidrogenados, o sea, el 60%)

---



---

Tabla 2 : Producciones de Aceite de Pescado, 1994 (T.M.)

	Total	Consumo interno	Exportación
Mundial	1.291.000		
Perú	488.000	288.000	200.000
Chile	286.000	116.000(1)	170.000

(1) De este consumo interno: 20.000 T.M. se empleó en acuicultura, 96.000 T.M. se empleó para fines comestibles.

De esta tabla se desprende que por intermedio de la Hidrogenación se han podido incorporar el consumo comestible mundial sólo en el año 1994, 1,3 millones de T.M. de aceite de pescado, y nuestro país contribuyó con un 22% de esta cantidad, o sea, 286.000 T.M. Perú contribuyó con un 38% a esta producción mundial.

En la tabla 3 se puede ver que el consumo per cápita y año es de 5,7 kg (1988), que es más alto que el de Inglaterra y Alemania Occidental.

Tabla 3 : Consumo kg/cáp/año de Aceite Hidrogenado de Pescado

País	1965	1975	1984	1988
Noruega	7,3	7,3	7,1	-
Holanda	5,6	5,5	8,6	-
Inglaterra	2,8	3,0	4,0	-
Alemania Occidental	1,8	2,3	3,6	-
Chile	-	-	-	5,7

## 2. HIDROGENACIÓN

La hidrogenación tiene por objetivo fundamental transformar aceites líquidos o semi-sólidos (palma) en materias grasas sólidas, de gran estabilidad a la rancidez oxidativa y con propiedades reológicas apropiadas a su empleo posterior, tales como consistencia, plasticidad, esparcibilidad y dureza.

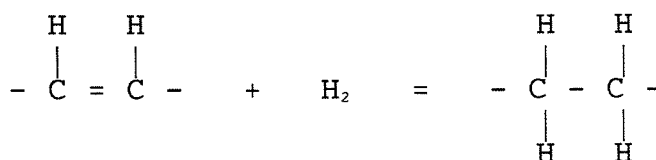
La hidrogenación es un proceso que consiste en la adición de hidrógeno a los enlaces dobles de las cadenas carbonadas de los ácidos grasos poli-insaturados.

En el laboratorio es fácil adicionar yodo ( $I_2$ ) a los enlaces dobles y así llegar a medir el grado de insaturación de una materia grasa por el índice de yodo (II o IV), que se expresa como gramos de yodo por 100 g de materia grasa.

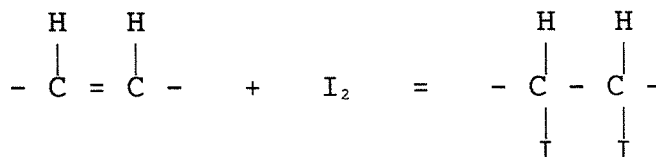
---

Cuadro 1: Reacción de hidrogenación y cálculo de la cantidad de hidrógeno necesaria

---



o también:



$$1 \text{ kg mol } \text{H}_2 = 1 \text{ kg mol } \text{I}_2 = 127 \cdot 2 = 254 \text{ kg de yodo}$$

Índice de yodo (II) = kg de yodo para saturar 100 kg de materia grasa.

Si se quiere bajar el II de una materia grasa en  $\Delta\text{II}$  unidades:  
Por ej. de 140 a 80, entonces:

$$\Delta\text{II} = 140 - 80 = 60$$

$$\frac{\Delta\text{II}}{254} = \text{kg moles de yodo necesarios para bajar el II en } \Delta\text{II} \text{ unidades}$$

1 kg mol de  $\text{H}_2 = 22,4 \text{ m}^3 \text{ H}_2 (0^\circ\text{C}, 760 \text{ mm Hg})$ ; luego:

$$\frac{\Delta\text{II}}{254} * 22,4 * 10 = 0,89 * \Delta\text{II} \text{ (m}^3 \text{ H}_2\text{/ton de materia grasa),}$$

$$\text{aprox. } 1 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{/ton de materia grasa}/\Delta\text{II}$$


---

El proceso de reacción química se realiza en presencia de catalizadores metálicos en estado sólido (en polvo), en reactores cerrados, donde se mezclan íntimamente el aceite, el catalizador y el gas ( $H_2$ ).

Dentro del reactor son fundamentales las operaciones de transferencia de masa y de calor y las reacciones químicas principales y secundarias, no sólo la hidrogenación propiamente tal.

El níquel (Ni) es el catalizador que se emplea en general, en estado de polvo metálico, aglomerado en materia grasa de alto punto de fusión ( $60^\circ C$ ) y en forma de hojuelas.

La reacción, por lo menos en los rangos a que se opera en la industria, es de orden cero, o sea, la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de los materiales, como en todas las reacciones catalíticas heterogéneas.

$$\frac{dx}{dt} = K, \quad \text{o sea, la transformación es proporcional al tiempo (t), decir: } x = Kt$$

En este caso el avance de la reacción se mide por el descenso de IV.

Los reactores pueden ser continuos o discontinuos, tipo batch y en este caso su capacidad varía entre 5 a 20 toneladas métricas.

La reacción industrial se realiza desde su descubrimiento, (hace más o menos 90 años), en reactores tipo batch, a los que con los años se le han introducido pocas modificaciones o innovaciones.

Las ventajas de estos reactores sobre los continuos se debe a su versatilidad, pues con ellos, cuando es necesario procesar varias clases de materias grasas, se puede obtener una gama grande de productos finales, de distintas propiedades reológicas. Este es el caso que se presenta a los procesadores de materias grasas por hidrogenar.

En los sistemas de hidrogenación continuos, el catalizador puede estar en un lecho fijo o recircular a través del sistema suspendido en el aceite. Las ventajas son los grandes incentivos de todos los procesos continuos sobre los discontinuos, o sea, economía de espacio, servicios y trabajo, además en el caso de la hidrogenación, obtener una gran velocidad de la reacción, como es la del descenso del IV de 10 a 30 unidades de IV/minuto, en comparación con las que se obtienen en los mejores sistemas discontinuos, que son del orden de 1 a 3 unidades de IV/minuto.

Pero como ya se dijo y se volverá a ver más adelante, no siempre se puede obtener con los continuos los objetivos deseados para el producto y su acomodación a las distintas variedades de materias primas que se procesan, o sea, la gran versatilidad de los sistemas discontinuos.

Los primeros reactores o convertidores, como también se les llama, del tipo batch, se llamaban también de sistema de recirculación de hidrógeno y se usaron los primeros 50 años en la industria de la hidrogenación, probablemente porque el hidrógeno empleado no era de la pureza que hoy se consigue con las plantas electrolíticas.

El gas hidrógeno se hacía burbujear en el aceite y servía de medio de agitación, manteniendo el catalizador en suspensión.

A la salida del reactor, el gas se hacía circular por unos sistemas de purificación física y se mandaba, recomprimido con una bomba rotativa, al reactor; en otros diseños se agregaba al reactor, además un agitador, y se hacía también recircular el aceite, el que se pulverizaba en la atmósfera de hidrógeno de la parte superior del reactor.

Los reactores actuales, de los que el más popular es el tipo "Dead End" o de extremo cerrado y del que se decía en 1970 que "probablemente de todos los reactores del tipo batch que se han construido en EE.UU., en los últimos años, el más popular es el de extremo cerrado o dead end". En la figura 1 se presenta el esquema de este reactor.

La reacción de hidrogenación en los reactores cuando se emplea como catalizador el metal níquel (Ni), que es como ya se dijo, el más común, se efectúa a temperaturas que van de 120°C a 180°C y a presiones del orden de 3 a 15 atmósferas.

La reacción además, es altamente exotérmica y el calor desprendido es de alrededor de 1 kcal/kg de materia grasa/unidad  $\Delta IV$ .

El hidrógeno de alta pureza, de origen electrolítico, se introduce por la parte inferior del reactor a través de un tubo con perforaciones pequeñas y con la corriente dirigida hacia abajo y debajo del último impulsor del agitador.

Este agitador es del tipo axial, tiene 3 impulsores, cada uno conformado por 4 paletas planas inclinadas en 45°, de manera que al girar produzcan un flujo de aceite hacia abajo. En la parte superior se ubica, cerca de la superficie, un impulsor, igual a los otros dos, que produce un vórtice en la superficie y succiona el gas hidrógeno que se encuentra en la parte superior del reactor, o sea, este vórtice es el que hace recircular el gas.

La ubicación del impulsor superior del agitador con respecto a la superficie del aceite, a la temperatura de trabajo, es crítica para la producción de un buen vórtice y por esta razón se prefiere dimensionar el reactor de manera que no permita grandes variaciones del nivel de aceite con variaciones del tamaño de la carga.

La relación altura/diámetro del reactor, por esta razón debe estar entre 1,4 a 1,8.

El gas al entrar por la parte inferior, sube por los costados del reactor donde al encontrarse con los serpentines de calefacción-enfriamiento, hace que el aceite adquiera gran turbulencia.

Además, se colocan 4 bafles verticales entre la pared del reactor y los serpentines para mejorar la turbulencia y por lo tanto las condiciones de la reacción.

El consumo de energía de estos reactores es del orden de alrededor de 1,7 kW/m<sup>3</sup> de materia grasa.

El reactor tiene un volumen libre de 25 a 40% del volumen total interior libre del reactor (descontando el volumen de los serpentines) y su objeto es conseguir que el ciclo de la hidrogenación se produzca sin necesidad de purgar los gases inertes del reactor durante el proceso, por economía de tiempo.

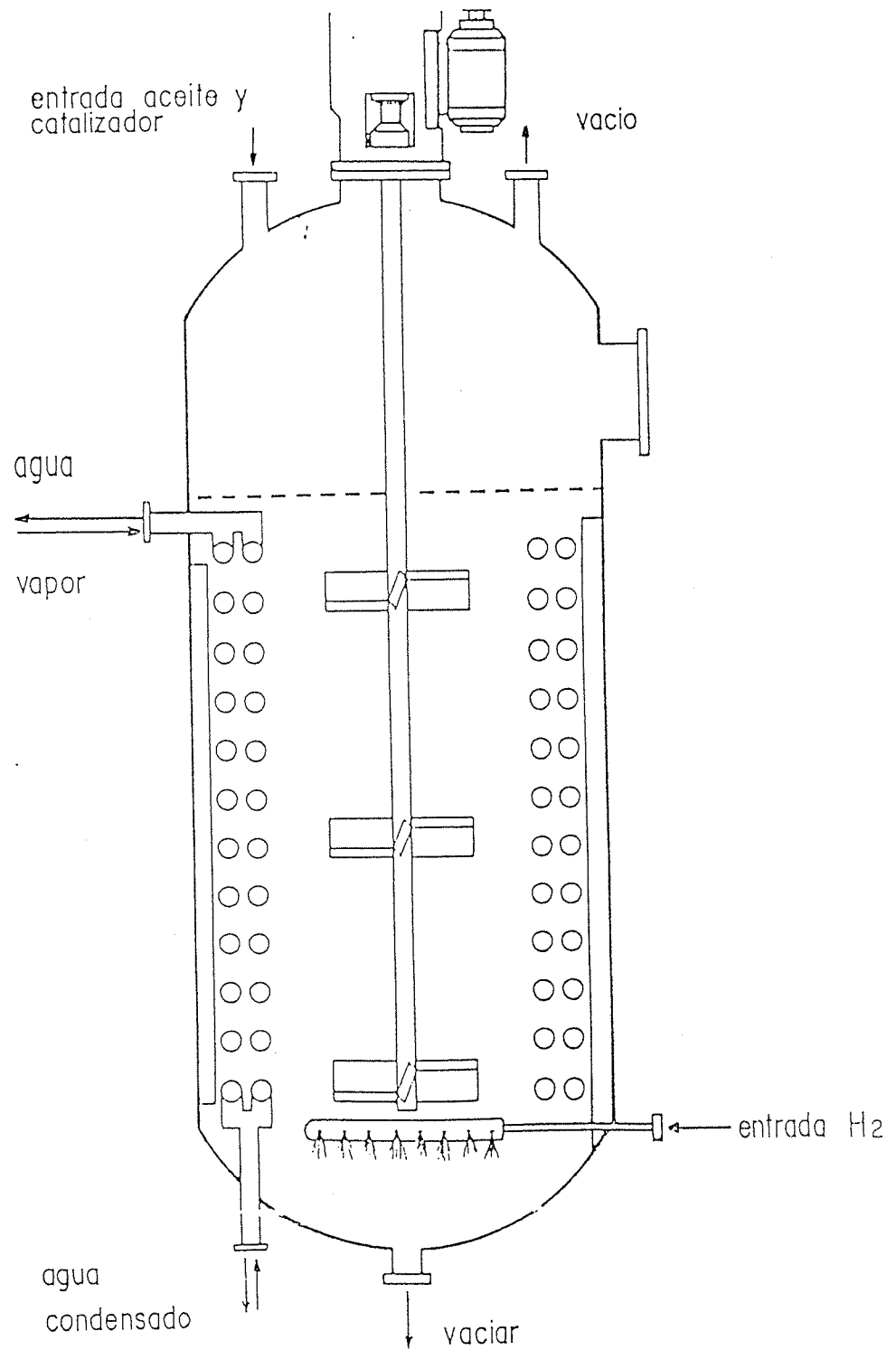


Figura 1 : Reactor Extremo Cerrado (Dead End)

Hidrogenación y transesterificaciones química y enzimática



Se hace necesaria esta purga cuando, por la acumulación de impurezas gaseosas (gases inertes), provenientes del hidrógeno mismo, como de vapor de agua y oxígeno, aire proveniente del aceite o gases de reacciones secundarias en la materia grasa misma o sus impurezas, el volumen de gases reduce la presión parcial del hidrógeno y por lo tanto su solubilidad en el aceite.

Al calcular este volumen libre se supone que no se admitirá durante el proceso más de un 25%, en volumen, de impurezas en el gas hidrógeno, o sea, una reducción de un 25% en la presión parcial del hidrógeno.

La solución del gas hidrógeno en el aceite, cuando está libre de impurezas gaseosas (99,8%), depende de la temperatura y de la presión, y aumenta con ellas. Por ejemplo, para 1 m<sup>3</sup> de aceite a la presión de 1 atm de H<sub>2</sub>, la cantidad de gas disuelta en el aceite es de:

79 litros a 100°C  
104 litros a 150°C  
119 litros a 180°C

Para conocer la solubilidad del hidrógeno en aceite se puede utilizar la correlación de Wisniak y Albright (1961)

$$S = 0,0295 + 0,000469 t \quad (\text{para 1 L de aceite a 1 Atm})$$

Es evidente que al bajar la presión parcial del hidrógeno en el espacio libre, se afecta su solubilidad en el aceite.

En estos reactores "Dead end" o de extremo cerrado, el período de reacción o burbujeo, o sea cuando está entrando hidrógeno (gassing), es del orden de  $\frac{1}{3}$  a  $\frac{1}{2}$  del tiempo total que se emplea en una operación de hidrogenación. El tiempo muerto o perdido lo forman los períodos de carga y descarga del aceite, los calentamientos, el enfriamiento y el de control del proceso.

En cuanto a los serpentines, se debe decir que, dada la exotermicidad de la reacción, es más crítico el serpentín de enfriamiento que el de calefacción y por esta razón, cuando se trata de altos descensos del IV, sobre valores de  $\Delta IV = 100-120$ , se debe recurrir a enfriadores externos para no ocupar tanto volumen interior del reactor.

Cuando se está por alcanzar el punto final deseado del proceso, el que se estima sobre la marcha, en base al hidrógeno consumido (se calcula por el descenso de la presión de uno de los estanques de almacenamiento de hidrógeno a alta presión que alimenta al reactor; o por un medidor de hidrógeno apropiado, como el de un tipo de orificio; o uno de desplazamiento positivo, ambos con compensadores para las diferencias de presión y temperatura), se suspende el flujo de hidrógeno y se detiene el agitador con lo que se detiene la reacción y se hace determinaciones rápidas, en el mismo terreno, para corroborar los resultados deseados, como son el índice de refracción, los puntos de fusión de capilar abierto o de gota y eventualmente IV.

Comprobados los resultados, se comienza a enfriar el aceite en el reactor y se pone en marcha el agitador para consumir el hidrógeno que se encuentra disuelto en el aceite y el que se encuentra en el espacio libre o extremo cerrado. A medida que se consume este hidrógeno, la presión en el interior del reactor baja y cuando se estabiliza, se deja con una presión absoluta de 10 mm Hg, por intermedio de un eyector de vapor de dos etapas. Esta cantidad de gas hidrógeno, que es del orden de 3 a 4% del total consumido en el proceso, incide poco en un posterior descenso del IV, después de los controles. El reactor luego se pone a la presión atmosférica introduciendo gas nitrógeno.

La temperatura de enfriamiento es de 100°C, y corresponde a la temperatura con que se opera en los filtros prensa, que en general son de telas de lona o papel filtro y de descarga cerrada.

El catalizador recuperado en los filtros que aún tiene actividad se reutiliza en nuevas hidrogenaciones. Esta actividad se pierde porque las impurezas de la materia grasa lo envenenan, especialmente con los compuestos de fósforo (fosfátidos) y de azufre (thioglucoídos).

Finalmente, el aceite se somete a una refinación completa con tres objetivos específicos:

1º Bajar la acidez, la que se ha elevado a valores de 0,3 a 0,5% durante el proceso por el efecto de la hidrólisis con el agua que contiene el hidrógeno introducido.

La otra fuente de humedad en el reactor es la que lleva el aceite y que según las etapas de refinación previas a la hidrogenación, blanqueo, secado o desodorización, pueden ser del orden de 0,1 a 0,4%.

2º Eliminar residuos de níquel, que restan en el aceite después de eliminar el catalizador por filtración y que son de alrededor de 8 a 10 ppm. Esta cantidad es disminuida, después de la refinación, a valores de 0,1 a 0,5 ppm.

3º Desodorización, que elimina por la destilación con arrastre de vapor de agua, las impurezas volátiles de mal olor, formadas en el curso de la reacción, como son las cetonas y aldehídos y principalmente aquel que es el responsable del olor característico de la hidrogenación: el 6-trans-nonemal, como se mencionará más adelante ya que es posible reducir su formación durante el proceso.

El mecanismo de la hidrogenación de los triglicéridos o más bien de sus ácidos grasos, es muy complejo por las varias reacciones que se producen y que conducen a compuestos diferentes. Estos compuestos, en cierta medida, como se verá más adelante, se pueden controlar, en el curso del proceso, recurriendo a jugar con sus variables que son: temperatura, presión, cantidad y tipo de catalizador empleado.

Al hidrogenar una materia grasa, junto con saturar con hidrógeno algunos enlaces dobles, se producen reacciones de isomerización, ya sea de posición o geométricas. En ambos casos, los productos que se obtienen son de mayor punto de fusión que el producto inicial, con la diferencia que los isómeros son productos de propiedades reológicas más deseables que los que se obtienen por simple saturación de los enlaces dobles sin isomerización (ver tablas 4a, 4b y 4c).

Tabla 4a : Puntos de Fusión de Acidos Octadecenoico		
Posición de insaturación	Punto de Fusión cis	Punto de Fusión trans
2	49,0 - 50,0	57,5 - 58,5
3	49,5 - 50,5	64,5 - 65,5
4	45,5 - 46,5	58,5 - 59,5
5	12,5 - 13,5	46,5 - 47,5
6	28,0 - 29,0	53,0 - 54,0
7	12,0 - 13,0	44,5 - 45,5
8	23,5 - 24,0	51,5 - 52,5
9	10,0 - 11,0	44,5 - 45,5
10	22,5 - 23,5	52,5 - 53,5
11	12,5 - 13,5	43,5 - 44,5
12	27,0 - 28,0	52,0 - 53,0
13	26,5 - 27,0	43,5 - 44,5
14	41,5 - 42,5	53,0 - 53,5
15	40,5 - 41,5	58,0 - 59,0
16	53,5 - 54,5	65,5 - 66,5
17	55,5, - 56,5	

Tabla 4b : Puntos de Fusión de Acidos cis, cis Octadecadienoicos			
Posición de insaturación	Punto de Fusión (°C)		
2,5	34,0	-	36,0
3,6	22,0	-	23,0
4,7	11,0	-	12,0
5,8	- 8,0	-	- 9,0
6,9	- 10,5	-	- 11,5
7,10	- 15,0	-	- 16,0
8,11	- 15,5	-	- 16,0
9,12	- 8,0	-	- 9,0
10,13	- 10,5	-	- 11,0
11,14	4,5	-	5,5
12,15	18,0	-	18,5
13,16	20,5	-	21,5
14,17	37,0	-	37,5

Tabla 4c : Puntos de Fusión de Ácidos trans, trans Octadecadienoicos

Posición de insaturación	Punto de Fusión (°C)		
5,12	26,5	-	27,0
6,12	37,0	-	37,5
7,12	26,5	-	27,0
8,12	38,5	-	39,0
9,12	26,0	-	26,5
10,12	54,5	-	55,0
6,12	37,0	-	37,5
6,11	27,5	-	27,0
6,10	40,5	-	41,0
6,9	14,0	-	16,0
6,8	52,0	-	52,5

Estas tablas muestran las variaciones de los puntos de fusión de los isómeros de posición en algunos ácidos grasos CIS y TRANS.

El objetivo de la hidrogenación es obtener productos de buena estabilidad y la estabilidad está directamente relacionada con el número de enlaces dobles que tengan sus ácidos grasos. A mayor insaturación, mayor posibilidad de deterioro de la materia grasa por oxidación.

#### OXIDACION ATMOSFERICA (Enranciamiento)

Acido Graso Oxidación	Velocidad relativa de
C18 Esteárico	1
C18:1 Oleico	6
C18:2 Linoleico	50
C18:3 Linolénico	100
C20:4 Araquidónico	200

El número de la derecha indica la velocidad relativa con que se oxidan (oxidación atmosférica o enranciamiento) estos ácidos grasos.

Como se puede apreciar, el ácido linoleico (C18:2) se oxida ± 10 veces más rápidamente que el ácido oleico (este ácido no tiene grupo CH<sub>2</sub> entre dos enlaces dobles, que es un grupo muy reactivo).

El ácido linolénico (C18:3) se oxida 100% más rápidamente que el ácido linoleico, y al ácido araquidónico (C20:4), 100% más rápidamente que el ácido linolénico.

Es por esta razón que lo que se pretende al hidrogenar es ir saturando los enlaces dobles por orden, o sea, primeramente los ácidos grasos más insaturados y luego los demás en orden decreciente de sus insaturaciones.

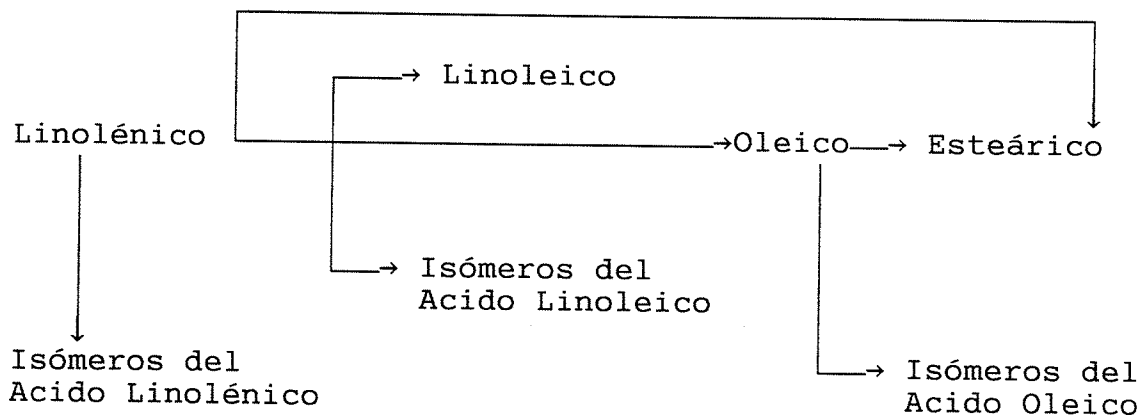
No se llega a la saturación completa de los enlaces dobles, porque entonces se obtendría una estearina (punto de fusión 70°C aprox.), o sea, un producto sin insaturaciones de punto de fusión muy alto, entre 60 y 80°C, según la procedencia de la materia grasa de partida. Es por esta razón que las hidrogenaciones siempre se dicen parciales.

Esta forma de saturación de los enlaces dobles de acuerdo a su insaturación decreciente, es lo que se conoce industrialmente como selectividad de la hidrogenación.

Se supone un caso muy simple, el de un aceite cuyos ácidos grasos sean solamente cuatro (este sería el caso del aceite de soya), a saber:

Acido linolénico con 3 enlaces dobles	C18:3
Acido linoleico con 2 enlaces dobles	C18:2
Acido oleico con 1 enlace doble	C18:1
Acido esteárico con 0 enlace doble	C18

El esquema de la reacción de hidrogenación sobre estos compuestos es el siguiente:



El ácido linolénico, C18:3, tiene las posibilidades siguientes:

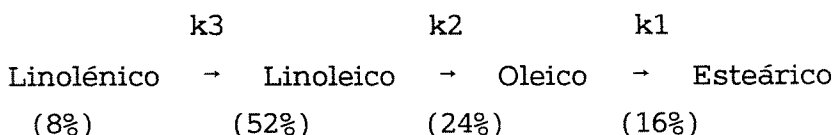
- Pasar, por adición de hidrógeno, a ácido linoleico natural, C18:2 (9C, 12C) N = 6, o algunos de sus isómeros de posición y geométricos.
- Al adicionar 2 moles de hidrógeno, pasar directamente a oleico, C18:2 (9C), o a alguno de sus isómeros de posición y geométricos.
- Al adicionar 3 moles de hidrógeno, pasar directamente a ácido esteárico, C18.

Por último, el ácido linolénico que no se hidrogena, puede dar isómeros de posición y geométricos, de este mismo ácido. Esto mismo puede darse para los ácidos linoleico y oleico, es decir, sin hidrogenarse pueden isomerizarse.

Hidrogenar selectivamente es reducir la insaturación de los ácidos grasos en orden estrictamente decreciente, en cuanto al número de enlaces dobles; es decir, se reduce primeramente los de 3 a 2, luego los de 2 a 1 y finalmente los de 1 a 0 (en este caso se llegaría a la saturación total que es lo que no se hace; siempre se hidrogena parcialmente).

Este es, generalmente, el caso que se pretende alcanzar en las modificaciones por hidrogenación, para mejorar la estabilidad de los aceites sin subir mucho el punto de fusión de la materia grasa, o sea, sin formar ácido estearico o por lo menos la menor cantidad posible.

Si se ignoran los isómeros, que inevitablemente se producirán en mayor o menor cantidad, el esquema anterior se puede expresar más sencillamente así (ver figura anterior):



donde:

- k<sub>3</sub> : Constante de velocidad de reacción para pasar de C18:3 a C18:2
- k<sub>2</sub> : Constante de velocidad de reacción para pasar de C18:2 a C18:1
- k<sub>1</sub> : Constante de velocidad de reacción para pasar de C18:1 a C18

Matemáticamente se expresa la selectividad para el caso concreto de los cuatro ácidos grasos mencionados, por las relaciones siguientes:

$$S_{3.2} = \frac{k_3}{k_2} \quad S_{3.1} = \frac{k_3}{k_1} \quad S_{2.1} = \frac{k_2}{k_1}$$

Se ha establecido fórmulas que dan estos valores en función de las concentraciones finales e iniciales de los ácidos grasos mencionados (ver Tabla 5).

Tabla 5 : Valores de selectividad para catalizadores de Níquel y Cobre-Cromo		
Selectividad	Ni	Catalizador Cu-Cr
$S_{3.2}$	1,5 - 2,5	8 - 11
$S_{2.1}$	60	100
$S_{3.1}$	90 - 150	800 - 1100

Por ejemplo, para el aceite de soya hidrogenado con catalizador de Ni:

$$S_{3.2} = 1,5 - 2,5$$

Usando catalizador de Cu-Cr se puede alcanzar valores de:

$$S_{3.2} = 8 - 11, \text{ lo que mejora notablemente la selectividad } S_{3.2}.$$

Para los mismos casos anteriores

$$S_{2-1} \text{ con Ni} = 60$$

$$S_{2-1} \text{ con Cu-Cr} = 100$$

$S_{3-1} = (S_{2-1}) (S_{3-2})$ , o sea, estos valores  $S_{3-1}$  para los casos anteriores son:

$$S_{3-1} \begin{array}{l} \text{Ni} = 90 - 150 \\ \text{Cu-Cr} = 800 - 1100 \end{array}$$

En el caso de la hidrogenación de los aceites de pescado, que como ya se vio, constituyen el 90,8% del total de los aceites hidrogenados en nuestro país, dada la cantidad enorme de ácidos grasos diferentes y la alta insaturación de ellos, el proceso de hidrogenación tiene por objeto primordial bajar selectivamente las insaturaciones altas, para conseguir una buena estabilidad.

Los ácidos grasos de número impar de carbono y los con cadenas ramificadas, son muy pequeños en porcentaje, como se puede apreciar en la tabla 6. Sólo se encuentran en los aceites y grasas de origen animal (leche materna).

---



---

Tabla 6 : Acidos Grasos Menores en Aceite de Pescado  
(Ramificados y de Cadena Impar)

---

Carbones Impares	%
C17	1,0
C19	0,5
C21	0,1
Cadena Ramificada	%
C15	0,5
C17	0,3
C18	0,8
C19	0,1

---



---

En las tablas 7, 8 y 9 se presentan datos en cuanto a la composición de sus ácidos grasos, donde figuran los aceites de las especies más comunes de nuestro país: la anchoveta, la sardina y el jurel. Además los aceites de pescado de Chile presentan valores muy interesantes de EPA y DHA, ambos N=3, según se aprecia en la Tabla 10.



**Tabla 7 : Composición de aceite de Sardina, pilchard**

NOMBRE  
 Común : Sardine, Pilchard  
 Biológico : Sardinops sagax(Chile/Perú)-Sardine oil(Canadá)-Pilchard oil  
 Sardinops ocellata(S. Africa)-Pilchard oil Sardinops melanostica(Japan)-Sardine oil

LOCALIZACION : Costas de S.Africa,Chile,Perú,Costas Atlánticas de Canadá y U.S.A.

CARACTERISTICAS :

Identificación :

Densidad relativa (S.G. 25/25°C) 0,914-0,921 (33)

Indice de Refracción  $n_D^{65}$  1,4634-1,4648 (33)

$n_D^{60}$  1,4668-1,4672 (4)

Valor de Saponificación, mg KOH/g 188-199 (33)

Indice de yodo, Wijs 159-192 (33)

Abril 196, Julio 187, Oct 203 (10)

141

158

Materia Insaponificable, % 0,1-1,25 (33)

Abril 1,6, Julio 2,6, Oct 6,4 (10)

Composición de ácido graso, %

Referencia	3	6	34	2	35	33	23
Proce-	Pilchard	Sardina	Pilchard	Pilchard	Pilchard	Sardina	Pilchard
dencia	S.Africa	Perú	Chile	S.Africa	S.Africa	Japón	Canal Inglés
Fecha	SD	SD	Dic 85	Ene May	SD	SD	Ene
14:0	7,8	8	9,6	7,7 12,0	4,6	6,6	-
15:0	0,4	trazas	1,3	- -	0,3	-	-
16:0	15,7	19	25,3	15,2 9,6	22,1	15,5	21,1
16:1	8,5	10	9,8	11,5 12,7	8,3	9,5	6,4
16:2	2,0	-	-	- -	-	-	-
16:3	2,0	-	-	- -	-	-	-
16:4	3,2	-	-	- -	1,3	-	-
17:0	0,8	trazas	-	- -	1,1	-	-
18:0	3,7	3	4,2	2,4 1,6	5,2	3,7	3,6
18:1	9,3	14	11,2	11,3 7,5	14,1	17,3	15,9
18:2	1,5	1	1,6	0,9 0,7	1,6	2,5	2,1
18:3	1,1	trazas	0,3	0,7 0,4	-	1,3	1,0
18:4	2,2	3	-	- -	3,1	2,9	-
20:1	2,5	2	1,4	3,6 1,4	2,0	8,1	7,7
20:3	1,7	-	1,4	- -	-	-	-
20:4	0,8	1	0,7	- -	2,9	2,5	-
20:5	19,3	22	14,7	20,6 35,2	16,1	9,6	8,7
22:1	3,1	trazas	-	2,3 0,9	0,6	7,8	6,1
22:5	2,4	2	1,8	- -	0,8	2,8	0,9
22:6	6,5	4	15,2	13,3 4,4	11,4	8,5	12,4
otros	5,5	11	1,5	10,5 13,6	4,5	1,4	14,1
Ind.yodo	182	-	212	- -	-	-	158

SD : Sin datos

Tabla 8 : Composición de Aceite de Jurel, horse mackerel, maasbanker  
NOMBRE

Común	: Jurel, horse mackerel, maasbanker			
Biológico	: Trachurus murphyi (Chile)- Jurel. Trachurus trachurus (S. Africa) - Maasbanker. Caranx trachurus			
LOCALIZACION	: S. Africa, Costas Pacíficas de S. América.			
CARACTERISTICAS:				
Identificación :				
Densidad relativa	0,9227 (20°C)		(30)	
Indice de Refracción $n_D^{25}$	1,4741-1,4758		(30)	
Valor de Saponificación mg KOH/g	Maasbanker S.Africa 193,7		(31)	
Indice de yodo, Wijs	Chile, norte 193 sur 179		(3)	
	Maasbanker S.Africa 158-170		(6)	
Materia Insaponificable, %	Maasaker S.Africa 3,6, 1,5, 1,3		(30)	
Composición de ácido graso, %				
Fuente de Referencia	3		30	
	Chile		S. Africa	
Fecha	norte	sur	Atlántico del Sur	
	SD	SD	Nov 85	Mar 85
14:0	7,2	7,2	8,7	8,6
15:0	0,8	0,8	0,3	0,3
16:0	19,4	19,6	14,0	17,6
16:1	7,8	8,5	6,9	9,0
16:3	-	-	1,5	1,3
16:4	-	-	1,9	1,4
17:0	1,0	1,1	0,2	-
18:0	3,4	3,9	2,7	3,9
18:1	12,2	15,2	6,4	11,9
18:2	1,2	1,1	1,1	1,2
18:3	0,6	0,6	-	-
18:4	2,0	1,9	1,8	1,3
20:0	-	-	0,4	0,3
20:1	2,0	1,8	9,1	5,8
20:3	-	-	0,3	0,3
20:4	0,6	0,7	1,1	1,0
20:5	16,4	12,6	10,9	12,6
21:5	-	-	0,4	0,3
22:0	-	-	0,2	-
22:1	1,0	1,1	18,1	11,2
22:5	2,2	1,8	1,8	2,2
22:6	12,8	14,3	5,9	6,5
24:1	-	-	1,0	0,5
otros	9,4	7,8	5,3	2,8

SD : Sin dato

Tabla 9 : Composición de Aceite de Anchoveta, Anchovy

NOMBRE

Común : Anchovy Anchoveta  
 Biológico : *Engraulis capensis*(S.Africa). *Engraulis ringens*(Chile/Perú)-  
 Anchoveta. *Engraulis mordax*(Baja California)-Northern Anchovy  
 LOCALIZACION : Costas del Sur y Sur-oeste de Africa, Chile, México(Pacífico)

CARACTERISTICAS:

Identificación :

Densidad relativa	0,93 (21°C)	(18)
Indice de Refracción $n_D^{60}$	1,4668-1,4672	(4)
Valor de Saponificación, mg KOH/g	191-193,5	(6)
Indice de yodo, Wijs	180-198,5	(6)
	min 178, máx. 184, prom. 183	(18)
Materia Insaponificable, %	3 máx	
	min 0,3, máx, 1,0, prom. 0,7	(18)

Composición de ácido graso, %

Fuente de Referencia	3 S.Africa	3 Chile		3 Baja California	3 Perú
Fecha	SD	SD	SD	SD	SD
14:0	6,9	11,2	10,3	8,3	7,5
15:0	-	1,3	0,4	1,0	0,6
16:0	20,3	20,4	16,7	19,5	17,5
16:1	9,4	7,9	11,3	9,1	9,0
17:0	-	2,0	0,5	1,1	0,6
18:0	3,7	6,8	3,1	3,3	4,0
18:1	13,7a	12,2	9,0	16,9b	14,0a
18:2	1,0	3,3	1,3	0,9	1,9
18:3	-	0,8	0,3	0,6	1,3
20:1	3,5b	2,0b	7,8b	4,5	4,8b
20:4	0,8	0,3	0,3	0,9	0,8
20:5	19,6	10,1	18,5	18,2	17,0
22:1	2,6	2,0	3,8	1,6	1,2
22:5	1,3	1,0	1,8	-	1,6
22:6	9,3	9,2	4,3	10,9	8,8
otros	7,9	9,5	10,6	3,2	9,4
Ind. yodo	-	-	163	185	181

SD : Sin dato

a=ácidos 18:1 y 16:4 combinados

b=ácidos 20:1 y 18:4 combinados

Tabla 10 : Contenido de EPA y DHA de Aceite de Pescado de Chile (%)

Especie	EPA	DHA
Jurel	12,6/16,4	12,8/14,3
Sardina	14,7	15,2
Anchoveta	10,1/18,5	4,3/ 9,2

En el caso de los aceites de pescado, se presentará como ya se hizo para el aceite de soya, como se entiende la selectividad.

Por supuesto, que también en este caso se debe hacer una suposición simplificatoria; se debe hacer abstracción de la formación de isómeros (Tabla 11).

Tabla 11 : Selectividad en Hidrogenación de Aceites de Pescado

	$k_6$	$k_5$	$k_4$	$k_3$	$k_2$	$k_1$						
Hexano	→	Penteno	→	Tetraedo	→	Trieno	→	Dieno	→	Monoeno	→	Saturado

Las constantes de la velocidad de la reacción tiene el mismo significado anterior, es natural que, en este caso, lo que se pretende en la hidrogenación es que las selectividades decrezcan en el orden siguiente:

$$\frac{k_6}{k_5} > \frac{k_5}{k_4} > \frac{k_4}{k_3} > \frac{k_3}{k_2} > \frac{k_2}{k_1}$$

En el proceso de hidrogenación no sólo se persigue la selectividad, sino que se pretende además obtener, según el stock básico que se esté preparando, una determinada consistencia y con este objeto se juega con sus variables que son: presión, temperatura, concentración (o cantidad) y tipo de catalizador (mayor o menor actividad), para obtener también isomerizaciones.

En el cuadro 2, se indica en que forma actúan estas variables en cuanto se refiere a selectividad y formación de isómeros.

Cuadro 2 : Influencia de las Variables de Proceso en la Selectividad e Isomerización		
Variables de Proceso	Selectividad	Isomerización
Aumento temperatura	Sube	Sube
Aumento presión	Baja	Baja
Aumento cantidad de catalizador	Sube	Sube
Aumento de la actividad del catalizador	Sube	Baja

Temperatura baja se considera :	150°	-	160° C
Temperatura alta se considera :	180°	-	200° C
Presión alta se considera :	3	-	5 Bars
Presión baja se considera :	0	-	3 Bars

Como se puede apreciar en el Cuadro 2, con la excepción de la actividad del catalizador, los cambios en las variables del proceso, tienen el mismo efecto sobre la selectividad y la isomerización.

En lo que respecta al catalizador, y cuando se refiere a la calidad, el procesador, de acuerdo con sus necesidades, tiene una gama amplia para elegir de las que ofrecen los fabricantes de ellos. Por ejemplo, en el caso del catalizador Ni se puede disponer de los siguientes que ofrece el fabricante Unichema Internacional:

## Pricat 9000

Precipitado químicamente, reducido en seco, con un 22% de Ni en un soporte de sílice poroso. Disponible como hojuelas en aceite endurecido; se recomienda como catalizador estándar cuya actividad, selectividad y resistencia a los venenos permite su empleo en las hidrogenaciones de aceites comestibles y técnicos, como el aceite de ricino.

## Pricat 9906

Similar al 9000, pero especialmente desarrollado para efectuar una selectividad óptima en la hidrogenación de poli-insaturados a monoenos.

## Pricat 9908

Similar al 9000 en varios aspectos, pero en este caso, produce una gran proporción de isómeros trans, junto con una hidrogenación selectiva poli-insaturados a monoenos. Se puede re-usar varias veces, cuando se quiere obtener curvas de Índice de Grasa Sólido (SFI) de pendiente alta.

En cuanto a la cantidad de catalizador que se debe emplear, esta depende en gran parte de su actividad y del grado de agitación o turbulencia del reactor. En general los reactores "Dead End", para su grado de agitación como el mostrado en la Figura 1, necesitan alrededor de un 0,1 a 0,2% de Ni con respecto al aceite por procesar.

A medida que la hidrogenación avanza y el punto de fusión de la materia grasa aumenta, el nivel de isómeros trans llega a un máximo y luego desciende. Estos máximos se producen en la región de los 35°C, al utilizar el método del capilar abierto, la materia grasa asciende por el capilar. A este punto de fusión, si se ha empleado catalizador fresco (no de re-uso) y activo, el aceite alcanzará alrededor de un 30% de isómeros trans. Si se emplea un catalizador de re-uso, con menor actividad, semi-envenenado, los isómeros trans pueden llegar a 50%.

El contenido de ácidos grasos trans se puede reducir, sin pérdida apreciable de la selectividad, si se opera a 160°C.

Cuando se requiere puntos de fusión de 40°C o más altos, la elección de las condiciones del proceso, con respecto a selectividad vs isomerización, son progresivamente de menor importancia.

Los ácidos grasos con tres o más enlaces dobles, como el ácido linolénico en los aceites de soya, raps, y los otros en los aceites de pescado, puede formar, en condiciones extremas de temperatura (200°C y mayores), un compuesto muy perjudicial, desde un punto de vista organoléptico, a partir del ácido linolénico normal, C18:3 (9c, 12c, 15c) N=3, el que, por saturación de un enlace doble y cambio de una posición cis por una trans, da el ácido graso C18:2 (9c, 15t) N=3. Este ácido graso al oxidarse posteriormente y cortar una cadena en el enlace 9, da el aldehído 6-trans-nonenal, que es el responsable del olor y sabor característico a hidrogenación y detectable en concentraciones de hasta una parte en 1000 millones.

También, en estas condiciones extremas de temperatura se pueden formar ácidos aromáticos. Estos compuestos aromáticos son biológicamente indeseables pues se ha demostrado que tiene efectos tóxicos, en este caso se dice que son cancerígenos.

Felizmente, para prevenir su formación se ha ideado un proceso de hidrogenación de los aceites de pescado o marinos.

El proceso consiste en emplear presiones de hidrógeno de 3 a 4 Atm y temperaturas de 150° a 160°C, en la primera etapa de la reacción, hasta que los trientos hayan sido eliminados. Después se procesa en condiciones más selectivas, o sea, 0 a 1 Atm y 180° a 200°C.

Se ha establecido una correlación matemática que da el valor del IV sobre el que se pueden variar la temperatura y la presión para pasar a la segunda etapa, en función del IV inicial de la materia grasa.

$$0,002 * (IV \text{ inicial})^2 = IV \text{ para iniciar la segunda etapa}$$

Ejemplo:

$$\text{Si IV inicial} = 160; \text{ segunda etapa} = 51,2 \text{ IV}$$

### 3. ISOMEROS DE POSICION Y GEOMETRICIOS EN LAS MATERIAS GRASAS

En la Tabla 12 se da un análisis de 2 aceites líquidos de soya, semi-hidrogenados y winterizados, que es la forma como se consume este aceite en los EE.UU., para darle más estabilidad contra la rancidez oxidativa.

También se da el análisis de cuatro shortenings o mantecas.

Muestra	Composición de Acidos Grasos (GLC) <sup>a</sup> , %					Trans (IR) %	Esteres de Dienos Conjugados (UV) Oleato %		Valor Máximo de Linoleato %
	P	S	M	D	T		%	%	
Aceite Líquido A	8,0	3,3	47,6	37,4	3,8	12,0	0,4	29,9	32,2
Aceite Líquido B	10,9	4,4	38,8	41,8	4,8	4,9	0,4	26,9	38,5
Manteca C	17,4	11,2	41,2	27,4	2,7	16,6	0,6	21,1	24,1
Manteca D	14,5	10,3	62,3	11,8	1,0	29,2	0,5	26,1	6,6
Manteca E <sub>b</sub>	13,1	10,9	50,5	25,5	-	20,5	0,6	24,1	19,7
Manteca F	9,9	10,7	62,6	10,4	1,6	23,5	0,3	31,3	7,0

<sup>a</sup>p = palmitato, S = estearato, M = monoenoato, D = dienoato, T = trienoato

<sup>b</sup>Muestra F contenía 2,6% de palmitoleato y 2,1% de un componente no identificado que tiene un tiempo de retención GC entre dieno y trieno (H. J. Dutton)

En los monoenos, o sea de un enlace doble, el porcentaje de oleato se refiere al ácido oleico natural o por antonomasia, o sea el porcentaje de linoleato corresponde al ácido graso natural linoleico, o sea el C18:2 (9 cis, 12 cis). Como se puede apreciar, el contenido de ácido linoleico natural y esencial disminuye con la hidrogenación. En cuanto a los compuestos trans, estos varían entre el 5 y 30%.

En la Figura 2 se muestra la distribución posicional o migraciones del enlace doble, en la fracción del ácido graso C18:1 cis, de seis muestras comerciales, de shortening y aceites vegetales (semi-hidrogenados), como se puede apreciar, predomina la posición 9 y la 12, con cantidades pequeñas en las posiciones 8, 10, 11, 13. En la Figura 3 se muestra la distribución posicional o migraciones del enlace doble, en la fracción del ácido graso C18:1 trans, de seis muestras comerciales, de shortenings y aceites vegetales (semi-hidrogenados), en esta fracción de monoenos trans predominan los trans 10 y 11, con menores cantidades en varias posiciones entre la 6 y la 14. Estas dos últimas figuras demuestran la complejidad de las migraciones de los enlaces dobles.



Composición (%)

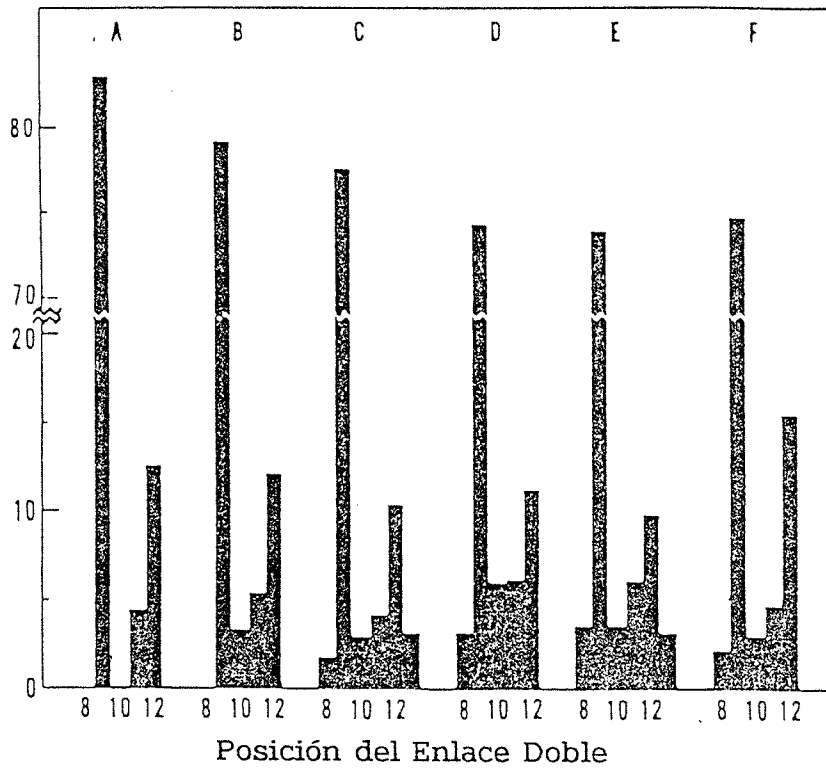


Figura 2 : Posición del Enlace Doble en las Fracciones cis monoeno de Grasas Hidrogenadas Comerciales

Composición (%)

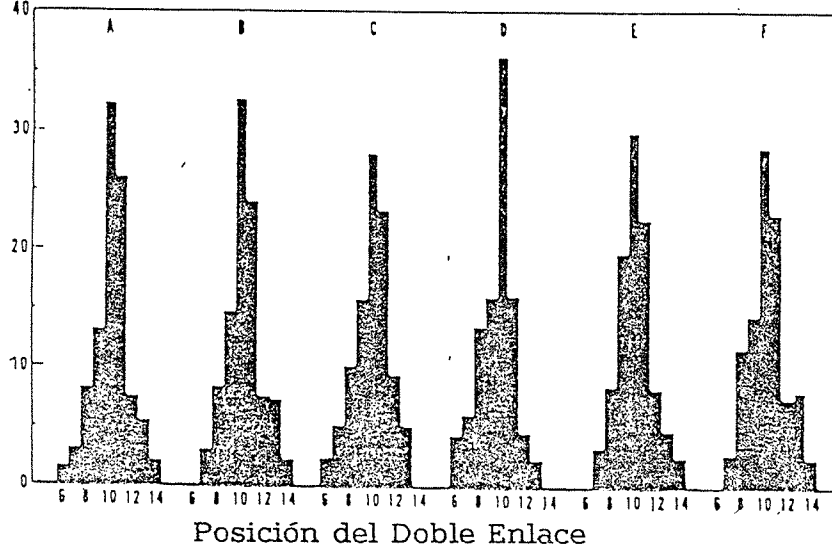


Figura 3 : Posición del Doble Enlace en las Fracciones trans monoeno de Grasas Hidrogenadas Comerciales

#### 4. LOS ISOMEROS Y SU POLEMICA (1ª parte)

Con respecto a los isómeros trans se debe decir que, desde el punto de vista industrial, en algunos casos son deseados por las propiedades reológicas que poseen y sus puntos de fusión bajos, que los hacen muy apropiados en la preparación de bases para mezclas de materias grasas destinadas a margarinas.

En el segundo caso, como ejemplo típico, se dará el del aceite de soya líquido que se expende en EE.UU. como aceite "Specially processed", el que, previamente se semi-hidrogena, para reducirle el contenido de ácido linolénico, de 3 enlaces dobles, de 8-9% a 2-4%, y luego se winteriza para evitar su enturbiamiento a temperaturas bajas.

Mientras menos compuestos trans se produzcan y la reacción se oriente a pasar solamente los tri-insaturados a di-insaturados, mejor será el rendimiento en la winterización, o sea, menos sólidos será necesario separar.

Otro caso típico es el de la semi-hidrogenación de los aceites de pescado, para obtener fracciones líquidas estables para mezclar con aceites vegetales. Aquí también se trata de obtener una fracción líquida importante (70-80%) y el menor contenido de sólidos posibles, para mejorar el rendimiento en la winterización posterior.

En ambos casos se necesita operar con selectividades altas y contenido bajo de isómeros trans, que son sólidos.

De acuerdo con el cuadro 2, esta condición la da el empleo de catalizadores activos, vale decir, frescos y no de re-uso y aceites refinados de buena calidad original, para evitar el envenenamiento del catalizador, que conduce a contenidos altos de isómeros.

La otra solución y la más elegante, según se decía hace 20 a 30 años, es el empleo de catalizadores de Cu-Cr, que según se vio tienen valores de  $S_{3-2}$  de 8 a 11, en vez de 1,5 a 2,5 como el catalizador de Ni.

## 5. CATALIZADORES DE COBRE

Por su atractiva selectividad alta, desde 1960, cuando los japoneses produjeron un aceite de pescado parcialmente hidrogenado, como un líquido estable, se sucedieron las investigaciones con catalizadores de cobre, siendo entre ellos el más popular el de Cobre-Cromo, una mezcla de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y óxido de bario ( $\text{BaO}$ ).

En EE.UU. hubo gran interés por las cantidades de aceite de soya que se estabilizan bajando el contenido de ácidos linolénicos ( $\text{C}_{18}''$ , 9 12, 15) N=3 de 8-9% a 2-4%, utilizando catalizadores de Ni. Con catalizadores de Cu se puede llegar a valores de 1-2% y con un IV del aceite final mayor que el obtenido con Ni. Esto significa que la winterización (fraccionamiento) posterior da un rendimiento mejor, o sea, una mayor relación líquido/sólido.

En nuestro país, en la Pontificia Universidad Católica, se hizo varias investigaciones al respecto y son de destacar las realizadas por los Profesores Ingenieros Eduardo Castro y Fernando de la Barra. En ellas se comprobó la mejor selectividad del catalizador Cu sobre el Ni, pero las diferencias no fueron relevantes, pues como habían demostrado otros investigadores, para obtener las selectividades que aparecen en la Tabla 5, había que operar a presiones de 60 a 100 Atm, lo que junto con aumentar la velocidad de reacción notablemente, se disminuye también los isómeros (posición y trans). En las experiencias de la Pontificia Universidad Católica, se trabajó a presiones de 6-7 Atm. En estas condiciones, como demostró el investigador Coenen de Lever, el catalizador de Cu es más sensible al envenenamiento, lo que reduce su selectividad, y como no se puede re-usar (pierde actividad), su consumo es de 5 a 10 veces mayor que operar con Ni.

Hasta hoy día, los inconvenientes del uso de estos catalizadores son dos a saber:

1º No son muy activos cuando operan en las mismas condiciones de presión y temperatura que con los catalizadores de Ni. Se envenenan con facilidad y por lo tanto no se pueden re-usar, lo que encarece el costo del proceso.

Para conseguir buenas velocidades de reacción ( $\Delta\text{IV}/t$ ), similar o mejor que con Ni, se debe operar a presiones entre 60 a 100 Atm, para lo que los reactores actuales no están diseñados.

Junto con elevarse la presión y mejorar la velocidad de reacción, mejora la selectividad y se obtiene menor cantidad de isómeros trans y de posición, que se sabe tienen puntos de fusión altos.

El aceite así obtenido se winteriza y se consiguen fracciones líquidas de alta estabilidad a la rancidez oxidativa y de bajo punto de enturbiamiento, con alto rendimiento líquido/sólido.

Un reactor de la forma convencional tipo batch, de extremo cerrado, para soportar una presión de 100 Atm sería muy costoso debido al espesor de la pared necesario.

En este caso se justifica plenamente, un reactor continuo de tubo, donde la suspensión aceite-catalizador se bombea a través de un intercambiador de calor, para llevarla a la temperatura de la reacción e introducirla por la parte superior del tubo o reactor de cañería. Aquí se agrega hidrógeno y el gas se dispersa en la fase líquida, pasándolo a través de mezcladores estáticos o lechos de relleno. El gas hidrógeno se agrega también en varios puntos a lo largo del reactor. El aceite parcialmente hidrogenado, sale de la parte inferior del reactor de tubo, se filtra, se enfría y queda listo para los demás procesos, como refinación y winterización (fraccionamiento).

En cuanto al diseño estructural no hay problemas con las presiones. Una cañería de acero al carbono y de un diámetro de 8" con un espesor de pared de 15 mm, soporta presiones de 150 Atm.

2º El segundo inconveniente de los catalizadores de Cu es la eliminación de ellos del aceite.

Como se ve en la Tabla 13, el cobre metal es 44 veces más activo que el níquel como proto-oxidante en el caso señalado.

---



---

Tabla 13 : Concentración de Metal que se requiere para Reducir en 50% el Tiempo de Conservación de la Manteca de Cerdo a 98°C

Metal	Concentración (ppm)
Cobre	0,05
Manganeso	0,60
Fierro	0,60
Cromo	1,20
Níquel	2,20
Vanadio	3,00
Zinc	19,60
Aluminio	50,00

---



---

## 6. LOS ISOMEROS Y SU POLEMICA (2ª parte)

A pesar de que la hidrogenación de los aceites líquidos se realiza desde el descubrimiento del proceso, a comienzos de este siglo, desde hace unos 20 años, a esta parte y en los últimos 10 años principalmente, se ha centrado el interés de los bioquímicos, los nutricionistas y profesionales de la salud en los cambios que se producen, como reacciones secundarias en los ácidos grasos en lo que respecta, exclusivamente a su isomerización.

Aún cuando estos isómeros se han detectado también en la leche de los rumiantes donde se producen por procesos de biohidrogenación en la panza de estos animales, las cantidades de estos isómeros son mínimas con respecto a las que, en general, se encuentran en las margarinas y mantecas hidrogenadas, cuyos valores, para los isómeros trans oscilan entre 20 y 40%.

En un taller (workshop) organizado por la Sección Canadiense de la AOCS, en octubre de 1994, para hablar sobre "Desarrollo y Procesamiento de Aceites Vegetales para la Nutrición Humana", W. M. N. Ratnayake, del Departamento de Salud de Canadá dijo que los ácidos grasos trans contenidos en la leche humana varían de acuerdo con las dietas de las madres.

Muestras de leche analizadas mostraron que el promedio de ácidos grasos trans representa  $7,2 \pm 3,0\%$  para el total de los ácidos grasos de la leche y fue mayor que el contenido de trans de muestras de leche de madres de EE.UU.

El valor mínimo en las muestras de leche fue de 0,1% del total de ácidos grasos, mientras que el máximo fue de 17,2%.

Estos valores se confrontaron con datos recolectados en 1976, en un estudio realizado por Beare-Rogers, que mostró un mínimo de 6,0% y un máximo de 18,0%. Esto llevó a Ratnayake a concluir que en 20 años, en la dieta canadiense, en realidad no hubo cambios en el contenido de ácidos grasos trans.

Los estudios demostraron que el C18:1 trans es el mayor isómero trans en la leche humana canadiense, mientras que el 18:2 cis/trans y el C18:2 trans/cis, son los segundos en cantidad.

El promedio dietario de consumo de ácidos grasos trans se estima en 7-8 gramos por día, en los países del Occidente de acuerdo con un informe de "IFIC".

Los aceites hidrogenados proveen aproximadamente el 80% de los trans en la dieta.

Para Chile, que tiene un promedio de consumo de 6,7 kg/cáp/año de aceite de pescado se obtiene, considerando que éste tenga un 20% de ácido graso trans, lo que es alto si se considera que la mayor parte es fracción líquida winterizada o fraccionada en solventes, resultaría de un consumo de:

$$(6,7*1000*0,2)/365 = 3,7 \text{ g/día}$$

Aunque las dudas o los ataques relativos a los trans comenzaron a manifestarse entre 1950 y 1960, pero sin prosperar mayormente. Una publicación en 1990, de los investigadores Ronald Mensink y Matijn Katan de Holanda, relativa a los ácidos grasos trans, causó mucha inquietud cuando dijeron que los ácidos grasos trans dietarios pueden tener un efecto similar en el colesterol sanguíneo como lo tiene las grasas saturadas.

En efecto, los investigadores Mensink y Katan de Holanda reportaron que personas que se alimentaron con una dieta diaria que contenía 33 - 34 gramos de ácidos grasos trans durante 3 semanas, experimentaron un aumento de las LDL y una disminución de las HDL. Esto condujo a algunos científicos a alertar sobre el consumo de margarinas hecha con aceites parcialmente hidrogenados, agregando que estas no eran mejores que la mantequilla.

Muchos investigadores cuestionaron la validez de este estudio, observando que la dieta de EE.UU. es significativamente menor que la ensayada en el trabajo de los holandeses.

También observaron que la margarina empleada en el estudio fue significativamente diferente a la que se consume en EE.UU., donde las margarinas blandas contienen entre 13 y 20% de ácidos grasos trans y las margarinas en paquetes o duras, contiene entre 25 y 30% de ellos. La margarina utilizada en el ensayo contenía 43% de ácidos grasos trans.

Desde la fecha de esta publicación en adelante comenzaron a arreciar los ataques a los ácidos grasos trans diciendo que ellos inducían la aterosclerosis y que en el organismo se comportaban como ácidos grasos saturados y hasta se les llegó a llamar angiotóxicos. Paralelamente a esto, se comenzó una campaña para que en la etiqueta de los envases de las materias grasas hidrogenadas, margarinas y mantecas, se declarase como compuestos saturados, la suma de ellos más los isómeros trans.

La respuesta a la investigación mencionada de los investigadores holandeses la dio el Instituto Norteamericano de Mantecas Hidrogenadas y Aceites Comestibles al contribuir al financiamiento para que el Departamento de Agricultura de EE.UU. (USDA), hiciera un estudio clínico para conocer los efectos de las dietas que contengan niveles de ácidos grasos trans cercanos o iguales a la dieta típica Norteamericana.

Los resultados de este estudio se publicaron en marzo de 1994, en el "American Journal of Clinical Nutrition" y concluyeron lo siguiente: los ácidos grasos trans pueden subir los niveles de colesterol total y los LDL, cuando se comparan con el ácido oleico, pero no en el mismo grado que cuando se consumen grasas saturadas.

Los isómeros trans han sido analizados clínicamente con mucha acuciosidad desde hace muchos años y, hasta la fecha se ha detectado uno solo de ellos como dañino, me refiero al llamado isómero linoelaidico o sea el trans-trans del ácido linoleico, C18:2 (9t, 12t). Se ha comprobado que este isómero inhibe o bloquea la acción de la enzima delta 6 desaturasa( $\Delta 6$ ), impidiendo la síntesis de los ácidos grasos esenciales.

Este isómero no se ha detectado en las materias grasas hidrogenadas o sólo en trazas. Para su estudio se lo ha tenido que crear en el laboratorio, a partir de isomerizaciones químicas.

La tabla 16 muestra un análisis cromatográfico muy completo o de alta resolución, hecho por Hautsmuller en 1978, en Alemania, a un aceite de soya y a tres aceites de soya parcialmente hidrogenados. Por este análisis se puede apreciar que la cantidad de dienos no conjugados es limitada y que no se encontró el dieno o isómero linoelaídico, trans 9, trans 12, 18:2.

Tabla 14: Composición en ácidos grasos de aceites de pescados naturales, hidrogenados y fraccionados (% de ésteres metílicos)

ACIDO GRASO	ACEITE DE PESCADO INICIAL II:165	ACEITE DE PH:DD PF:36-37	ACEITE DE PH:DD PF:35-36	ACEITE DE PH:DD PF:34-34,5	AC.PESC. PARCIALM. HIDROG. II:112 PF:25-26,5	AC.PP. OLEINA NL II:116	AC.PP. OLEINA DEO. II:116	AC.PPH ESTEARINA II:100 PF: 35-35,5
C9:0	0.1	0.1	-	0.1	0.04	0.04	-	-
C12:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C13:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.1
C14:0	6.5	7.8	8.8	8.9	7.9	7.6	11.9	11.9
C14:1	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
C15:0	0.9	1	0.7	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2
C16:0	22	23.8	22.2	23	21.5	19.9	29.1	29.1
C16:1	8	4.5	2.5	3.6	7.5	8.5	5.9	5.9
C17:0	0.5	0.7	0.8	0.7	0.5	0.6	0.4	0.4
C18:0	4.4	8.8	8.2	8.1	4.8	4.4	6.1	6.1
C18:1 isómero	0.5	-	-	-	1.8	1.6	2	2
C18:1	15.3	10.5	10.4	9.6	15.2	17.4	10.7	10.7
C18:1 isómero 2	3.3	5.5	8	8.8	3.5	3.8	2.8	2.8
C18:1 isómero 3		1.6(5)	1.7(5)	2(5)	0.2(5)	0.2(5)	0.2(5)	0.2(5)
C19:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
C18:1 isómero 2	1.1	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2
C18:2	1.5	0.2	0.1	0.2	1.4	1	0.9	0.9
C20:0	0.3	1.1	0.9	0.8	0.3	0.2	0.4	0.4
C18:3	0.8	3.1	3.2	2.3	0.8	0.9	0.8	0.8
C20:1	1.8	1.7	1.9	2.3	2.6	2.5	2.6	2.6
C20:1 isómero	0.4	-	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.6
C18:4	1.5	1.4	1.2	1.2	0.6	0.6	0.5	0.5
C21:0	0.2	0.7	0.8	0.7	0.3	0.3	0.2	0.2
C22:0	0.1	0.8	0.8	0.7	0.3	0.4	0.4	0.4
C20:3	0.1	-	-	-	0.2	0.3	0.3	0.3
C20:4	0.7	2	2.2	1.9	0.9	1.2	1.1	1.1
C22:1	1.5	1.4	0.4	1.4	2.4	2.1	1.8	1.6
C22:1 isómero	0.2	0.3	0.4	0.4	0.9	0.7	0.7	0.7
C20:5 isómero 1	6	5.2	5.7	4.5	3.2	3.2	2.9	2.9
C20:5 isómero 2	0.1	5.2	5.7	4.5	3.2	3.2	2.9	2.9
C20:5 EPA	8.1	0.8	0.8	0.9	1.8	1.9	1	1
C24:0	0.03	0.4	0.2	0.1	0.5	0.4	0.5	0.5
C22:4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	0.5	0.5
C22:5	1.8	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3
C22:6 DHA	7.2	-	-	-	0.9	0.8	0.8	0.6
C24:1	0.03	-	-	-	0.2	0.1	-	-
Nº DE AC. GRASOS NO IDENTIFICADOS (% Total)	43(7.6%)	20(15.1%)	22(18.7%)	14(17.4%)	43(16.7%)	49(16.2%)	34(12.6%)	34(12.6%)

COPRONA S.A. 1988



Tabla 15: Composición en ácidos grasos de aceites vegetales naturales e hidrogenados (% de ésteres metílicos)

ACIDO GRASO	ACEITE DE SOYA INICIAL	ACEITE DE SOYA HI-DROGENADA PF:40	ACEITE DE MARAVILLA INICIAL	ACEITE DE MARAVILLA HIDROGEN. PF:40	ACEITE DE RAPS INICIAL	ACEITE DE RAPS HI-DROGENADA PF:34
C9:0	-	-	-	-	-	-
C12:0	-	-	-	-	-	-
C13:0	-	-	-	-	-	-
C14:0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
C14:1	-	-	-	-	-	-
C15:0	-	-	-	-	-	-
C16:0	11.6	12.7	7.7	8	3.6	5.4
C16:1	0.1	0.3	0.2	-	0.3	0.3
C17:0	-	-	-	-	-	-
C18:0	3.7	11.2	5.4	13.3	1.4	5.2
C18:1 isómero	-	-	-	-	0.1	-
C18:1	17.6	37.4	15.2	40.7	19.7	21
C18:1 isómero 2	1.3	24.6	0.5	23.7	1.3	17.2
C18:1 isómero 3	-	9.4 (6)	-	8.6(4)	-	4.2(4)
C19:0	-	-	-	-	-	-
C18:2 isómero	-	2.1(2)	-	1.2(2)	-	3.2(2)
C18:2	55.5	0.8	68.5	0.2	13.2	1.1
C20:0	0.3	0.2	0.3	0.2	0.8	1.5
C18:3	8.3	0.3	0.2	0.2	7.2	4.4
C20:1	0.2	-	0.2	-	8.8	3.7
C20:1 isómero	-	-	-	-	1.2	0.6
C18:4	-	-	-	-	-	-
C21:0	-	-	-	-	-	-
C22:0	0.4	0.2	0.6	0.5	0.7	2.7
C20:3	-	-	-	-	-	-
C20:4	-	-	-	-	-	-
C22:1	-	-	0.1	0.2	38.9	14.5
C22:1 isómero	-	-	-	-	-	13.7
C20:5 isómero 1	-	-	-	-	-	-
C20:5 isómero 2	-	-	-	-	-	-
C20:5 EPA	-	-	-	-	-	-
C24:0	0.1	-	0.3	-	0.7	0.2
C22:4	-	-	-	-	-	-
C22:5	-	-	-	-	-	-
C22:6 DHA	-	-	-	-	-	-
C24:1	-	-	-	-	-	-
Nº DE AC. GRASOS NO IDENTIFICADOS (%) Total	4(0.4%)	2(0.6%)	5(0.6%)	5(2.6%)	7(2%)	4(0.9%)

COPRONA S.A. 1988

Tabla 16 : Composición de ácidos grasos e isómeros de aceites de soya parcialmente hidrogenadas

Acido Graso	SBO	PHSBO <sup>b</sup>	PHSBO <sup>c</sup>	PHSBO <sup>d</sup>
16:0	11	11	11	11
18:0	4,1	4,3	7	10,5
cis-18:1	22	29	33	18
trans-18:1	-	12	12	51
cis-9, cis-12-18:2	54	31	22	-
cis-9, trans-12 plus	-	4	6	-
trans-9, cis-12-18:2	-	-	-	-
trans-9, trans-12-18:2	-	-	-	-
cis-9, trans-13 plus	-	2	4	9
trans-8, cis-12-18:2	-	2	0,5	-
18:2 conjugado	-	2,3	2,0	-
18:3, todos los isómeros	7,5	0,1	-	-
18:3 Conjugado	-	1	1	1
C>20	1	1	1	1

<sup>a</sup>Hautsmuller (5)

<sup>b,c,d</sup>Calculados IV por ej., 110, 105 y 76

Como se puede apreciar, por lo visto hasta ahora con respecto a los isómeros de los ácidos grasos, los estudios continúan y en los últimos años se ha estado trabajando con modelos en membrana y también a nivel celular, tratando de conseguir resultados que diluciden las dudas que se discuten en estas polémicas de nivel científico muy alto.

Como información interesante al respecto, se citarán tres trabajos:

1. Una reseña muy completa presentada al Departamento de Salud y Seguridad Social (DHSS) de Inglaterra, por la Asociación de Fabricantes de Harina de Pescado, con sede en Londres, en abril de 1986 sobre los compuestos trans insaturados dietarios y su relación con las enfermedades cardiovasculares.
2. Un trabajo completo presentado por Tomas H. Applewhite, el año 1994 en la Asociación Americana de la Soya, sobre "Trans, Isómeros y Nutrición Humana".
3. El concluyente trabajo presentado por Edward A. Emken, en 1994, en la Asociación Norteamericana de Grasas y Aceites, con motivo de la recepción del Premio "ALTON BAILEY", y titulado: "Conceptos Erróneos sobre las Propiedades Nutricionales y Metabólicas de las Grasas Dietarias".

Esta investigación realizada con isótopos estables (no radio-activos), es similar a la clásica empleada con isótopos radio-activos para investigar el metabolismo de los ácidos grasos en modelos animales.

La más importante diferencia entre ambos es que con los isótopos estables se pueden emplear seres humanos como modelo, que es lo que hizo Emken.

## 7. CONCLUSIONES SOBRE LA HIDROGENACION

Como se vio, este proceso al que se somete a gran parte de las materias grasa visibles destinadas al consumo humano (50-60%), produce sobre ellas los efectos siguientes:

1. Reduce el contenido de los ácidos grasos esenciales, linoleico y linolénico, en los aceites vegetales. Felizmente, el primero se encuentra en las materias grasa vegetales en cantidad apreciable y su ingesta recomendable es muy baja (1-3% de las calorías totales). Lo mismo ocurre con respecto al ácido linolénico, cuya ingesta recomendable es menor, 0,5% de las calorías totales.

En los aceites de pescado se reducen totalmente, por su gran estabilidad, los ácidos grasos EPA y DHA. Además, en estos aceites, el contenido de ácido esencial linoleico y ácido esencial linolénico son muy bajos.

Esto trae como consecuencia que el aceite hidrogenado de pescado contribuye a la dieta únicamente con su función calórica.

Si se quiere aprovechar los beneficios de sus ácidos grasos EPA y DHA, hay que ingerirlos como pescado en su estado natural, o recurrir al producto crudo que hoy, debidamente estabilizado con tocoferoles, se expende en cápsulas de manejo muy cómodo.

2. Durante el proceso de hidrogenación, como reacciones secundarias, se produce una serie de compuestos isoméricos que no tienen sus equivalentes en las materias grasas naturales, y que en general, son deseables desde el punto de vista de sus propiedades reológicas que los hacen ideales para formular materias grasas modificadas.

En cuanto al daño que estos compuesto pudieran producir al ser humano, aún no hay postulaciones valederas.

Como ejemplo se adjuntan Tabla 14 y 15 que muestran un análisis cromatográfico, en varias etapas del proceso, a un aceite de soya y a un aceite de pescado. La fuente es de Coprona, en 1988.

# TRANSESTERIFICACIONES

## QUIMICA Y ENZIMATICA

### TRANSESTERIFICACIÓN QUÍMICA

#### 1. GENERALIDADES

Las modificaciones que se verán enseguida se caracterizan por no alterar la composición de los ácidos grasos que constituyen la materia grasa y por lo tanto no se forman en ellas compuestos que no sean los naturales que vienen en ellas.

Se ha dicho y es verdad, que por su intermedio se pueden fabricar materias grasas de "medida" (taylor made) y elaborar sustitutos de materias grasas de alto valor comercial, como son la mantequilla de cacao y la leche materna, también se pueden elaborar mantequillas y mantecas en base a aceites líquidos e hidrogenados y que no contengan isómeros.

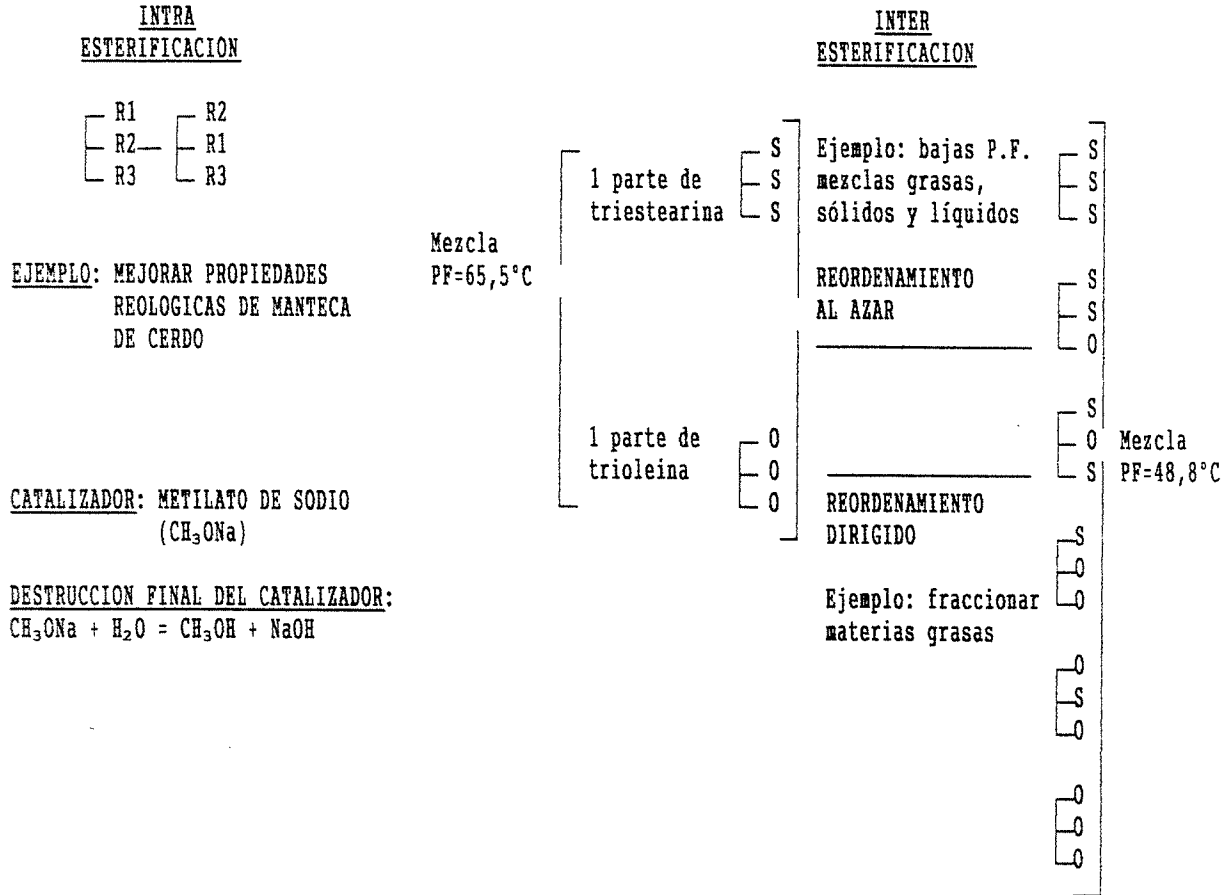
En cuanto a la elaboración de productos dietéticos, también de alto valor, se está intentando con éxito la concentración del compuesto activo en la molécula de triglicéridos, donde actualmente éste está muy diluido y en medio de poca estabilidad, como es el caso de los ácidos grasos N<sub>3</sub> (EPA y DHA).

Es un proceso que busca modificar la estructura y la composición de los aceites y grasas, con el objeto de mejorar sus propiedades físicas y/o nutricionales (por ejemplo su digestibilidad, en mezclas de sebos con aceites líquidos).

La distribución de los ácidos grasos en las moléculas de glicerina, en los productos naturales, en general tienen dos tendencias. Las materias grasas de origen animal tienden a un ordenamiento de sus ácidos grasos próximo a la distribución al azar o estadística y las materias grasas de origen vegetal, tienden a una distribución cercana a la máxima.

En el cuadro 3 se presenta un esquema que resume lo que es la transesterificación.

Cuadro 3 : Transesterificación



En la transesterificación dirigida, como su nombre lo indica, se dirige el resultado hacia un fin determinado, la distribución mínima, desplazando el equilibrio del sistema por medio de cristalización fraccionada, bajando lentamente la temperatura.

Esta transesterificación es más costosa y difícil de realizar industrialmente y se emplea en menor escala que la transesterificación al azar. Estas reacciones entre las materias grasas se realizan en presencia de catalizadores químicos, como los metales sodio y potasio y sus mezclas y los alcoholatos de ellos.

En las transesterificaciones químicas, el reordenamiento en los ácidos grasos es siempre al azar y conociendo la composición porcentual de los ácidos grasos se pueden calcular los porcentajes de los triglicéridos que se formarán.

En este reordenamiento los diferentes ácidos grasos no hacen distinción entre las posiciones 1, 2 y 3 de la molécula de glicerina, para ellos todas son iguales, es decir, no hay especificidad alguna del catalizador. Como se verá en el caso de las transesterificaciones enzimáticas, donde sí hay especificidad.

En las operaciones de transesterificaciones se realizan simultáneamente la intra y la inter. Estas operaciones se realizan en presencia de catalizadores, como ya se mencionó, en los mismos reactores utilizados para hidrogenación. El más usado de los catalizadores es el metilato de sodio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), en las operaciones discontinuas y las mezclas de sodio y potasio en las operaciones continuas.

## 2. PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DISCONTINUO DE UNA TRANSESTERIFICACIÓN AL AZAR

El catalizador utilizado generalmente es el metilato de sodio, que es un producto sumamente inestable y muy peligroso de manipular. Por estas razones es imposible pesarlo para su dosificación (daños en la piel, inflamación instantánea y descomposición).

Para su empleo debe importarse en tambores metálicos que contengan el peso necesario para el batch de materia grasa que se va a procesar (0,2%). Estos tambores vienen muy bien sellados y con tapa a presión, del mismo diámetro del tambor.

Por intermedio de una tapa-embudo, con válvula de esfera, se conecta el reactor y se vacía por succión (vacío en el reactor), haciendo una pequeña perforación en el fondo del tambor en el momento de la succión.

Se procede en presencia de vacío y con materia grasa desodorizada y muy bien desaireada y secada. La reacción es muy rápida, pero para mayor seguridad se hace durar el contacto del aceite y catalizador una hora a  $120^\circ\text{C}$ , siempre se llega al mismo límite o equilibrio. El cambio de color del aceite al echarle el catalizador, de amarillo a rojizo-chocolate, es un buen indicador de que le catalizador está activo.

La destrucción del catalizador al final de la reacción, se hace a  $80^\circ\text{C}$  y sin vacío, con una solución 1:4 de ácido cítrico, con un pequeño exceso sobre su valor estequiométrico, agitando y recirculando la carga durante 15 minutos. Luego se procede a lavar, secar y blanquear. EL objeto del blanqueo es eliminar las trazas de ácido cítrico.

Lo más interesante y útil que tiene este tipo de transesterificación, es que se puede realizar muy fácilmente en el laboratorio en equipo de vidrio.

Las desventajas de este proceso, hasta ahora no superadas, y que se cree sean las razones por las que aún no ha podido desplazar a la hidrogenación, son las siguientes:

1. Su alto costo operacional, pues las pérdidas producidas por la destrucción del catalizador al terminar el proceso y el posterior refinamiento del aceite debido a el alza de su acidez, las llevan a valores de 2 a 4%. Además, el proceso se encarece porque debe trabajarse con aceites que previamente deben pasar por las etapas de refinación, incluida la desodorización.

2. La otra razón es que el catalizador al ser muy sensible a la humedad, acidez y peróxidos, y perder parte de su actividad, puede producir a veces mono y diglicéridos en pequeñas cantidades, y estos compuestos retrasan la cristalización de las materias grasas.

Sin embargo, las ventajas de este proceso se destacan mejor en los ejemplos típicos de aplicación que se mencionarán enseguida.

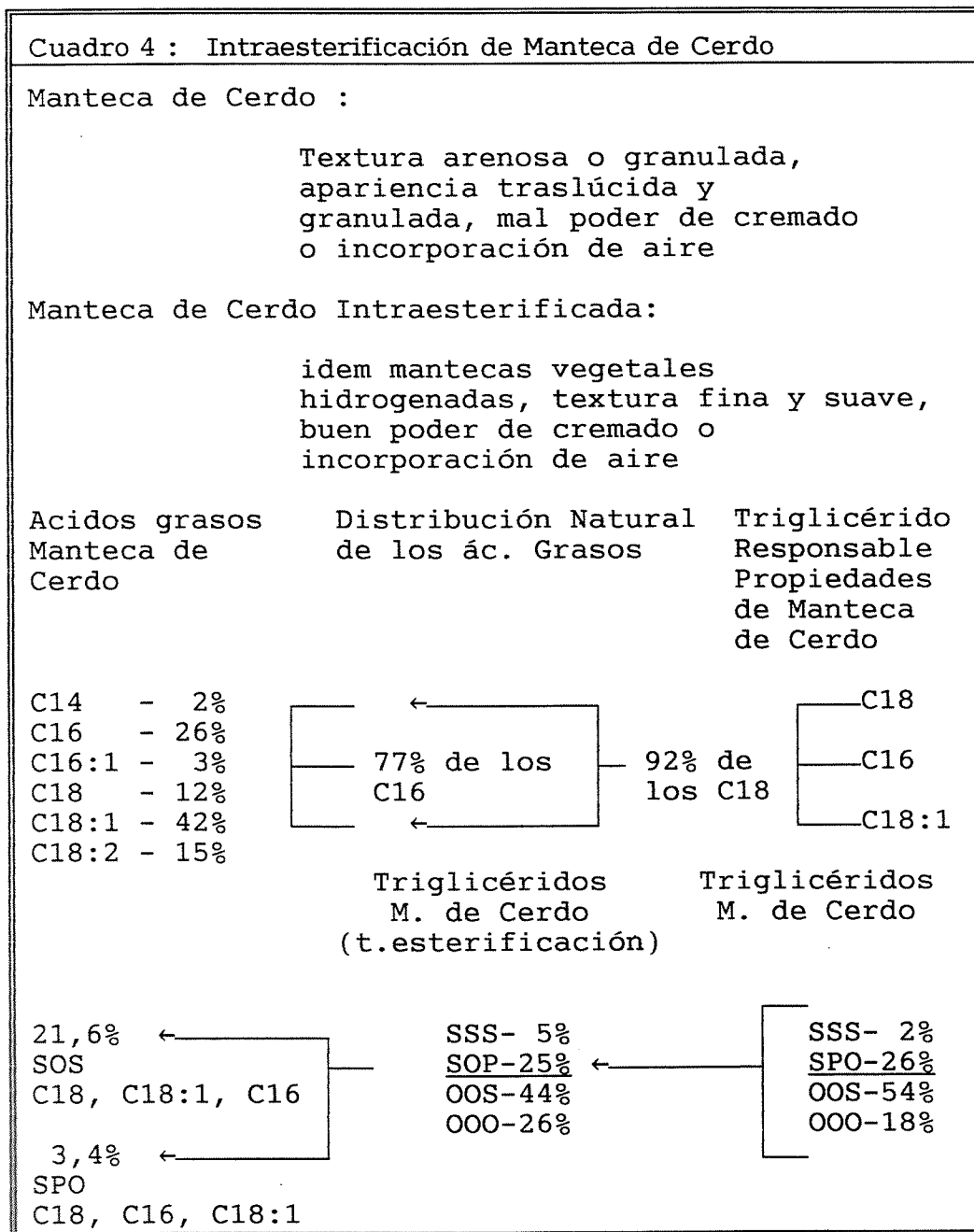
Hace 40 años, los investigadores de la firma SWIFT y Cía., en los EE.UU., desarrollaron la intraesterificación para modificar la manteca de cerdo y lograr un producto similar en sus características a un "shortening" o manteca vegetal hidrogenada, que es apta para la elaboración de productos para pastelería y repostería, por su buen poder de "cremado" (incorporación de aire en la masa durante el batido, la que depende del hábito cristalográfico de la manteca empleada).

Esta operación salvó a los productores de manteca de cerdo, como la Swift, cuando comenzaron a salir al mercado las mantecas hidrogenadas de aceite de algodón,, las que tienen propiedades reológicas que las hacen ideales para varios usos (panadería, repostería y pastelería).

Hoy día, con el menor uso de las grasa animales en alimentos (producción limitada), la intra y la interesterificación se aplican para elaborar productos de alto valor comercial tales como los sustitutos de manteca de cacao y las materias grasas para la industria confitera.

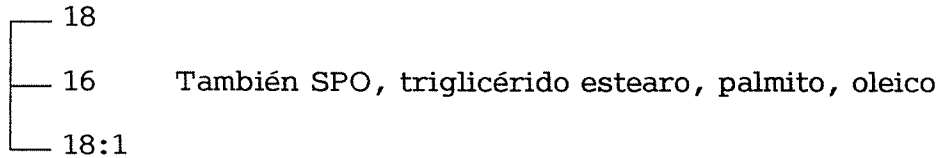
### 3. MANTECA DE CERDO INTRAESTERIFICADA

En el cuadro 4 se presenta la intraesterificación de manteca de cerdo y lo que sucede con los triglicéridos.





La manteca de cerdo es una materia grasa con una distribución rara o excepcional de sus ácidos grasos. En efecto, el 77% del ácido palmítico (C16) se ubica en la posición 2 y el 92% de los ácidos esteáricos (C18), oleico (C18:1) y linoleico (C18:2) se ubican en las posiciones 1 y 3. Un compuesto o triglicérido de esta manteca, el OSS, es:



Este triglicérido es el que predomina normalmente en la porción sólida de la manteca y forma el 26% de los triglicéridos totales.

Este triglicérido es el responsable de la apariencia arenosa (grainy), translúcida y de la estructura fibrosa de ella, o sea de su hábito cristalográfico.

Intraesterificando la manteca o sea, distribuyendo sus ácidos grasos al azar, este triglicérido (SPO) se reduce de 26 a 3,4%, a pesar de que el total de triglicéridos disaturados es todavía 25% pero con otra distribución y la manteca de cerdo se transforma en una manteca con todas las propiedades reológicas de una manteca vegetal hidrogenada.

#### 4. SUSTITUTO DE MANTEQUILLA DE CACAO

Como segundo caso de aplicación de la intraesterificación al azar, se citará aquel empleado para fabricar sustitutos de la manteca de cacao a partir de aceite de semilla de palmiste (semilla del fruto de la palma). Este aceite posee un gran rango de ácidos grasos que van del C6 al C18. La mayoría son insaturados.

La figura 4 muestra que este aceite tiene un punto de fusión de 30°C, muy bajo para emplearse como recubrimiento en confitería y en cremas para café.

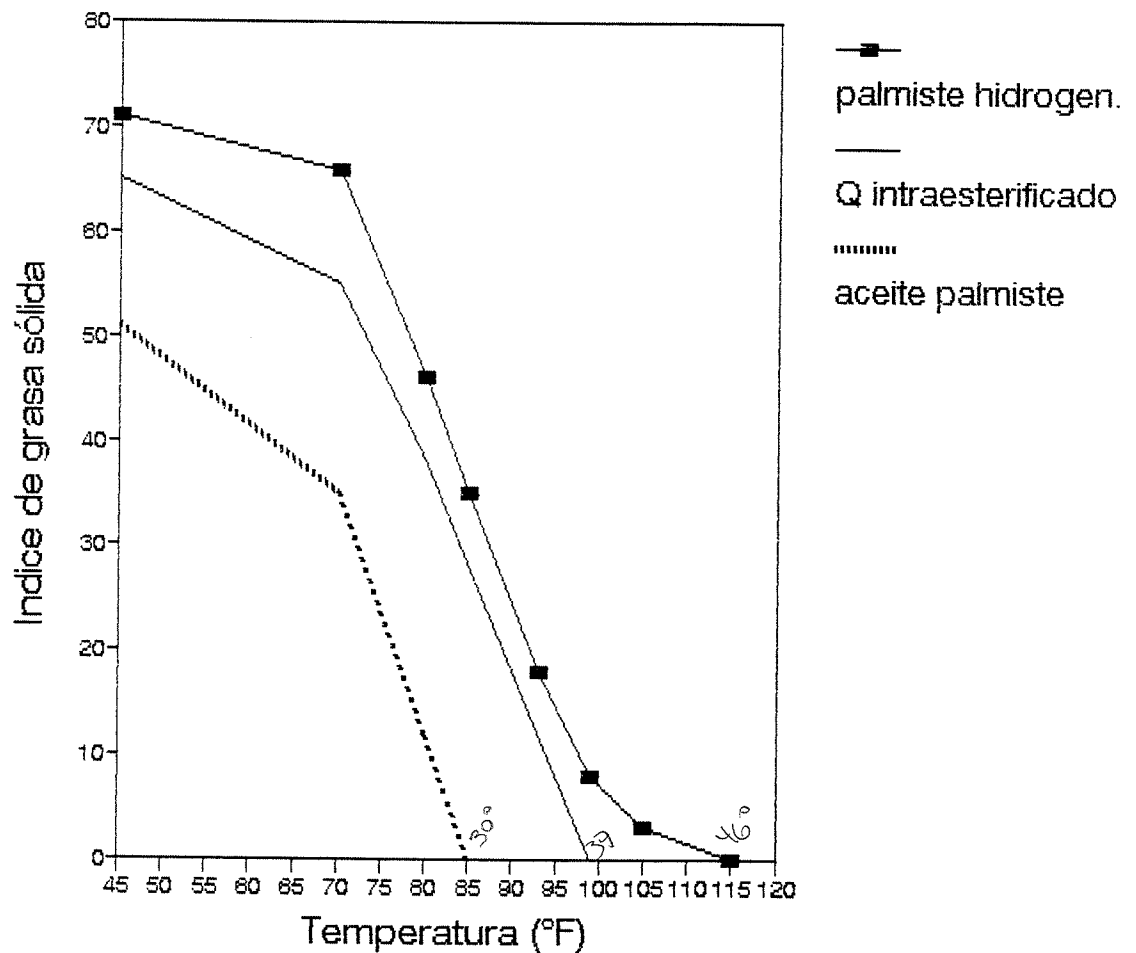


Figura 4 : Curva de Índice de Grasa Sólida vs Temperatura de Sustituto Manteca de Cacao a Partir de Aceite de Palmiste

Cuando se le hidrogena para aumentar su contenido de sólidos, a la temperatura ambiente se produce un incremento notable de sólidos que no se funden a la temperatura del cuerpo, o sea del paladar, y por lo tanto adquiere una sensación cerosa al paladearlo.

Intraesterificando este aceite de palmiste semi-hidrogenado, desaparece su fracción de sólidos de alto punto de fusión, sin reducir, en forma importante su contenido de sólidos a la temperatura ambiente.

Haciendo mezclas de este aceite semi-hidrogenado e intraesterificado con aceite de palmiste se puede conseguir cualquier punto de fusión intermedio (ver Figura 4).

En EE.UU. se consumen con este objeto, varios millones de kilos de aceite de palmiste al año.

## 5. MARGARINAS Y MANTECAS ELABORADAS POR INTERESTERIFICACION

Como tercer ejemplo ilustrativo de las ventajas de la transesterificación, se presentará aquellos productos que se elaboran en base a aceites semi-hidrogenados o totalmente hidrogenados y aceites vegetales, mezclas que se someten a interesterificación.

Cuando como base sólida de la mezcla se emplea un aceite totalmente hidrogenado, la mezcla resultante se caracteriza por no contener isómeros, o sea compuestos trans. Como ejemplo de esta aplicación se tiene el caso de una margarina canadiense elaborada por UNILEVER y que se expende con el nombre de BECEL.

Esta margarina se fabrica con fracciones duras o de alto punto de fusión de aceite de palmiste y mezclas con aceite líquido. La fracción dura representa aproximadamente el 12-15% de la fórmula. Esta margarina, el año pasado (1994), tenía el 10-15% del mercado de margarinas de mesa, en Canadá.

En la India y en Pakistán, los consumidores usan VANASPATI, que es un shortening basado en aceite vegetal hidrogenado. Sin embargo, ahora están empleando un Vanaspati de muy buena consistencia y que no contiene ácidos trans utilizando el proceso de interesterificación. Según una información reciente (abril-mayo, 1993 "Lipid Technology"), se ha obtenido productos de consistencia muy satisfactoria interesterificando estearina de palma con una gran variedad de vegetales. También de están produciendo margarinas con cero trans a partir de aceite de harinilla de arroz (rice bran) totalmente hidrogenado y aceite de harinilla de arroz líquido.

Otro ejemplo que se aplicó en nuestro país hace poco más de 20 años y que es muy conocido mundialmente, es el de hacer mezclas de estearina (entiéndase materia grasa vegetal o animal totalmente hidrogenada, IV cercano a cero, de un punto de fusión según el aceite de donde proceda, de 60 a 70°C), con aceites líquidos (soya, raps, maíz o maravilla).

Esta mezcla, en una relación por ejemplo de 25% estearina y 75% de aceite líquido, sin interesterificar, tiene un punto de fusión de alrededor de 55°C y una consistencia de una vaselina, o sea, no tiene consistencia a ninguna temperatura entre 55 y 10°C.

Al interesterificar esta mezcla se obtiene una materia grasa de un punto de fusión de 35°C y de una consistencia o cuerpo que es igual que las margarinas que se llaman tipo "Soft" o suave; o sea, presenta buena consistencia, sin ser dura, a la temperatura del refrigerador (8 - 5°C), consistencia a la temperatura ambiente (18 - 20°C), y se funde rápidamente en el paladar a 37°C, sin dejar la sensación de un producto grasoso.

Este producto no fue diseñado para elaborar una margarina sin isómeros trans, porque en ese tiempo no existía la aprensión que se ha introducido hoy en el público consumidor por estos compuestos trans.

El objetivo del diseño fue preparar una materia grasa de las características de una margarina "Soft type", blanda esparcible y que no se endureciera a la temperatura del refrigerador. Además, tenía que contener en su formulación aceite de pescado y este aceite debía cumplir con el requisito de ser altamente estable a la rancidez oxidativa y a las reversiones del sabor y el olor.

Estas condiciones se cumplieron plenamente al hidrogenar totalmente el aceite de pescado (IV=1-2), y refinarlo y desodorizarlo e interesterificarlo con aceite líquido de maravilla. Después de dos años en el mercado, con buen éxito, es decir, aceptabilidad, se buscó y también se logró rediseñar el producto sin recurrir al proceso de la interesterificación y tampoco a la estearina de pescado.

El primer proceso es caro ya que el rendimiento es del 94 al 96% y en cuanto a la estearina de pescado, por necesitar un descenso del IV ( $\Delta$ IV), muy alto, más o menos de 160 a 170 unidades, resultaba caro por el mayor gasto de hidrógeno consumido, por el mayor consumo de catalizador y el mayor tiempo de operación en el proceso.

# TRANSESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA

## 1. GENERALIDADES

Desde hace pocos años se comenzó a hablar de esta modificación de las materias grasas empleando enzimas como catalizadores en vez de los catalizadores químicos que se mencionaron al referirse a la transesterificación química.

Hasta hoy se han publicado varios trabajos de investigación al respecto, e incluso se ha otorgado patentes de invención para aplicaciones industriales, pero aún no se dispone, en el mercado, sino que de muy pocas enzimas para aplicar en el campo industrial de las materias grasas.

Los principales atractivos de estos catalizadores se refieren a la especificidad que presentan sobre las posiciones 1, 2 y 3 de la molécula de glicerina. Además, se trata de productos naturales que, en las reacciones que participan, operan a temperaturas relativamente bajas o menores, entre 40 a 60°C.

Estas desde ya son ventajas sobre las materias grasas producidas por transesterificaciones químicas, pues se conciben como alternativas "naturales" frente a las técnicas químicas.

La gran ventaja de las enzimas como catalizadores es que ellas permiten que los ácidos grasos, durante el proceso, se reordenen en la molécula de glicerina en posiciones determinadas, o sea, según las enzimas, existe una selectividad por posiciones determinadas. Esta propiedad de las enzimas, su selectividad por posiciones determinadas, no se puede conseguir en las transesterificaciones con catalizadores químicos.

Las diferentes lipasas que se conocen y las que se están conociendo actualmente, pueden mostrar preferencia por la posición del ácido graso en el triglicérido y también por la naturaleza de él.

Esta especificidad es fundamental para la aplicación de ellas y permite su clasificación.

Se puede identificar dos grupos principales:

1. Las lipasas al azar, o sea aquellas que catalizan la reacción en cualquiera de las posiciones del triglicérido
2. Las lipasas 1 y 3, aquellas que actúan solamente en las posiciones 1 y 3, y que son las principales.

Existen otras lipasas que muestran especificidad para los glicéridos parciales (Mono y Di) y los ácidos grasos insaturados (aquellos con enlace doble cis 9).

También se ha reportado en la literatura una lipasa con especificidad en la posición 2, pero que no se encuentra todavía a nivel comercial.

Las lipasas son caras y por ello se emplean modificadas, o sea inmovilizadas o confinadas en un soporte inerte lo que permite su re-uso y abaratamiento del proceso.

Las aplicaciones de las lipasas, sin embargo, se han centrado principalmente en aquellas enzimas comerciales de que se dispone hoy en el mercado, que tienen una especificidad 1 y 3 para los ácidos grasos, lo que permite la fabricación o elaboración de triglicéridos específicos, con alto rendimiento, pero de un costo elevado, y que no se puede obtener con otros procesos, como la transesterificación química.

Para completar lo informado hasta ahora, se citará unos ejemplos de aplicación de este proceso y en los que se emplea la enzima o lipasa "Lipozyme" de NOVO, la más divulgada en usos industriales.

## 2. SUSTITUTO DE LA LECHE HUMANA

Los ácidos grasos saturados con 16 ó más átomos de carbono, no son tan bien absorbidos por el organismo como sus pares del mismo número de carbono, pero insaturados, particularmente cuando los ácidos grasos saturados están esterificados en las posiciones 1 y 3 de los glicéridos dietarios.

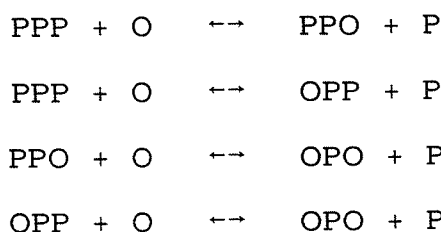
Estos ácidos grasos sólidos en posición 1 y 3, se liberan de la molécula del triglicérido por la lipasa pancreática, durante el proceso de digestión (esta lipasa es específica para hidrolizar los ácidos grasos en posiciones 1 y 3), y tienen tendencia a formar jabones de Calcio, que por ser insolubles, son absorbidos pobremente en el intestino. Estos mismos ácidos grasos sólidos esterificados en la posición 2 del triglicérido dietario, son absorbidos con buen rendimiento o en forma muy eficaz, como 2 monoglicéridos, en parte porque la formación de jabón se impide y además, porque el monoglicérido es un buen emulsionante.

Esta, se cree extensamente, que sea la razón principal porque la leche humana, que contiene gran proporción de los ácidos grasos sólidos (C16) en la posición 2, sea bien absorbida por los niños, en comparación con la fuente vegetal de grasa de composición similar de ácidos grasos, donde los sólidos están principalmente esterificados en las posiciones 1 y 3.

Empleando o basándose en este principio, la firma LEVER (Unilever Research Laboratory in the United Kingdom), ha desarrollado un nuevo triglicérido en base a grasas vegetales que imita muy bien la distribución de los ácidos grasos de la materia grasa de la leche humana.

Este triglicérido nuevo se puede fabricar solamente con el empleo de la lipasa específica 1, 3, haciendo reaccionar la triplamitina con ácidos grasos insaturados.

La reacción es la siguiente:



El producto resultante es una mezcla de triglicéridos ricos en ácidos palmíticos en la posición 2 y ácidos grasos insaturados en las posiciones 1 y 3, y además ácido palmítico.

La reacción industrial se realiza en un reactor continuo de lecho fijo, de dos etapas. Al salir la mezcla de cada etapa se elimina el ácido palmítico por destilación.

El producto resultante luego se enriquece en tres fracciones utilizando un fraccionamiento en dos etapas.

En esta forma, con esta tecnología, se produce un sustituto de la leche humana derivado totalmente de fuentes vegetales que se usa en fórmulas infantiles.

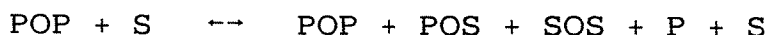
Aparte de imitar la leche humana, en lo forma más cercana posible, la concentración de los ácidos sólidos en la posición 2 de los triglicéridos, se ha demostrado que mejora la digestividad de ellos e influye sobre la absorción de otros nutrientes importantes, tales como el calcio.

Este producto se comercializa generalmente para aplicaciones infantiles bajo el nombre o marca BETAPOL.

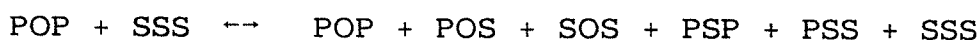
### 3. SUSTITUTO DE MANTEQUILLA DE CACAO

Este es otro ejemplo de modificaciones de materias grasas por interesterificación enzimática.

Para ello aceites y grasas naturales que tengan el ácido oleico en la posición 2, se interesterifican con ácido palmítico o ácido esteárico, en presencia de una lipasa 1, 3, como la LIPOZYME de NOVO. El esquema de la reacción es el siguiente:



o también:



Por destilación de los ácidos grasos y luego fraccionamiento en solvente, se obtienen los productos deseados, cuya composición de triglicéridos (Cuadro 5) y curvas de SFI (Cuadro 6), se indican, comparándolos con los de la manteca de cacao natural.

Cuadro 5 : Composición de Triglicéridos de Mantequilla de Cacao Natural y Sintética		
Triglicéridos de cacao	Mantequilla de Cacao Sintética Mejorada	Mantequilla de Cacao Natural
SSS	3,4	1,9
POP	6,9	15,3
POS	35,0	38,1
SOS	43,3	28,2
SUU	5,6	12,6
DG	3,0	2,5
Otros	2,8	1,4



Cuadro 6 : Valores de Índice de Grasa Sólida de Mantequilla de Cacao Natural y Sintética

Temperatura (°C)	SFI Mantequilla de Cacao Sintética Mejorada	SFI Mantequilla de Cacao Natural
25,0	80	73
30,0	67	50
32,5	47	21
36,0	5	3

Esta manteca de cacao artificial o sintética, tiene mayor resistencia al calor, 67/47 contra 50/21 de sólidos a 30/32,5°C, y mejor comportamiento de fusión, o sea, una curva con mayor inclinación entre 32,5/36°C y 47/5 contra 21/3.

#### 4. OTROS EJEMPLOS DE IMPORTANCIA

Utilizando esta misma tecnología, se pueden producir triglicéridos con ácidos grasos poli-insaturados (PUFA) en la posición 2 y ácidos grasos de cadena media (MCFA), principalmente, el C8 y el C10 (ácidos caprílico y cáprico), en posiciones 1 y 3. Estos triglicéridos proveen la liberación rápida de energía vía la oxidación de los ácidos grasos de cadena media y al mismo tiempo suministran en la molécula un ácido graso metabólicamente funcional.

Estos triglicéridos están siendo desarrollados para aplicaciones comerciales en nutrición clínica, donde el logro de un balance nitrogenado positivo, es el principal objetivo nutricional.

También se ha demostrado la posibilidad de producir glicéridos que contengan altas concentraciones de los ácidos grasos superiores N<sub>3</sub>, EPA y DHA, y ácidos grasos poli-insaturados, todos muy sensibles a la oxidación y de poca estabilidad al calor, utilizando enzimas que operen a bajas temperaturas.

En este campo, en nuestro país en el INTA, un grupo de investigadores formado por Alfonso Valenzuela, Susana Nieto y Ricardo Uauy, han estado trabajando desde hace alrededor de tres años y han obtenido resultados promisorios en sus investigaciones, según se ha informado en sus publicaciones.

Mis intenciones al hacer este trabajo sobre transesterificación enzimática, se han limitado principalmente a informar, someramente, sobre las operaciones que se han llegado a realizar en escala industrial, que no son muchas aún, pero que se vislumbra un gran porvenir para ellas por la importancia de este proceso en el futuro de las materias grasas.

Actualmente, sus aplicaciones apuntan hacia productos de alto valor comercial, pero el desarrollo de procesos nuevos y más económicos pondrán al alcance de mayores consumidores productos de valor dietético y nutricional a valores más accesibles.