

Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja

Por L. A. González-Tovar, J. A. Noriega-Rodríguez, J. Ortega-García, N. Gámez-Meza y L. A. Medina-Juárez*

Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora (DICTUS). Universidad de Sonora Blvd. Rosales y Luis Encinas S/N. Apartado Postal #1819, C.P. 83000. Hermosillo, Sonora, México. Tel. (662)259 21 69 y 259 21 97. amedina@guayacan.uson.mx

RESUMEN

Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja.

El blanqueo es un proceso importante de la refinación para remover impurezas en los aceites comestibles. Durante este proceso, el material suspendido en el aceite se adsorbe sobre las partículas de las tierras de blanqueo a diferentes velocidades, las cuales son importantes para el diseño del proceso. Por esta razón, en este trabajo se aplicaron modelos empíricos y teóricos para predecir los parámetros cinéticos de adsorción de los tocoferoles, peróxidos y pigmentos. La parte experimental consistió en mezclar aceite de soja neutralizado con diferentes concentraciones de tierras de blanqueo (0.16, 1.0 y 2.0% p/p) en un reactor de laboratorio a 96°C por 64 minutos. Los resultados mostraron que el modelo teórico de primer orden predice mejor ($R^2 > 0.93$) que los modelos empíricos la cinética de adsorción para tocoferoles, peróxidos y pigmentos. Los parámetros cinéticos determinados sugieren que estas tierras presentan una capacidad de adsorción alta para pigmentos y peróxidos. La pérdida de tocoferoles se incrementa al aumentar la cantidad de tierras.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de soja - Adsorción - Blanqueo - Cinética - Tocóferoles.

SUMMARY

Kinetic adsorption of pigments, peroxides and tocopherols during the bleaching process of soybean oil.

Bleaching is an important process of refining to removes impurities from edible oils. During this process, suspended materials are adsorbed at different adsorption rates, on clay particles. These adsorption rates are important to the design of the process. For this reason, both empirical and theoretical mathematical models were applied in this work in order to predict the adsorption kinetic parameters for tocopherols, peroxides and pigments. The experimental part consisted of mixing neutralized soybean oil with different concentrations of bleaching clays (0.16, 1.0 and 2.0% w/w) in a laboratory reactor at 96°C for a 64 min period. Results showed that the theoretical model of first order made better predictions ($R^2 > 0.93$) than the empirical models of the kinetic adsorption for tocopherols, peroxides and pigments. The determined kinetic parameters suggest that these bleaching clays presented a high capacity for pigment and peroxide adsorption. The tocopherols were lost as the bleaching clay dosage was increased.

KEY-WORDS: Adsorption - Bleaching - Kinetic - Soybean oil - Tocopherols.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceites vegetales son sometidos a refinación ya sea química o física con la finalidad de que cumplan con ciertas características para consumo humano tales como: color claro, sabor suave y estabilidad oxidativa. El blanqueo, es la operación más crítica en ambas refinaciones, ya que en esta etapa son removidos parcialmente impurezas (peróxidos, clorofilas, carotenoides, jabones, metales traza, compuestos poliaromáticos y fosfolípidos) y compuestos deseables nutricionalmente (tocóferoles y esteroides) (Mag, 1992; Erickson, 1995a,b; Medina-Juárez et al., 2000; Rossi et al., 2003). Los tocoferoles se encuentran de forma natural en los aceites vegetales. Sin embargo, su concentración se reduce considerablemente por efecto de las condiciones extremas durante las etapas de blanqueo y desodorización (Medina-Juárez et al., 2000).

Los adsorbentes activados como los aluminosilicatos hidratados, son comúnmente denominados tierras de blanqueo. Estos minerales son purificados y activados por medio de tratamientos ácidos originando un cambio en la estructura cristalina y un aumento en su área superficial y capacidad de adsorción (Rossi et al., 2003). En México las tierras de blanqueo más utilizadas en la refinación del aceite de soja son las tierras Tonsil Optimum 320 FF.

Existen pocos trabajos reportados en la literatura que dan a conocer modelos sobre cinética de adsorción en aceites comestibles y los parámetros involucrados. Por otro lado, los trabajos publicados han enfocado su estudio a la adsorción de pigmentos, sin generación de información sobre la cinética de adsorción de productos de oxidación y tocoferoles (Mag, 1992; Toro-Vázquez y Proctor, 1996; , Transfeld, 2000). La velocidad a la que se adsorben los compuestos en las tierras durante el blanqueo, es un aspecto importante que se toma en cuenta en el diseño del proceso, especialmente para establecer las condiciones de operación y para evitar reacciones colaterales no deseadas. Ante tal situación, en el presente trabajo se aplicaron modelos teóricos y

empíricos para el estudio de la cinética de adsorción de pigmentos, productos de oxidación y tocoferoles.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materia prima

Se utilizó aceite de soja neutralizado (ASN) de la planta aceitera Proteínas Naturales S. A. de C.V. de Guadalupe, Nuevo León, México. El aceite se almacenó en recipientes de plástico opaco con capacidad de 1 L, a las cuales se les suministró nitrógeno y congeló a $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta su utilización. La tierra de blanqueo (Tonsil Optimum 320 FF) utilizada fue proporcionada por Süd-Chemie de México S.A de C.V. Puebla, Puebla, México.

2.2. Blanqueo del aceite neutralizado

El proceso de blanqueo del ASN se realizó bajo condiciones de vacío parcial (60 mm Hg). Se colocaron 250 gramos de ASN con la cantidad respectiva de tierras (0.16, 1.0 y 2.0% p/p) en un matraz de vidrio de tres bocas a una temperatura de $96 \pm 1^\circ\text{C}$ y con agitación continua a 250 rpm. Se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo (2, 4, 8, 16, 32 y 64 min), las cuales fueron filtradas inmediatamente para su análisis.

2.3. Caracterización del aceite de soja

Al ASN y al aceite de soja blanqueado (ASB) se le realizaron las siguientes determinaciones en base a las técnicas oficiales de la AOCS (1998), color (Ce 13c-50), valor de peróxidos (Cd 8-53) y contenido de tocoferoles (Ce 8-89).

2.4. Modelación matemática

Los modelos utilizados para el estudio de la cinética de adsorción fueron cuatro: uno teórico de primer orden y tres modelos empíricos de orden "n" (Navarro et al., 1999):

$$1) \text{ Primer Orden} \quad q = 1 - e^{\left(\frac{k_0}{k_d} (e^{-k_d t} - 1)\right)} \quad (1)$$

$$2) \text{ Modelo de Nicol} \quad r = k_5 (KC - q) \quad (2)$$

$$3) \text{ Modelo de Fleming} \quad q = k_6 C_0 t^n \quad (3)$$

$$4) \text{ Modelo de La Brooy} \quad q = k_7 C t^n \quad (4)$$

Donde: q ; masa del componente en las tierras (mg g^{-1} de adsorbente).

k_0 ; velocidad inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

k_d ; constante de desactivación (min^{-1}).

r ; velocidad de adsorción ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

C ; concentración del componente en el aceite a cualquier tiempo (mg g^{-1}).

C_0 ; concentración inicial del componente (mg g^{-1}).

t ; tiempo (min).

K, k_5, k_6, k_7 ; constantes empíricas de los modelos.

n ; valor adimensional.

Para la obtención de las constantes del modelo de primer orden se utilizó el software SIGMA-PLOT™ 2000; para los demás modelos las constantes fueron obtenidas aplicando regresión lineal a los datos linearizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del aceite de soja

En la caracterización realizada al ASN se encontró que los valores de color espectrofotométrico (13.71 ± 0.41 rojo) y tocoferoles (1072.62 ± 8.06 ppm) concuerdan con los datos reportados por Ortega-García et al. (2003). El contenido de tocoferoles en el ASN, hace suponer que las condiciones de operación tanto en el desgomado como en la neutralización fueron las adecuadas para retener una mayor cantidad de tocoferoles. Los valores de peróxidos encontrados (2.81 ± 0.51 meq/Kg) estuvieron por debajo de los valores recomendados para aceites vegetales neutralizados ($<3.3 \pm 0.1$ meq/Kg) (Ericsson, 1995a), lo cual implicó que el aceite fue neutralizado adecuadamente sin alterar sus características químicas.

3.2. Adsorción de pigmentos y peróxidos

Las cinéticas de adsorción para pigmentos y peróxidos a diferentes concentraciones de tierras, se muestran en la Figura 1, donde se observa que la velocidad de adsorción para peróxidos es más lenta que la de pigmentos. Lo anterior se comprueba al comparar las constantes de velocidad inicial donde se observa que $k_0(\text{color}) > k_0(\text{peróxidos})$ (Tabla 1). En la Figura 1, se observa además que después de 20 min de operación, la adsorción de pigmentos no es significativa, mientras que los peróxidos continúan adsorbiéndose debido a que las tierras de blanqueo actúan como adsorbentes y catalizadores para la conversión de peróxidos a compuestos secundarios de oxidación (aldehidos y cetonas) (Mag et al., 1992; Rossi et al., 2003). Por tal motivo, el contenido de peróxidos debe definir las condiciones de tiempo y cantidad de tierra necesaria para reducir su valor a cero durante el proceso de blanqueo (Ericsson, 1995b; Rossi et al., 2003). Los modelos propuestos, en general, mostraron un ajuste mejor para la adsorción de pigmentos que para los peróxidos.

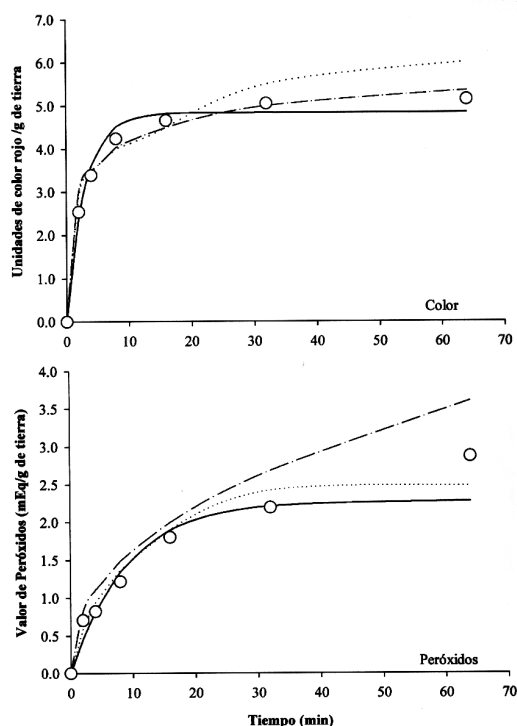


Figura 1
Cinética de adsorción para pigmentos y peróxidos con 1.0% tierras, 96 °C y 64 min. de operación. (O) Datos experimentales (—) Primer orden (- - - - -) Fleming (.....) La Brooy.

3.3. Adsorción de tocoferoles

Los tocoferoles son compuestos importantes en los aceites vegetales por su actividad como antioxidantes, por lo tanto, es importante conocer su cinética de adsorción y de esta manera disminuir su pérdida durante la operación de blanqueo. Las cantidades que se adsorbieron de tocoferoles (x) a las concentraciones de tierras de 0.16, 1.0 y 2.0% fueron 173.90, 178.93 y 216.10 mg de tocoferoles respectivamente, lo que se traduce en pérdidas del 16.16, 16.56 y 19.98% respecto al contenido inicial en el aceite. Esto muestra que a mayor concentración de tierra mayor es la adsorción de tocoferoles debido a una área superficial mayor presente en el aceite durante la operación de blanqueo. Los datos se estandarizaron a un gramo de adsorbente para modelar la cinética de adsorción (Figura 2).

Cuando se utilizaron concentraciones bajas de tierras (0.16%), todos los modelos presentaron buen ajuste ($R^2 > 0.90$), pero al incrementar la concentración de tierras los modelos empíricos perdieron precisión después de 20 minutos de tiempo de mezclado. Esto, debido a que estos modelos se basan en modelos de adsorción infinita, es decir, se supone que el sistema no alcanza su equilibrio. La adsorción de los tocoferoles se presentó en los primeros minutos de tiempo de mezclado, observando mejor ajuste a los datos experimentales en el mode-

Tabla I

Valores de las constantes de cada modelo para la cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles para diferentes concentraciones de tierras

Modelo Cinético	Parámetros Cinéticos	Color	Peróxidos	Tocoferoles		
			1.0%*	0.16%*	1.0%*	2.0%*
Primer Orden	k_0	0.00165	0.000254	0.322	0.0178	0.00989
	k_d	0.340	0.111	0.665	0.281	0.258
	R^2	0.970	0.946	0.957	0.930	0.964
Nicol	K			0.4580	0.0642	0.0513
	k_5	NC	NC	0.4203	0.8341	1.1732
	R^2			0.8236	0.9179	0.9788
Fleming	k_6	0.1808	0.06179	0.3099	0.0289	0.0142
	n	0.1965	0.426	0.0929	0.2286	0.3287
	R^2	0.9467	0.946	0.9563	0.7856	0.8044
La Brooy	k_7	0.2147	0.0432	0.3057	0.0283	0.0137
	n	0.804	0.733	0.108	0.258	0.377
	R^2	0.974	0.871	0.958	0.784	0.807

*; concentración de tierras (% p/p). NC; no convergen a los datos experimentales. k_0 ; velocidad inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$). k_d ; constante de desactivación (min^{-1}). K , k_5 , k_6 , k_7 ; constantes empíricas de los modelos. n ; valor adimensional. R^2 ; ajuste del modelo con los datos experimentales.

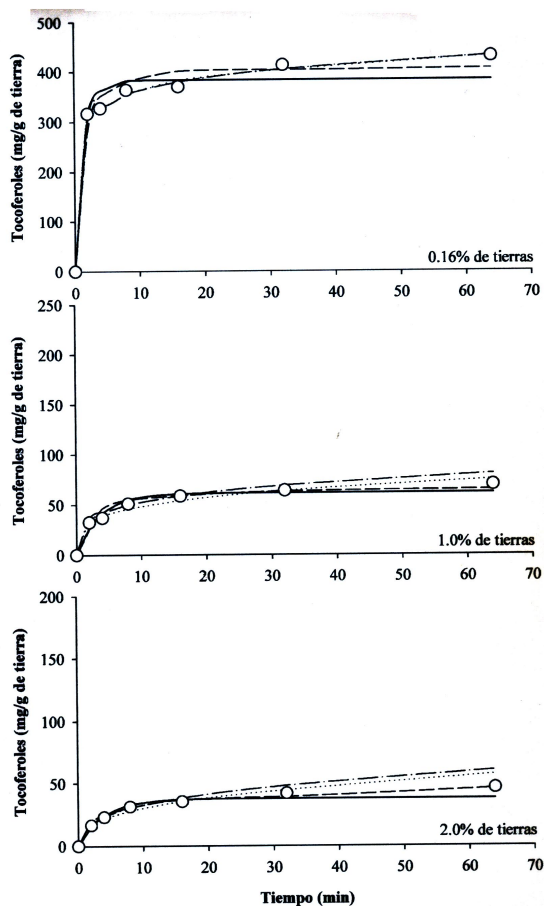


Figura 2
Cinética de adsorción para tocoferoles: (O) Datos experimentales, (—) Primer orden, (-----) Nicol, (-.-.-.-) Fleming y (.....) La Brooy.

lo de primer orden seguido por el modelo empírico de Nicol ya que se contempla un equilibrio de adsorción entre el adsorbente y los compuestos que se adsorben.

4. CONCLUSIONES

La máxima adsorción de tocoferoles, pigmentos y peróxidos se alcanzó dentro de los primeros 15 minutos del proceso de blanqueo. Se encontró que la concentración de tierras utilizadas mostró un efecto sobre el contenido de pigmentos, peróxidos y tocoferoles. Para lograr una reducción de color y peróxidos aceptable es suficiente utilizar una cantidad de tierra del 1.0% a una temperatura de $96 \pm 1^\circ\text{C}$ y un tiempo de 25 minutos de mezclado. Además, se propone que el valor de peróxidos deberá definir el tiempo y

la cantidad de tierra necesaria durante el proceso de blanqueo para reducir su valor a cero. Los modelos para la cinética de adsorción propuestos por la literatura y denominados empíricos, muestran ajustes aceptables sólo para los primeros 20 minutos de operación y el modelo de primer orden presenta buen ajuste para todas las condiciones de operación presentadas en el trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT/35192-B), por apoyar a este trabajo, a Proteínas Naturales S. A de C. V y a Süd-Chemie México por proveer el aceite y las tierras de blanqueo, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, Official methods and Recommended Practices. 1998. 5th Ed. AOCS Press. Champaign, Illinois, U.S.A.
- Erickson DR. 1995a. Neutralization, in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. p: 197–198. Erickson D. R. (Ed.). AOCS Press, Champaign, Illinois, U.S.A.
- Erickson DR. 1995b. Bleaching/Adsorption Treatment, in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. p: 203–217. Erickson D. R. (Ed.). AOCS Press, Champaign, Illinois, U.S.A.
- Mag TK. 1992. El blanqueo: Teoría y Práctica. Soya ASA/México, **58**, 2-10.
- Medina-Juárez LA., Gámez-Meza N., Ortega-García J., Noriega-Rodríguez JA., Angulo-Guerrero O. 2000. Trans fatty acid composition and tocopherols content in vegetable oil produced in México. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (7) 721-724.
- Navarro P.D., Vargas CR., Simpson AJ. 1999. Ciencia Abierta. (<http://cabierta.uchile.cl/revista/8/index.html>). Universidad de Santiago de Chile.
- Ortega-García, J., Medina-Juárez LA., Gámez-Meza N., Noriega-Rodríguez JA.. 2003. Condiciones óptimas de blanqueo y su influencia en el contenido de tocoferoles del aceite de soya. *BIOTecnia*. **V** (1) 3-13.
- Rossi M., Gianazza M., Alamprese C., Stanga F. 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry*, **82**, 291-296.
- Toro-Vázquez JF., Proctor A. 1996. The freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (12) 1627-1633
- Transfeld P. 2000. Countercurrent bleaching and adsorption isotherms. *Inform* **11**, 776-779.