Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroides a partir del destilado de desodorización

Por M. Pramparo, S. Prizzon y M.A. Martinello*

Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto.
Ruta 36, Km 601, 5800-Río Cuarto, Córdoba, Argentina
E-mail: mmartinello@ing.unrc.edu.ar

RESUMEN

Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroides a partir del destilado de desodorización.

En esta investigación se han estudiado las operaciones para la purificación de los destilados de desodorización. La tecnología utilizada para la purificación incluyó esterificación, destilación molecular de dos etapas y cristalización. Se realizaron pruebas de separación por destilación molecular con y sin esterificación previa de los ácidos grasos libres. En todos los ensayos la esterificación condujo a una mayor eficiencia de separación en la primera etapa de destilación molecular. La segunda etapa de destilación molecular permitió aumentar la concentración de tocoferoles y esteroides. La cristalización de la corriente final de destilado (segunda etapa de destilación molecular) permitió separar más del 40% de los esteroides, en un producto altamente concentrado en los mismos (más de 92% en peso). La concentración final en tocoferoles de dos muestras de destilado de desodorización de aceite de girasol ensayadas fue de 33,94 y 20,60% respectivamente, y una muestra de destilado de desodorización de aceite de soja condujo a un valor de 56,49%.

PALABRAS-CLAVE: *Cristalización - Destilado de desodorización - Destilación molecular - Esterificación - Esteroides - Tocoferoles.*

SUMMARY

Study of purification of fatty acids, tocopherols and sterols from deodorization distillate.

The operations to purify deodorizer distillates were studied in this investigation. The purification technology included esterification, two stages of molecular distillation and crystallization. Separation tests by molecular distillation with and without previous esterification of fatty acids were carried out. Esterification gave bigger separation efficiency in all first stage molecular distillation tests. The second stage of molecular distillation allowed increasing concentrations of tocopherols and sterols. Crystallization of the distilled final stream by the second stage of molecular distillation allowed the separation of more than 40% of sterols, and gave a highly concentrated product (more than 92% w/w of sterols). The final concentration of tocopherols in two treated samples of sunflower deodorizer distillate was 33.94% and 20.60% w/w respectively, and a sample from soy processing gave a value of 56.49%.

KEY-WORDS: *Crystallization - Deodorization distillate - Esterification - Molecular distillation - Sterols - Tocopherols.*

1. INTRODUCCIÓN

La desodorización de los aceites vegetales tiene la finalidad de eliminar sustancias que imparten sa-

bores y olores indeseables a los mismos. Esta operación es una de las etapas finales en el proceso de refinación de aceites vegetales utilizado actualmente, y se lleva a cabo por destilación, mediante arrastre con vapor, de las sustancias más volátiles presentes en el aceite extraído. Junto con las sustancias que producen aromas indeseables al aceite (productos de oxidación como aldehídos, cetonas, etc.) se destilan en parte, algunos componentes minoritarios del aceite, tales como ácidos grasos libres, tocoferoles, esteroides, escualeno, mono y diglicéridos, algo de triglicéridos, hidrocarburos pesados y otros componentes menores. Esta corriente subproducto se denomina Destilado de Desodorización (DD). Las condiciones de desodorización (temperatura, presión, tiempo de residencia), influyen en la composición del DD (Wan, 1991; Hui, 1996).

Este subproducto, normalmente se mezcla con otras corrientes efluentes del proceso de refinación y de esta manera se vende con un bajo valor agregado, a industrias relacionadas. Sin embargo, las características de algunos de los componentes presentes sugieren la conveniencia de un tratamiento de purificación que permita separar los componentes de mayor valor. En algunas industrias de refinación de aceites, este destilado se vende a empresas que recuperan algunos de sus componentes. El precio de este destilado está basado generalmente en su contenido de tocoferoles, aunque en ocasiones también el contenido de esteroides ha sido considerado (Winters, 1994).

Los tocoferoles, en sus distintas formas (α , β , δ , γ) son precursores de vitamina E (acetato de tocoferilo), fundamentalmente la forma α -tocopherol. Es ampliamente conocida su función como inhibidores de la oxidación lipídica en sistemas biológicos y en alimentos. Los tocoferoles ejercen el efecto antioxidante por numerosos mecanismos biofísicos y bioquímicos, incluyendo la depuración de especies de oxígeno activo y radicales libres y destrucción de la cadena de autooxidación lipídica. Por otra parte, los tocoferoles tienen función como inhibidores de la síntesis del colesterol (Dunford, 2001).

Los esteroides (o fitosteroides por provenir de vegetales) tienen alta demanda de la industria farmacéu-

tica para la elaboración de hormonas semi-sintéticas y actualmente se ha difundido su uso como aditivo de algunos alimentos como aceites y margarinas, fundamentalmente por su capacidad biológica de disminuir el nivel de colesterol en sangre, al inhibir la absorción intestinal del colesterol. De las distintas formas de los fitosteroles, en particular el stigmasterol se emplea en forma directa para la elaboración de drogas con corticoides. Los otros fitosteroles son convertidos mediante fermentación en intermediarios para la elaboración de medicamentos. Estos compuestos son además, precursores de la vitamina D. El campesterol se usa en cosmética. Todos los aceites vegetales contienen porcentajes variables de esteroides. Sin embargo, de los principales esteroides identificados en estos aceites, solamente el campesterol, el stigmasterol y el β -sitosterol están en cantidades suficientes como para que su recuperación sea rentable (Itoh *et al.*, 1973).

El escualeno es un hidrocarburo terpenoide que se encuentra en importante proporción en el aceite de ballena; dada la actual conciencia de protección marina se están buscando nuevas fuentes de este compuesto. Normalmente se utiliza en su forma natural o hidrogenado como escualano en preparaciones para cosmética como humectante o agente emoliente (Bondioli *et al.*, 1993).

Los ácidos grasos se utilizan en la fabricación del jabón, en cosmética, pinturas, elaboración de compuestos para textiles, lubricantes, y mediante un proceso de separación y purificación se logran productos de alta pureza para su uso en la industria farmacéutica (Pedroni, 1992).

El aceite de soja es actualmente uno de los aceites más vendidos mundialmente y su destilado de desodorización es un importante subproducto (0,2 a 0,4 % en peso del aceite que va a ser desodorizado). Generalmente, el DD de soja es el que posee mayor porcentaje de tocoferoles totales, con una mayor cantidad en su forma γ -tocoferol (la forma con mayor poder antioxidante). El DD proveniente de la refinación de aceite de girasol posee generalmente valores más bajos de tocoferoles totales, aunque la cantidad relativa de la forma α -tocoferol (la forma con más actividad como vitamina E) es mayor que en el DD proveniente de la soja (Carpenter, 1979).

Varios procesos han sido patentados para la purificación de los DD. Entre los métodos presentados se encuentran extracción líquida, destilación, intercambio iónico, saponificación, esterificación, hidrogenación. Sin embargo sólo los procesos de esterificación, seguidos de destilación de alto vacío, han sido desarrollados en escala comercial para la concentración de tocoferoles (Smith, 1967; Tagaki y Kai, 1984; Su-Min *et al.*, 1992; Yong-Bo *et al.*, 1994; Fizet, 1996; Rohr y Trujillo-Quijano, 2002).

La esterificación permite la reacción del grupo carboxilo de los ácidos grasos libres contenidos en el

DD con la cadena carbonada de un alcohol inferior. La esterificación se lleva a cabo para disminuir el punto de ebullición de los ácidos grasos. Para que esta reacción se lleve a cabo se debe utilizar un catalizador (comúnmente un ácido mineral, ya que un álcali puede atacar los tocoferoles). Esta reacción es reversible y alcanza el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos, hecho que ocasiona la necesidad de trabajar con un exceso de alcohol primario para llevar a cabo la reacción en una extensión adecuada (Tagaki y Kai, 1984).

El punto de ebullición del éster de un mismo ácido graso aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada del alcohol, y la reactividad del mismo aumenta con la disminución de la cadena alifática. Por estas razones se ha elegido el uso del alcohol metílico para la esterificación de los ácidos grasos del DD.

La destilación molecular o destilación de camino corto es una tecnología adecuada para la separación, purificación y/o concentración de sustancias termolábiles con baja presión de vapor. Se lleva a cabo a muy alto vacío en un equipo construido de tal modo que la distancia recorrida por las moléculas entre las superficies de evaporación y condensación es más corta que el recorrido libre medio de sus moléculas.

El objetivo de este estudio es el de establecer un proceso viable para la purificación de DD provenientes del refinado de soja y girasol. Para la purificación del destilado se han combinado las operaciones de esterificación, destilación molecular de dos etapas y cristalización.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materias primas utilizadas

Se utilizaron 3 muestras de DD provenientes de refinarias de aceites vegetales, las que procesan distintos aceites y emplean determinadas condiciones de presión, temperatura y tiempo de residencia en el desodorizador, según se muestra en la Tabla 1.

Se realizaron ensayos preliminares con una muestra de girasol (DD-Girasol I) y se completó el estudio empleando una segunda muestra de girasol (DD-Girasol II) y una muestra de soja (DD-Soja). La composición de cada uno de estos materiales se presenta también en la Tabla 1.

Los DD provenientes del girasol tenían una estructura líquida a temperatura ambiente, y un color marrón muy oscuro, casi negro. El destilado de soja presentó una estructura semi-sólida, de color marrón.

2.2. Ensayos sin Esterificación previa

La destilación molecular se llevó a cabo en un equipo KDL4 de UIC (película descendente, superfi-

Tabla 1
DD utilizados en las pruebas experimentales

Condiciones Desodorización	DD-Girasol I 3-4 torr 240 °C 45 min	DD-Girasol II 3-4 torr 260 °C 60 min.	DD-Soja 3-4 torr 254 °C 50 min.
α - Tocoferol	3,87	4,84	1,66
δ - Tocoferol	1,17	0,1	4,8
β , γ - Tocoferol	2,72	0,1	3,25
Tocoferoles totales %	7,76	5,04	9,71
β - Sitosterol	4,12	3,15	4,09
Campesterol	1,65	0,69	3,03
Stigmasterol	1,68	0,74	2,32
Esteroles totales %	7,45	4,58	9,44
Escualeno %	2,65	2,25	1,19
Acidez (como ac. oleico) %	35,08	35,95	51,32

Los porcentajes son máxicos

cie de evaporación: 4 dm², superficie de condensación: 2 dm²). El destilador está equipado con rodillos giratorios de velocidad variable. El sistema de vacío está compuesto por una bomba difusora y una bomba mecánica, capaz de alcanzar un vacío máximo de 10⁻³ mbar, con una alimentación máxima de 0,5 kg/h. Un esquema de este equipo se muestra en la Figura 1.

Figura 1
Esquema del equipamiento de destilación molecular.

El desarrollo experimental se ha basado fundamentalmente en la determinación del número de etapas y las temperaturas del evaporador en cada una de las mismas, por tratarse de los parámetros que poseen más influencia en la eficiencia de la operación.

La temperatura de alimentación y del condensador, así como el flujo de alimentación y la velocidad de giro de los rodillos se fijaron en valores típicos utilizados para este tipo de aplicaciones. Los valores se muestran en la Tabla 2. El flujo de alimentación se controló en forma manual, mediante la válvula de aguja disponible en el alimentador.

Para determinar la temperatura óptima de evaporación de la primera etapa se efectuaron experiencias a diferentes temperaturas: 110°C, 130°C y 140°C. Mediante el análisis del residuo (rico en esteroides y tocoferoles) y el destilado (rico en ácidos grasos), se obtuvo la temperatura óptima de trabajo teniendo en cuenta el rendimiento como así también las composiciones y pureza finales del producto obtenido.

Con el objetivo de separar los componentes más pesados que los tocoferoles y los esteroides, se ingresó el residuo de la primera etapa a una segunda etapa de destilación molecular. Para analizar la temperatura más adecuada de evaporación, se realizaron experiencias a distintos valores de este parámetro: 170°C y 190°C. El análisis del destilado (rico en tocoferoles y esteroides) y del residuo (rico en componentes pesados), permite obtener conclusiones acerca de la temperatura óptima a emplear en esta segunda etapa.

Tabla 2
Condiciones operativas de la destilación molecular

Magnitud	Valor
Flujo de alimentación [ml/min]	1,9
Temperatura de alimentación [°C]	45
Temperatura de condensación [°C]	25
Presión de trabajo [mbar]	10 ⁻²
Velocidad del rotor [rpm]	130

2.3. Ensayos con Esterificación

Se analizó el efecto de la esterificación previa de los ácidos grasos libres sobre la eficiencia de separación de la destilación molecular, procesando muestras esterificadas y sin esterificar. La muestra esterificada se sometió a las dos etapas de destilación molecular, utilizando las temperaturas óptimas establecidas en los ensayos sin esterificar.

La esterificación se llevó a cabo en un reactor Parr, de 600 ml de capacidad, con calefacción eléctrica y agitación. La reacción se realizó a 65 °C, máxima temperatura a la que puede ser sometida la mezcla sin que se deterioren los componentes. Se trabajó a presión atmosférica, utilizando un condensador de reflujo para evitar pérdidas del alcohol por evaporación. El alcohol metílico se empleó en una relación molar en exceso de 10:1 en medio ácido (H₂SO₄ concentrado); esta relación asegura el desplazamiento del equilibrio para obtener una alta conversión de los ácidos a ésteres. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 120 min, suficiente para lograr la conversión deseada de ácidos en las condiciones establecidas. Este tiempo varió según el tipo de aceite del cual procede el destilado, quedando determinado mediante el control de acidez (menor al 5% de acidez expresada como % en peso de ácido oleico) (Tagaki y Kai, 1984).

En todos los casos se realizaron las experiencias por duplicado y se informan los valores promedio.

2.4. Ensayos de cristalización

Los esteroides se separan por cristalización utilizando disolvente no polar a temperaturas por debajo de 0°C. El disolvente utilizado fue n-hexano. La adición del solvente se lleva a cabo a 40°C para lograr una buena homogeneización.

La cristalización se realizó colocando tubos de 100 ml en un baño criotermostático, con etilenglicol como fluido refrigerante. El programa de enfriamiento utilizado fue de velocidad constante de 20°C/h hasta la temperatura final de -5 °C, a la cual se mantiene el material por 24 h. Los cristales formados se separaron por filtración en vacío para acelerar el pro-

ceso, evitando la elevación de la temperatura del sistema. Posteriormente se lavaron los cristales 3 veces con hexano a -5°C. El extracto fue sometido a calefacción en vacío para evaporar el solvente incorporado, utilizando un Rotavapor Büchi Modelo R110 (presión:100 torr).

Se realizaron experiencias de cristalización del destilado procedente de la segunda etapa de destilación molecular de la materia prima esterificada. Los resultados preliminares de cristalización de la materia prima sin tratar: concentraciones de esteroides en los cristales bastante baja (menos del 16%) y recuperaciones inferiores al 30%, permiten afirmar que la cristalización posterior a la destilación molecular es más adecuada.

2.5. Métodos analíticos

Con el fin de establecer las características de la materia prima y la calidad del producto obtenido se utilizaron las siguientes determinaciones analíticas, según normas de la AOCS (1994): Acidez (AOCS Cd 3d-63) y Composición de Esteroides, Tocoferoles y Escualeno (AOCS Ce 7-87, método que utiliza la cromatografía gaseosa).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron experiencias de destilación molecular de la muestra DD-Girasol I, sin esterificar, a distintas temperaturas de evaporación con la finalidad de analizar la influencia de esta variable. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en 3 experiencias, a 110°C, 130°C y 140°C respectivamente, de temperatura de evaporación.

De los resultados mostrados en la Tabla 3 es posible confirmar que a mayor temperatura de evaporación se obtiene mayor cantidad de destilado total. Esto se debe a que a mayor temperatura se produce una mayor transferencia de calor, ocasionando una mayor evaporación de sustancias. Por otro lado, a mayor temperatura, no sólo se evapora más cantidad de los componentes más volátiles, sino que además se evaporan otras sustancias de mayor punto de ebullición, que a menor temperatura no pueden evaporarse. Este efecto es común en un amplio rango de temperaturas, para todas las muestras en general que se procesan por destilación molecular.

El aumento de la cantidad de ácidos grasos libres que se evaporan ocasiona un aumento en la concentración de esteroides y tocoferoles en el residuo, lo cual es deseable para obtener un producto de mayor pureza final.

Por otra parte, los esteroides y tocoferoles que pasan al destilado, hacen que el rendimiento de la recuperación se vea afectado. En la Tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos en el residuo de cada experiencia, para los tocoferoles y los esteroides, además del escualeno. Priorizando el rendimiento en tocofe-

Tabla 3
Primera etapa de destilación molecular. Muestra DD-Girasol I, sin esterificar. Condiciones operativas
Tabla 2. Temperaturas de evaporación: 110°C, 130°C y 140°C

	Alimen- tación %	110°C			130°C			140°C		
		Desti- lado %	Residuo %	Rendi- miento %(*)	Desti- lado %	Residuo %	Rendi- miento %(*)	Desti- lado %	Residuo %	Rendi- miento %(*)
Masa Total	100	38,47	60,24		60	39,8		64,1	35,9	
α - Tocoferol	3,87	0	6,42	99,9	2,29	6,27	64,5	2,60	6,13	56,9
δ - Tocoferol	1,17	0	1,94	99,9	0,99	1,45	49,3	1,13	1,23	37,7
β, γ - Tocoferol	2,72	0	4,51	99,9	0,93	5,43	79,5	2,10	3,82	50,4
Tocoferoles Totales	7,76	0	12,87	99,9	4,21	13,15	67,4	5,87	11,18	51,7
β - Sitosterol	4,12	0	6,83	99,9	2,77	6,17	59,6	2,75	6,56	57,2
Campesterol	1,65	0	2,73	99,7	1,17	2,38	57,4	1,45	2,01	43,7
Stigmasterol	1,68	0	2,78	99,7	1,16	2,47	58,5	1,33	2,30	49,1
Esteroles Totales	7,45	0	12,34	99,9	5,10	11,02	58,9	5,56	10,87	52,4
Acidez (ac.oleico)	35,08	57,71	21,67		46,66	10,75		49,99	5,50	
Escualeno	2,65	1,39	3,29	74,8	2,76	2,17	32,6	3,49	1,39	18,8

Los porcentajes son máxicos

(*) Rendimiento porcentual en el residuo: masa en el residuo / masa en la alimentación.

roles y esteroides, de las 3 temperaturas mostradas la de 110°C se toma como más adecuada para la primera etapa de destilación molecular.

Entonces, el residuo de la primera etapa de destilación molecular a 110°C, se sometió a la segunda etapa. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos.

Los tocoferoles y esteroides concentrados en el destilado de la segunda etapa muestran mayores composiciones a 170°C, sin embargo el rendimiento de los mismos en el destilado es mayor a 190°C. A temperaturas mayores de 190°C se observan cambios en el producto debido al deterioro de algunos componentes. A la hora de elegir una temperatura que maximice ambos parámetros, rendimiento y concentración se deberá optar por una temperatura intermedia a las dos probadas. En este caso se seleccionó la temperatura de 170°C, de modo de maximizar las composiciones.

Dado que la separación de ácidos grasos libres no ha sido muy eficiente (21,67 % acidez en el residuo, ver Tabla 3), se estudia la influencia de la esterificación de los mismos con metanol, previamente a la destilación molecular.

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos en la esterificación de las 3 muestras de DD: girasol I, girasol II y soja.

Las 3 muestras, esterificadas y sin esterificar, fueron destiladas a 110°C, siendo las restantes condiciones operativas las que se muestran en la Tabla 2.

Se observa en los resultados de la Tabla 5 un importante incremento en la concentración de los este-

roides y tocoferoles en el residuo de las muestras que han sido previamente esterificadas. En el caso de la soja, cuya acidez inicial es mayor que la del girasol, la esterificación influye en mayor medida, lográndose mayores aumentos relativos de las composiciones en los residuos de esta etapa.

La segunda etapa de destilación molecular (el residuo obtenido de una primera etapa con material esterificado), se realizó a 170°C. Los resultados obtenidos sobre las tres muestras de destilado utilizadas se presentan en la Tabla 6.

Con los DD de soja, los resultados obtenidos muestran un importante aumento en las concentraciones de esteroides y tocoferoles. Los rendimientos porcentuales en el destilado (masa en el destilado/masa en la alimentación) son de 99,6%, 97,6% y 86,1% para tocoferoles en las muestras DD-Girasol I, DD-Girasol II y DD-Soja respectivamente. Para los esteroides, los valores respectivos de rendimiento porcentual en el destilado son de: 97%, 98,9 y 84,4%. Los rendimientos para la soja son menores, dada la alta concentración de la alimentación a la segunda etapa de destilación.

En lo que respecta a la cristalización, la Tabla 7 muestra los resultados de la cristalización del destilado de la segunda etapa de destilación molecular para muestras previamente esterificadas.

Se observa un fuerte aumento de la concentración de esteroides en la materia cristalizada. Los cristales obtenidos tienen una elevada pureza en esteroides, aunque la recuperación de esteroides en la corriente cristalizada no es muy alta.

Tabla 4
Segunda etapa de destilación molecular. Muestra: residuo primera etapa a 110°C, DD-Girasol I, sin esterificar. Condiciones operativas Tabla 2. Temperaturas de evaporación: 170°C y 190°C

	Alimentación %	170°C			190°C		
		Destilado %	Residuo %	Rendimiento %(*)	Destilado %	Residuo %	Rendimiento %(*)
Masa Total	100	57,26	29,72	-	70,93	25,02	-
α - Tocoferol	6,42	10,73	0,92	95,7	8,95	0,28	98,9
δ - Tocoferol	1,94	3,30	0,17	97,4	2,71	0,07	99,1
β, γ - Tocoferol	4,51	7,57	0,58	96,1	6,26	0,28	98,5
Tocoferoles Totales	12,87	21,60	1,67	96,1	17,92	0,63	98,8
β - Sitosterol	6,83	11,11	1,56	93,1	9,41	0,61	97,7
Campesterol	2,73	4,49	0,52	94,2	3,77	0,19	97,9
Stigmasterol	2,78	4,57	0,54	94,1	3,86	0,17	98,5
Esteroles Totales	12,34	20,17	2,62	93,6	17,04	0,97	98,0
Escualeno	3,29	4,04	0,16	70,3	4,79	0,08	99,0
Acidez (como oleico)	21,67	37,4	7,00	-	30,7	1,00	-

(*) Rendimiento porcentual en el destilado: masa en el destilado / masa en la alimentación.

Tabla 5
Primera etapa de destilación molecular. Temperatura de evaporación: 110°C. Condiciones operativas Tabla 2. Materias primas sin esterificar y esterificadas: DD-Girasol I, DD-Girasol II y DD- Soja

	DD-Girasol I			DD-Girasol II			DD-Soja		
	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %
Masa total	100	38,47	60,24	100	47,6	52,0	100	51,2	48,4
Sin esterif.									
Masa total	100	55,80	44,10	100	60,2	39,6	100	71,1	28,6
Con esterif.									
Tocof. Tot.	7,76	-	12,87	5,04	-	9,56	9,71	0,35	18,71
Sin esterif.									
Tocof. Tot.	7,76	-	17,49	5,04	-	11,85	9,71	0,37	32,62
Con esterif.									
Esterol Tot.	7,45	-	12,34	4,58	-	7,99	9,44	0,15	19,02
Sin esterif.									
Esterol Tot.	7,45	-	16,59	4,58	-	10,78	9,44	0,13	32,31
Con esterif.									

Tabla 6
Segunda etapa de destilación molecular. Temperatura de evaporación: 170°C. Condiciones operativas de Tabla 2. Materias primas esterificadas: DD-Girasol I, DD-Girasol II y DD- Soja

	DD-Girasol I			DD-Girasol II			DD-Soja		
	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %	Alimenta- ción %	Destilado %	Residuo %
Masa total	100	58,32	41,44	100	60,20	39,23	100	62,14	37,86
Tocof. Tot.	17,49	29,87	0,03	11,85	19,21	0,66	32,62	45,21	11,96
Esterol Tot	16,59	27,60	1,06	10,78	17,72	0,22	32,31	43,9	13,28

Tabla 7
Cristalización del destilado de la segunda etapa de destilación molecular para muestras previamente esterificadas

	DD-Girasol I			DD-Girasol II			DD-Soja		
	Cristales %	Filtrado %	Recuperación % (*)	Cristales %	Filtrado %	Recuperación % (*)	Cristales %	Filtrado %	Recuperación % (*)
α - Tocoferol	2,18	16,29		2,23	19,21		0,59	9,04	
δ - Tocoferol	0,39	4,07		0	0,79		3,28	28,25	
β , γ -Tocoferol	1,39	13,58		0,45	0,60		2,11	19,2	
Tocoferoles Tot	3,96	33,94	98,18	2,68	20,6	98,68	5,98	56,49	97,04
β - Sitosterol	56,92	10,73		63,44	7,73		43,52	12,64	
Campesterol	18,0	3,41		12,06	1,79		31,91	9,19	
Stigmasterol	19,91	2,89		17,13	1,68		21,28	6,89	
Esteroles Tot.	94,83	17,03	46,71	92,63	11,2	41,70	96,71	28,72	49,20

(*) Recuperación porcentual de esteroides en los cristales (masa de esteroides en cristales/masa de esteroides en el destilado 2ª etapa destilación molecular) y tocoferoles en el filtrado (masa de tocoferoles en el filtrado/masa de tocoferoles en el destilado 2ª etapa destilación molecular)

4. CONCLUSIONES

Se ha mostrado que la tecnología de esterificación de ácidos grasos libres, previa a la destilación molecular de dos etapas con posterior cristalización de los esteroides es técnicamente viable para la purificación de los destilados de desodorización provenientes de la refinación de aceites de girasol y soja. En todos los ensayos la esterificación condujo a una mayor eficiencia de separación en la primera etapa de destilación molecular.

La segunda etapa de destilación molecular permitió aumentar la concentración de tocoferoles y esteroides. Las temperaturas de evaporación más adecuadas de trabajo para la primera y segunda etapa de destilación molecular fueron de 110°C y 170°C respectivamente.

Para dos muestras de destilado de desodorización de girasol, cuyas composiciones en tocoferoles fueron de 7,76% y 5,04% respectivamente, se logró una concentración en los mismos de 33,94% y 20,6% respectivamente en el filtrado final. Para el destilado de desodorización proveniente de soja la concentración de tocoferoles totales pasó de 9,71% a 56,49% en el destilado final.

La cristalización de la corriente final de destilado (segunda etapa de destilación molecular) permitió separar más del 40 % de los esteroides, en un producto altamente concentrado en los mismos (más de 92% en peso).

BIBLIOGRAFÍA

- AOCS .1994. Official Methods & Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edition, AOCS Press, Champaign.
- Bondioli P, Mariani C, Lanzani A, Fedeli E, Muller A .1993. Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 763-766.

- Carpenter A. 1979. Determination of tocopherols in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56**, 668-671.
- Dunford NT. 2001. Health Benefits and processing of Lipid-Based Nutritionals. *Food Technol.* **55** (11) 38-44.
- Fizet C. Process for Tocopherols and Sterols from Natural Sources. U.S. Patent N° 5,487,817 (30.01.1996).
- Hui YH. 1996. Edible Oil & Fat Products: Oils and Oil Seeds. En Hui YH (Ed.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, 5ª Edn., **2**. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Itoh T, Tamura T, Matsumoto T. 1973. Sterol composition of 19 vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **50**, 122-125.
- Pedroni J. 1992. Técnica de destilación de ácidos grasos. *Aceites y Grasas* **1**, 57-62.
- Rohr R, Trujillo-Quijano JA. Process for Extraction and Concentration of Liposoluble Vitamins, Growth Factors and Animal and Vegetable Hormones from Residues and By-products of Industrialized Animal and Vegetable Products. U.S. Patent N° 6,344,573 (05.02.2002).
- Smith FE, Rochester NY. Separation of tocopherols and sterols from deodorizer sludge and the like. U.S. Patent. N° 3,335,154 (08.08.1967).
- Su-Min J, Yong-Hun P, Bong-Hyon J, Hyon-Ho S, Jong-Dok S. Method of separation and concentration of sterol and tocopherol from distilled soybean powder. KR Patent N° 9,205,695 (13.07.1992).
- Tagaki Y, Kai Y. Process for Preparation of Tocopherol Concentrates. U.S. Patent N° 4,454,329 (12.06.1984).
- Wan P. 1991. Introduction to Fats and Oils Technology, Cap. 2. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL.
- Winters RL. 1994. Valor y utilización de los destilados del proceso de desodorización en el procesamiento de aceites comestibles. *Aceites y Grasas* **4**, 54-61.
- Yong-Bo H, Kim Nam-Hak, Park Yong-Hun, Jong Bong-Hyon, Shin Hyon-Ho, Son Jong-Dok. Method of Separation and Purification of Natural Tocopherol for Deodorized Sludge of Soybean oil. KR Patent N° 9,402,715 (31.03.1994).

Recibido: Mayo 2004
Aceptado: Marzo 2005