390 Grasas y Aceites

Fraccionamiento térmico de aceite de pollo

Por María A. Grompone*, José F. Guerra, Néstor A. Pazos, Eduardo Méndez, Eugenia Lucas, Iván Jachmanián y Pablo Collazzi.

Avda. Gral. Flores 2124. Casilla de Correo 1157. Montevideo. Uruguay

RESUMEN

Fraccionamiento térmico de aceite de pollo

Se estudian las propiedades del aceite de pollo obtenido industrialmente en el Uruguay.

Se realizan, a nivel de laboratorio, fraccionamientos térmicos en seco de aceite de pollo neutralizado y desgomado, empleando dos programas de temperatura diferentes. La oleina obtenida a la temperatura final de 13°C (con un rendimiento del 79,2%) permanece límpida a la temperatura de 0°C durante 20 minutos y la obtenida a 9°C (con un rendimiento del 76,3%), durante 240 minutos. Esta última podría ser utilizada como sustituto del aceite de patas de vacuno.

Las estearinas obtenidas tienen puntos de fusión entre 39,5°C y 41,5°C. Por ello y por su composición podrían ser empleadas en productos alimenticios.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de pata de vacuno (sustituto) — Aceite de pollo — Fraccionamiento térmico.

SUMMARY

Dry fractionation of chicken oil

Properties of chicken oil industrially obtained in Uruguay are studied. Dry fractionation of neutralized and degummed chicken oil is carried out at laboratory employing two different temperature programmes. The oleine obtained at the final temperature of 13°C (yield of 79.2%), remains clear at 0°C during 20 minutes, and the one obtained at 9°C (yield of 76.3%) during 240 minutes. The latter could be used as a substitute of neatsfoot oil.

Melting points of stearines vary from 39.5°C to 41.5°C. Therefore, and given their composition, they could be used in food industry.

KEY-WORDS: Chicken oil — Dry fractionation — Neatsfoot oil (substitute).

1. INTRODUCCIÓN

Según Tirtiaux (1976) se llama frigelización al proceso tecnológico de enfriamiento progresivo. El "fraccionamiento" es la frigelización de una grasa seguida de una separación de cristales, con el fin de obtener dos fases diferentes. La hibernación ("winterización") es la frigelización de un aceite líquido seguida de una separación de cristales, con el fin de obtener una fase principal límpida.

El proceso de hibernación implica enfriar el aceite gradualmente, pero no siempre lentamente, a la temperatura a la cual se desea que éste quede libre de solidos (por ejemplo, 0°C). El aceite se deja a la temperatura final requerida unas 12 horas como mínimo, antes de ser filtrado.

El fraccionamiento por cristalización es un medio físico de modificar el comportamiento térmico de una grasa o un aceite. Esto se puede lograr por tres procedimientos diferentes: a) fraccionamiento en seco, que consiste en el enfriamiento controlado de la grasa fundida hasta formar una fase sólida que puede ser separada por filtración de la fase líquida remanente, b) enfriamiento controlado de la grasa disuelta en un solvente orgánico (generalmente hexano o acetona) hasta formar cristales que pueden ser separados por filtración de la solución remanente, c) agregado de una solución acuosa que contiene un surfactante y un electrolito, a la grasa parcialmente cristalizada por enfriamiento controlado, formando así una emulsión de la fase sólida, la que se puede separar por centrifugación de la fase líquida remanente. Son numerosos los trabajos publicados al respecto y la descripción de dichos métodos es frecuente en los libros sobre tecnología de grasas y aceites (Tirtiaux, 1976; Hoffman, 1989; Coenen, 1974; Hamm, 1986; Bailey, 1985).

De los métodos industriales de fraccionamiento térmico el más conocido y usado actualmente, debido a que la inversión inicial y los costos de operación son bajos, es el fraccionamiento en seco. El éxito de dicho procedimiento depende, en gran parte, del programa de enfriamiento al que se someta al sistema. La curva de enfriamiento regula la velocidad de enfriamiento y el tiempo de residencia del aceite en el cristalizador en cada etapa de la misma, a los efectos de conseguir cristales fácilmente filtrables y con un bajo nivel de oclusión de líquido.

Son muchos los trabajos publicados y los folletos editados por fabricantes de equipos industriales que dan detalles acerca de las curvas de enfriamiento y las propiedades de las fases obtenidas por fraccionamiento en seco de determinados aceites o grasas. Los más frecuentemente empleados son: aceite de palma, aceite de palmiste, sebo vacuno, manteca de cerdo, aceite de pescado parcialmente hidrogenado, aceite de soja parcialmente hidrogenado y grasa de leche anhidra.

En la bibliografía consultada no se ha encontrado información acerca del fraccionamiento de aceite de pollo. Este tiene la particularidad de presentar una cantidad importante de sólidos a temperatura ambiente, lo que lo hace inadecuado como posible sustituto del aceite de patas vacuno (el cual presenta diferentes áreas de aplicación, especialmente en la fabricación de productos para el tratamiento de cueros). Para ello sería necesario someterlo a un proceso de fraccionamiento térmico.

El presente trabajo estudia la composición de diferentes aceites de pollo y determina las condiciones de laboratorio para su fraccionamiento en seco.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materias primas.

Para estudiar las propiedades del aceite de pollo se emplearon 6 muestras de aceites crudos, todos extraídos industrialmente en el país. También se emplearon dos muestras de aceite crudo de pata de pollo, una de origen brasilero y otra, de origen uruguayo, hibernada a 15°C.

La materia prima utilizada para los ensayos de fraccionamiento fue un aceite de pollo, extraído y neutralizado industrialmente por una firma de plaza, con un Indice de acidez de 2.6 mg KOH/g.

2.2. Fraccionamiento térmico

De acuerdo con las recomendaciones de la bibliografía (Tirtiaux, 1976; Hoffman, 1989; Bailey, 1985) se procedió a desgomar en el laboratorio el aceite crudo de pollo. Para ello se calentó a 70°C con un 0.2% de solución de ácido fosfórico al 85%. Una vez alcanzada dicha temperatura, se agregó un 2% de agua (sobre el peso total de la muestra). La fase acuosa conteniendo los mucílagos fue separada por centrifugación. El aceite resultante fue secado a vacío. Su punto de enturbiamiento fue de 17°C.

El equipo utilizado para el fraccionamiento térmico fue construído en el taller de instrumentos de la Facultad de Química, según diseño propio. Consiste en un pequeño reactor de vidrio provisto de un agitador de velocidad variable y sumergido en un baño termostatizador. Este contiene un serpentín de flujo de agua variable conectado a una unidad de refrigeración (Modelo KR-30 A con enfriamiento por Freón 12, de PolyScience Corp.), una resistencia eléctrica para la calefacción y un sensor de temperatura (Precision temperature sensor, Modelo Type LM, National Semiconductor). Dicho sensor así como la resistencia (a través de un regulador de la corriente que circula por ella) están conectados a una computadora que comanda todo el sistema, además de registrar la curva de enfriamiento. Este sistema puede operar entre 65°C y –10°C, con una precisión de 0,5°C.

El programa de enfriamiento del sistema es dirigido por la computadora, a través de la lectura de la temperatura del baño que resulta de un balance de calor entre el enfriamiento provocado por la circulación, dentro del serpentín, del agua enfriada en la unidad de refrigeración y el calentamiento provocado por la circulación de corriente a través de la resistencia eléctrica.

Una vez establecido en la computadora el programa de enfriamiento a aplicar al sistema, se coloca en el reactor el aceite calentado a una temperatura suficientemente alta como para eliminar toda traza de cristales en él y se ejecuta dicho programa.

2.3. Procedimientos analíticos.

Se efectuaron los siguientes análisis de acuerdo con las técnicas oficiales A.O.C.S. (1986):

- a) Los ésteres metílicos de los ácidos grasos se analizaron según los métodos Ce 2– 66 y Ce 1– 62, en un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5840 A equipado con columnas de acero inoxidable rellenas con SP–2330 al 10% sobre Supelcoport (100/120 mallas), de 3 metros de longitud y 3 milímetros de diámetro (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Se usó nitrógeno como gas portador y detector de ionización de llama. La temperatura de las columnas fue de 195°C.
- Título y preparación de ácidos grasos según método Cc 12–59.
- c) Punto de fusión con capilar abierto, según el método Cc 3–25.
- d) Indice de saponificación de los ácidos grasos, según los métodos Cc 12-59 y Cd 3-25 (93).
- e) Indice de yodo (calculado a partir de GLC), según método Cd 1c-85 (93).
- f) Ensayo de enfriamiento ("cold test"), según método Cc 11–53 (93).
- g) Punto de enturbiamiento ("cloud point"), según método Cc 6– 25 (93).
- h) Indice de acidez, según método Cd 3d-63 (93).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se indica el título (en°C), el índice de yodo (I.I.), el índice de saponificación de los ácidos grasos (Isap) y la composición expresada en porcentaje de los ácidos grasos principales para diferentes muestras de aceites de pollo uruguayos que se comercializan para uso industrial. En la Tabla II se suministra la misma información para un aceite de patas de pollo de origen brasilero y para otro uruguayo (hibernado a 15°C).

Tabla I. Aceite de pollo uruguayo

Muestra	Α	В	С	D	E	F
14:0	0,5	1,1	1,1	0,6	1,3	1,3
16:0	19,9	21,8	22,0	20,0	25,9	21,7
16:1	8,7	9,2	9,6	9,8	6,6	8,7
18:0	5,6	5,4	4,0	5,0	7,3	5,3
18:1	42,1	48,8	49,8	43,8	43,5	43,9
18:2	22,8	12,5	12,9	20,3	13,1	14,0
18:3	0,4	1,2	0,6	0,5	2,3	2,0
Título	30,6	31,0	30,3	30,0	-	-
l.l.	88,0	77,2	78,6	88,1	-	75,5
Isap	201,2	201,9	203,2	201,5	-	-

La composición del aceite de pollo depende de muchos factores (órgano del cual se extrajo, variedad, edad, etc) pero fundamentalmente de la composición lipídica de las raciones con que fue alimentado (Lanser, 1979; Decker and Cantor, 1992). Esto se nota claramente en la Tabla II, ya que los porcentajes de los ácidos oleico y linoleico son muy diferentes para los aceites de origen uruguayo y brasilero.

392 Grasas y Aceites

Tabla II. Aceite de pata de pollo

Muestra	Uruguayo	Brasilero	
	%	<u></u> %	
14:0	1,3		
16:0	15,9	15,2	
16:1	14,5	1,7	
18:0	3,5	4,2	
18:1	51,5	29,1	
18:2	9,7	45,3	
18:3	0,9	4,5	

Tabla III. Primer programa de enfriamiento

Etapa	T inicial (ºC)	T final (ºC)	Tiempo (min)	Velocidad (ºC/min)	
1	60	60	15	0	
2	60	17	145	0,3	
3	17	17	15	0	
4	17	13	200	0,02	
5	13	13	30	0	

Tabla IV. Segundo programa de enfriamiento

Etapa	T inicial (ºC)	T final (ºC)	Tiempo (min)	Velocidad (ºC/min)
1	60	60	5	0
2	60	17	145	0,3
3	17	17	30	0
4	17	9	400	0,02
5	9	9	30	0

De los valores referidos en ambas tablas se concluye que, si bien la composición varía considerablemente, se trata de un aceite muy rico en ácidos grasos mono y di-insaturados, lo que justifica que sea prácticamente líquido a temperatura ambiente (aunque a 0°C se transforma en una pasta semi-sólida que no puede ser filtrada por los procedimientos corrientes).

Con una muestra de aceite de pollo neutralizado industrialmente se hizo un ensayo exploratorio de hibernación a temperatura ambiente (20–22°C), con posterior centrifugado. La fase sólida (estearina) separada representó un 15.6% del peso total del aceite. La fase líquida (oleína) presentó un punto de enturbiamiento de 7°C. En base a estos resultados, se diseñaron los ensayos de enfriamiento controlado a realizar.

Con el aceite de pollo neutralizado industrialmente y desgomado en el laboratorio, se hicieron ensayos de fraccionamiento con dos programas de enfriamiento diferentes. Como el aceite empleado presenta un punto de enturbiamiento de 17°C, se tomó esa temperatura como en la que se debe hacer la primera detención del

enfriamiento a los efectos de estabilizar los núcleos iniciales responsables del crecimiento de los cristales. En la Tabla III se indica el programa de enfriamiento aplicado en el primer ensayo (temperatura final: 13°C) y en la Tabla IV, el programa del segundo (temperatura final: 9°C).

En la Tabla V se indica la composición en ácidos grasos de: a) el aceite de pollo neutralizado y desgomado, empleado en los procesos de fraccionamiento en seco, b) la oleína obtenida a 13°C, c) la estearina obtenida a 13°C, d) la oleína obtenida a 9°C y e) la estearina obtenida a 9°C. Se indican también los rendimientos de cada operación, los índices de yodo de cada fase, los valores del ensayo de enfriamiento (expresados en minutos) para las oleínas y los puntos de fusión (en °C) de las estearinas.

Desde el punto de vista del fraccionamiento, el pequeño cambio en la temperatura final de la curva de enfriamiento (de 13°C a 9°C), provoca una modificación

Tabla V. Ensayos de fraccionamiento de aceite de pollo

Muestra	Inicial	Oleína (13ºC)	Estearina (13ºC)	Oleína (9ºC)	Estearina (9ºC)
14:0	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7
14:0 16:0	0,6	0,6 20,0	0,7 26,0	0,6 19,5	0,7 27,0
16:0	21,1	20,0 5,3	20,0 4,8	5,6	4,9
	5,4	•	•	•	-
18:0	5,5	5,3	7,7	5,1	7,8
18:1	36,3	37,7	33,9	37,6	33,1
18:2	26,9	27,6	23,7	27,5	23,5
18:3	2,7	2,7	2,4	2,8	2,4
Índice yodo	89,5	92,3	81,0	92,6	80,1
Ensayo de enfriamiento)				
(min)		20		240	
PF (ca)ºC			41,5		39,5
, ,			•		,
Rendimiento (%))	79,2	20,8	76,3	23,7

sustancial en el ensayo de enfriamiento de la oleína separada, ya que ésta permanece 20 minutos límpida a 0°C en el primer caso y 4 horas en el segundo. El rendimiento de la fase líquida solamente disminuye de 79% a 76% por lo que este cambio no alcanza a reflejarse en la composición en ácidos grasos ni de la oleína ni de la estearina.

El ensayo de enfriamiento mide la resistencia a la cristalización y se suele tomar como un índice de la eficacia en la separación de estearina. Algunos aceites pueden quedar límpidos a 0°C durante varias horas, aún cuando contengan una fase sólida termodinámicamente estable a esa temperatura, debido a su tendencia al sobre—enfriamiento. Estos aceites se suelen preferir a aquéllos que son verdaderamente líquidos a 0°C, puesto que estos últimos son más insaturados y, por lo tanto, más susceptibles al desarrollo de rancidez (Mehlenbacher,

Tabla VI. Aceite de patas

	Uruguayo	Bibliografía
14:0	0,7	0,7
16:0	16,8	16,9
16:1	9,3	9,4
18:0	2,9	2,7
18:1	66,6	64,4
18:2	1,5	2,3
título (C)	25,6	25
I.I.`´	75,3	73
PF (ca) C	0	0

1977; Hamilton et al., 1986). Por estas razones, se toma el ensayo de enfriamiento como fundamental para evaluar las oleínas obtenidas en este trabajo.

La oleína obtenida a la temperatura final de 9°C, debido a su ensayo de enfriamiento, podría ser utilizada como sustituto del aceite de patas de bovinos, a pesar de que su composición en ácidos grasos es bastante diferente.

El aceite de patas es un aceite no comestible de bajo punto de fusión (líquido a temperatura ambiente y con una buena resistencia al enfriamiento a 0°C), que se produce en cantidades relativamente pequeñas debido a que se extrae, por prolongado cocimiento con vapor, de los huesos curcubijos y de las canillas de las patas del ganado bovino. Debido a su baja producción y a su alto precio, es deseable encontrar sustitutos adecuados. En la Tabla VI se indican los promedios de la composición, el título, el índice de yodo y el punto de fusión para 10 muestras diferentes de aceites de patas uruguayos (Grompone, 1991) y los valores aportados por la bibliografía consultada (Bailey, 1979).

Las estearinas obtenidas como sub-producto del fraccionamiento podrían tener aplicaciones diferentes. Una de las más interesantes cae en el campo de la fabricación de productos para panadería o de margarinas. Tanto su punto de fusión como su composición en ácidos grasos están dentro de los rangos comunes para dichos fines. A los efectos comparativos, en la Tabla VII se da la composición en ácidos grasos de algunas margarinas danesas (A, B, C), según Druckrey et al. (1985) y de algunas canadienses (D, E y F), según Ratnayake et al.

Tabla VII. Margarinas: composición en ácidos grasos

Muestra	A	В	С	D	E	F
16:0	28,8	31,9	18,3	23,1	22,5	24,0
18:0	6,7	6,5	4,9	4,9	5,5	3,4
18:1	45,3	43,9	42,7	31,0	33,1	32,4
18:2	13,3	13,3	23,1	36,7	32,4	39,5
18:3	1,8	1,8	6,6	4,2	4,8	0,7

Muestras A, B, C: origen danés (Druckrey, 1985) Muestras D, E, F: origen canadiense (Ratnayake, 1991) (1991). Como en el Uruguay las margarinas se fabrican con aceite de soja parcialmente hidrogenado (con puntos de fusión del orden de 37–39°C), su composición no es comparable a la de las estearinas obtenidas en este trabajo y por ello, no se informan en la Tabla VII.

La textura de las margarinas y shortenings depende, en gran parte, de las características de su microestructura. Las dos modificaciones cristalinas estables que pueden presentar son la beta y la beta prima. Esta última presenta una red cristalina menos ordenada que la primera, por lo que tiene menor punto de fusión. En las margarinas para untar la modificación frecuente y deseable es la beta prima ya que la beta se asocia con defectos estructurales que dan lugar en la boca a la sensación de "arena" (Faur, 1985; Juriaanse and Heertje, 1988; Perrin et al., 1990; Chawla et al., 1990; Heertje, 1993).

Es muy conocido que algunas grasas y aceites parcialmente hidrogenados tienen una fuerte tendencia a cristalizar en la modificación beta de mayor punto de fusión. Una de las razones para que ello ocurra se encuentra en que más de un 80% de sus ácidos grasos tienen una longitud de cadena de 18 carbonos. Este defecto de textura aparece frecuentemente en aquellas margarinas compuestas por un único componente graso (Hoffmann, 1989). Una manera de evitarlo es usar aceites parcialmente hidrogenados con contenidos relativamente altos en ácido palmítico en relación al total de los ácidos grasos con 18 carbonos (aceite de algodón o de arroz). Como el aceite de pollo es muy rico en ácidos palmítico y palmitoleico, esto favorece su posibilidad de empleo en la fabricación de margarinas.

La relación entre los ácidos esteárico, oleico y linoleico depende de las características del proceso de hidrogenación. Por tal razón se pueden encontrar margarinas con cantidades variables de ellos.

De todo lo expuesto se concluye que del fraccionamiento en seco del aceite de pollo se obtiene una oleína que podría ser empleada como un sustituto del aceite de patas y una estearina que podría ser utilizada como componente de productos de panadería. Obviamente estas posibles aplicaciones requieren estudios posteriores muy específicos a los efectos de confirmar estas conclusiones primarias.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Taller de Instrumentos de la Facultad de Química (especialmente a su integrante, Pablo Collazzi) por la colaboración en el diseño y armado del equipo de fraccionamiento.

BIBLIOGRAFÍA

"Analysis of oils and fats" (1986).- R. J. Hamilton, and J. B. Rossell (editores).- Elsevier Applied Science, New York.
"Bailey's industrial oil and fat products" (1979).- D. Swern (editor).- Vol. 1.-

'Bailey's industrial oil and fat products" (1979).- D. Swern (editor).- Vol. 1.-J. Wiley and Sons, New York.

"Bailey's industrial oil and fat products" (1985).- T. H. Applewhite (editor).-Vol. 3.- J. Wiley and Sons, New York.

Coenen, J. W. E. (1974).- "Fractionnement et interestérification des corps gras. I) Fractionnement".- Rev. Fr. Corps Gras **21**, 343-349.

gras. I) Fractionnement".- Rev. Fr. Corps Gras 21, 343-349. Chawla, P., deMan, J. M. and Smith, A. K. (1990).- "Crystal morphology of shortenings and margarines".- Food Structure 9, 329-336. 394 Grasas y Aceites

Decker, E. A. and Cantor, A. H. (1992).- "Fatty acids in poultry and egg products".- Ch. K. Chow (Editor) del libro "Fatty acids in foods and their health implications".- M. Dekker, New York.
Druckrey, E., Hoy, C. -E. and Holmer, G. (1985).- "Fatty acid composition of Danish margarines".- Fette Seifen Anstrichmittel 87, 350-355.
Faur, L. (1985).- "Propriétés plastiques et rhéologiques de certains corps gras".- Rev. Fr. Corps Gras 32, 105-109.

- Grompone, M. A. (1991).- "Los sebos uruguayos y su empleo en la industria nacional".- Ingeniería Química 3 (1) 14-18.
- Hamm, W. (1986).- "Fractionation.- With or without solvent?".- Fette Seifen
- Anstrichmittel 88, 533-537.

 Heertje, I. (1993).- "Microstructural studies in fat research".- Food Structure 12, 77-94.
- Hoffman, G. (1989).- "The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products" .- Chap. 5: "Fat-modification processes" and Chap. 6 "Production of edible-fat products of high fat content" .-Academic Press, London.
- Juriaanse, A. C. and Heertje, I. (1988).- "Microstructure of shortenings, margarine and butter.- A review".- Food Microstructure 7, 181-188.
 Lanser, A. C. (1979).- "Metabolism in laying hen".- E. A. Emken and H. J.
- Dutton (editores) del libro "Geometrical and positional fatty acid isomers".- A. O. C. S., Champaign.
- Mehlenbacher, V. C. (1977).- "Análisis de grasas y aceites", pag. 403-404, Ediciones Urmo, Bilbao.
- "Official and tentative methods of the American Oil Chemists'Society" (1986).- R. C. Walker (editor).- A.O.C.S., Champaign.
 Perrin, J. L., Diris, J., Rousseau, J. C. and Vidal, C. (1990).- "Recherche
- de relations entre les propriétés rhéologiques des corps gras naturels ou fractionnés et leur composition en triglycérides".- Rev. Fr. Corps Gras 37, 17-22.
- Ratnayake, W. M. N., R. Hollywood and E. O'Grady (1991).- "Fatty acids in Canadian margarines".- Can. Inst. Sci. Technol. J. 24, 81-86.
 Tirtiaux, F. (1976).- "Le fractionnement industriel des corps gras par
- cristallisation dirigée Procédé Tirtiaux".- Oléagineux 31, 279-285.

(Recibido: Mayo 1994)