

Optimización del proceso de acidulación de la borra de neutralización de aceite de salvado de arroz

Por Eliete M. S. Scavariello y Daniel Barrera-Arellano*

Laboratório de Óleos e Gorduras - Departamento de Tecnologia de Alimentos
- FEA - UNICAMP, CEP 13081-970, Campinas-SP, BRASIL
E-mail : daniel@fea.unicamp.br

RESUMEN

Optimización del proceso de acidulación de la borra de neutralización de aceite de salvado de arroz.

La borra de neutralización de aceite de salvado de arroz se caracterizó por los parámetros más importantes con influencia directa sobre el proceso de acidulación. Se utilizó un diseño estadístico experimental compuesto rotacional central con dos niveles. Los resultados de los ensayos fueron la concentración de γ -orizanol en el aceite ácido y el tiempo de proceso necesario para la hidrólisis total de los jabones presentes. Se determinaron las condiciones óptimas del proceso utilizando la metodología de superficie de respuesta. Los ajustes se hicieron a modelos matemáticos de segunda orden y la validez se verificó por análisis de varianza utilizando el programa STATISTICA. Las variables del proceso estudiadas fueron: relación molar - ácido sulfúrico/jabones (0,55-0,95) y temperatura de proceso (70-100°C). Los resultados indicaron que la temperatura de proceso no interfiere significativamente en la concentración de γ -orizanol en el aceite ácido, pero sí sobre el tiempo de proceso. Así mismo, en las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico adicionadas, representadas por la relación molar ácido sulfúrico/jabones, la concentración de γ -orizanol varió entre 3,13 y 3,74%. Haciendo una superposición de las áreas de las curvas de contorno de las superficies de respuesta se determinaron los parámetros óptimos de proceso: temperatura de proceso de 95°C y relación molar ácido sulfúrico/jabones de 0,74, resultando en una concentración de γ -orizanol de 3,64% y en un tiempo de proceso de 90 minutos.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de salvado de arroz - Acidulación - Borra de neutralización - γ -Orizanol - Metodología de superficie de respuesta.

SUMMARY

Optimisation of the acidulation process of soapstock from the neutralisation of rice bran oil.

Soapstock from the neutralisation of rice bran oil was characterised through the most important parameters with direct influence on the acidulation process. A central composite rotational experimental design of two levels was used. The responses of the trials were γ -oryzanol concentration in the acid oil and process time necessary for total hydrolysis of the soaps present. The optimal process conditions were determined using the response surface methodology. Adjustments were made to second order mathematical models and validity was verified by analysis of variance using the STATISTICA program. The process variables studied were: molar ratio - sulphuric acid/soaps (0.55-0.95) and process temperature (70-100°C). The results indicated that the process temperature does not significantly interfere in the

concentration of γ -oryzanol of the acid oil, but it does affect process time. In the different concentrations of sulphuric acid added, represented by the molar ratio of sulphuric acid/soaps, the concentration of γ -oryzanol varied between 3.13 and 3.74%. Through the superposition of the areas of the response surface contour curves the optimal process parameters were determined: process temperature of 95°C and molar ratio of sulphuric acid/soaps of 0.74, resulting in a γ -oryzanol concentration of 3.64% and a process time of 90 minutes.

KEY-WORDS: Acidulation - γ -Oryzanol - Response surface methodology - Rice bran oil - Soapstock.

1. INTRODUCCIÓN

La borra es el principal sub-producto de la industria de refino de aceites vegetales (Down, 1998). En la mayoría de los casos este sub-producto se puede considerar un problema, pero es de gran valor cuando se recupera y procesa de manera correcta (Woerfel, 1981). El γ -orizanol es una mezcla de ésteres de ácido ferúlico con esteroides o alcoholes triterpénicos, presente originalmente en la materia insaponificable de aceite de salvado de arroz crudo. Este compuesto ha sido comercializado debido a sus características antioxidante e hipocolesterolémico (Kano et al, 1995; Kato et al, 1996). En la etapa de neutralización del refino químico de aceite de salvado de arroz, el γ -orizanol se acumula principalmente para los jabones (Orthofer, 1996). La borra de aceite de salvado de arroz contiene un alto porcentaje de γ -orizanol y tiene un precio reducido, por lo que es una materia prima excelente para la obtención de concentrados de γ -orizanol. La borra está constituida básicamente por agua, sales de sodio de ácidos grasos, triglicéridos, fosfolípidos, materia insaponificable y productos de degradación (Woerfel, 1995). Una vez producida, se transforma en aceite ácido, y esta fracción se separa de la fase acuosa. El proceso de acidulación se realiza adicionando a la borra un ácido inorgánico, a alta temperatura, hasta la total conversión de los jabones en ácidos grasos (Watson, 1976; Woerfel,

1983). En este trabajo se realizó la optimización del proceso de acidulación de la borra de neutralización de aceite de salvado de arroz, con el objetivo de determinar las condiciones de proceso que resulten en mayores concentraciones de γ -orizanol en el aceite ácido, en el menor tiempo de proceso, la temperatura más baja y la mínima concentración de ácido sulfúrico.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

Borra de neutralización de aceite de salvado de arroz obtenido por el proceso de neutralización de aceite desgomado (IRGOVEL S.A., Pelotas – RS, Brasil). γ -Orizanol (Tsuno Rice Fine Chemical Co, Ltd, Wakayama – Japón). Ácido sulfúrico concentrado industrial, usado en el proceso de acidulación (Nuclear). Acetonitrilo, metanol e isopropanol de calidad cromatográfica (Merck).

2.1. Caracterización de la borra de neutralización

La borra de neutralización se caracterizó determinándose los parámetros más importantes que afectan el proceso de acidulación.

2.2. Acidulación

Se realizó en lotes de 2 kg, en temperatura constante, con ácido sulfúrico (10%) (Woerfel, 1983), diferentes relaciones molares (ácido/jabón) y tiempo variable (hasta total conversión de los jabones en ácidos grasos libres). Después de la acidulación, la mezcla se dejó en reposo para separar las fases y posterior retirada de la fase acuosa por decantación. Se le hicieron 2 lavados con agua caliente a la fase aceite seguidos de reposo y decantación para eliminar los residuos del ácido mineral (Woerfel, 1981). El aceite ácido se centrifugó a 5000 rpm por 10 minutos para una separación más eficiente del agua.

2.3. Diseño experimental

Las condiciones de proceso fueron: relación molar ácido sulfúrico/jabones (0,55-0,95) y temperatura de proceso (70-100°C).

Se utilizó un modelo estadístico factorial completo 2^2 , siguiendo un diseño experimental central compuesto rotacional con 2 variables independientes, resultando en 11 ensayos, de los cuales 3 son las repeticiones del punto central, utilizados para determinar el error bruto (Barros-Neto, et al., 1996). Los factores estudiados y sus niveles de variación para el diseño experimental se encuentran en la Tabla 1.

2.4. Análisis estadístico y optimización

Los resultados de contenido de γ -orizanol en el aceite ácido y tiempo de proceso necesario para hidrolizar todo el jabón a ácidos grasos libres fueron analizados utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), a través del análisis de regresión múltiple con ajuste a modelos matemáticos de segunda orden, que contienen términos lineales, cuadráticos y las interacciones entre las variables independientes.

Los análisis estadísticos se hicieron de acuerdo a lo propuesto por Box et al. (1978) y Khuri & Cornell (1987) por análisis de varianza (ANOVA) utilizando el programa STATISTICA.

Los gráficos bi y tri-dimensionales se usaron para determinar el efecto de las variables sobre las respuestas.

2.5. Métodos analíticos

El contenido de γ -orizanol se determinó según Rogers et al. (1993), con algunas modificaciones, por HPLC. Se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer 250. La determinación se realizó en condiciones isocráticas, utilizando una fase móvil de acetonitrilo:metanol:isopropanol 50:45:5 (v/v/v), con flujo de 1 mL/min. Se usó columna Chrompack Hypersil ODS, de 4.6 x 250mm y 5 μ m, con pré- columna Chromsep

Tabla I
Variables independientes y sus niveles de variación para el diseño experimental del proceso de acidulación de la borra de neutralización del aceite de salvado de arroz

Variables	Niveles de Variación				
Independientes	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura (°C)	70	75	85	95	100
Rel. molar H ₂ SO ₄ /jabón	0,55	0,61	0,75	0,89	0,95

de 10 x 3 mm, y detector UV/VIS Perkin Elmer modelo LC290 en longitud de onda de 315 nm.

Los contenidos de materia insaponificable, fósforo, aceite neutro, ácidos grasos totales, humedad y pH de la borra de neutralización se determinaron siguiendo los métodos AOCS (1993).

El punto final del proceso de acidulación se definió visualmente, cuando las dos fases estaban bien separadas, y se certificó por análisis de la capa superior, que debería tener un pH ácido menor que 3 y estar exenta de jabones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla II muestra los resultados de la caracterización de la borra de neutralización del aceite de salvado de arroz utilizado en la optimización del proceso de acidulación.

La concentración de γ -orizanol de la borra se encuentra dentro del rango indicado como adecuado (1,5 – 3,0%) para que sea utilizada como materia pri-

ma en la extracción industrial de este compuesto (TSUNO CO, 1995).

El alto contenido de materia insaponificable en la borra es característico de este producto. El contenido de fósforo es compatible con el proceso de acidulación y coherente con los valores encontrados normalmente en borras obtenidas de aceites con desgomado previo. El contenido de aceite neutro de la borra es considerado bajo, indicando una separación muy eficiente en la etapa de neutralización. La alta humedad de la borra es característica del proceso, ya que se utiliza agua para aumentar la fluidez del producto.

El porcentaje de ácidos grasos totales en la borra está dentro del rango esperado (35-50%) (Swern, 1982).

En la Tabla III se observan los valores de γ -orizanol del aceite ácido y los tiempos de proceso necesarios para una acidulación completa de la borra.

En el rango estudiado de la relación molar entre el ácido y el jabón se consideró como límite inferior

Tabla II
Caracterización de la borra de neutralización del aceite de salvado de arroz

γ -oryzanol (%)	Insaponi- ficable (%)	Fósforo (ppm)	Aceite neutro (%)	AG Totales (%)	Humedad (%)	pH
1,68 $\pm$ 0,04	3,17 $\pm$ 0,15	89 $\pm$ 2	4,25 $\pm$ 0,19	41,77 $\pm$ 0,83	46,80 $\pm$ 1,14	9,80 $\pm$ 0,65

Tabla III
Contenido de γ -oryzanol en aceite ácido y tiempos de proceso para su acidulación

Prueba	T(°C)	Rel. molar H ₂ SO ₄ /jabón	γ -orizanol (%)	Tiempo (min)
1	75	0,61	3,14	160
2	95	0,61	3,16	120
3	75	0,89	3,72	140
4	95	0,89	3,74	90
5	70	0,75	3,62	150
6	85	0,95	3,33	95
7	100	0,75	3,68	90
8	85	0,55	3,13	180
9	85	0,75	3,62	100
10	85	0,75	3,69	95
11	85	0,75	3,65	110

(nivel -1,41) del diseño experimental un exceso de 10% de H_2SO_4 , debido a la alcalinidad de la borra, y como punto central un exceso de 50%, que corresponde a lo usualmente utilizado en la industria.

El rango de variación de temperatura (70 - 100°C) se delimitó en base a la obtención de una viscosidad adecuada (límite mínimo) y a la prevención de la formación de espuma (límite máximo). Con temperaturas superiores a 100°C se observa una formación excesiva de espuma, siendo por lo tanto imposible evaluar reacciones a 130°C (Woerfel, 1983).

La numeración de las pruebas es una forma de identificar las diferentes combinaciones de los niveles estudiados y nada tiene que ver con el orden de los experimentos, que fue totalmente aleatorio para evitar la distorsión estadística de los resultados (Barros-Neto et al., 1996).

Del estudio de los efectos y del análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de contenido de γ -orizanol en el aceite ácido se puede verificar que la temperatura en el rango estudiado (70-100°C) no tiene efecto significativo ($p0,05$) sobre la concentración de γ -orizanol durante el proceso. Al mismo tiempo, la relación molar entre el ácido utilizado (H_2SO_4) y el contenido de jabones en la borra tiene efectos lineales y cuadráticos significativos ($p0,05$) sobre el contenido de γ -orizanol y será utilizada en la ecuación del modelo.

Eliminando las variables no significativas y ajustando los coeficientes, se obtuvo la siguiente ecuación para representar el comportamiento de la concentración de γ -orizanol en la etapa de acidulación:

$$\% \gamma\text{-orizanol} = 3,6518 + 0,1804 (\text{Mol } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{jabón}) - 0,2112 (\text{Mol } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{jabón})^2$$

Se verificó, con el Test F, que F calculado para la regresión a partir de los datos experimentales es 4 veces mayor al valor de F tabulado, indicando que la ecuación no es solamente estadísticamente significativa, sino útil para una predicción (Barros-Neto et al., 1996).

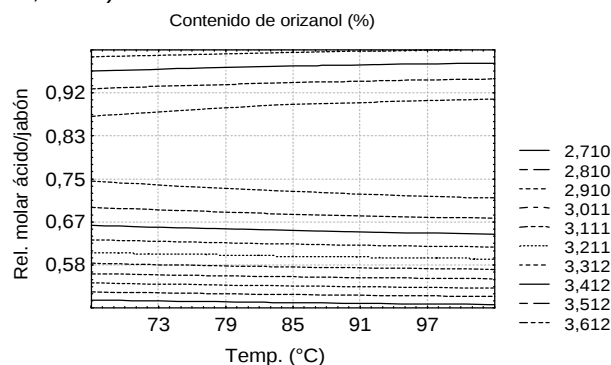


Figura 1

Efecto de la temperatura y de la relación molar ácido/jabón sobre el contenido de γ -orizanol durante el proceso de acidulación de la borra de neutralización del aceite de salvado de arroz.

La variación explicada por la regresión (R^2) indica que 84,16% de los puntos obtenidos experimentalmente se ajustan al modelo, mostrando así baja variabilidad ($R^2 70\%$) (Barros-Neto et al., 1996). Además, de acuerdo con el Test F, la falta de ajuste no es significativa a 5%.

En la Figura 1, se observa que si se mantiene constante la relación molar ácido/jabón, la variación de temperatura no afecta la concentración de γ -orizanol en el aceite ácido. Al mismo tiempo, con las relaciones molares ácido/jabón oscilando entre 0,55-0,95 y con temperaturas de 70-100°C, el contenido de γ -orizanol varía entre 3,13 y 3,74%. Es en el rango de 0,72-0,90 de la relación molar ácido/jabón, donde se obtienen las mayores concentraciones de γ -orizanol.

El análisis de los efectos de las variables estudiadas sobre el tiempo de proceso necesario para completar la acidulación de la borra demuestran que la temperatura (lineal) y la relación molar ácido/jabón (lineal y cuadrática) son estadísticamente significativas a $p0,05$, por lo tanto tienen influencia en la respuesta.

El efecto negativo de las variables temperatura (70 - 100°C) y cantidad de ácido adicionada (relación molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{jabón}$ - 0,55-0,95), indica que su aumento resulta en un tiempo de proceso menor.

El tiempo de proceso necesario para la acidulación se define por la siguiente ecuación:

$$\text{Tiempo de proceso (min.)} = 110,0000 - 21,8566 \text{ Temp.} - 21,2760 (\text{Mol } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{jabón}) + 15,0001 (\text{Mol } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{jabón})^2$$

El Test F indica que el modelo propuesto para el tiempo de proceso es válido, ya que la regresión es estadísticamente significativa y la falta de ajuste no es significativa.

En la Figura 2 se puede verificar que para alcanzar el tiempo mínimo de proceso es necesario una temperatura superior a 85°C. Temperaturas inferiores a 80°C resultan en tiempos de proceso excesivos (>140 minutos).

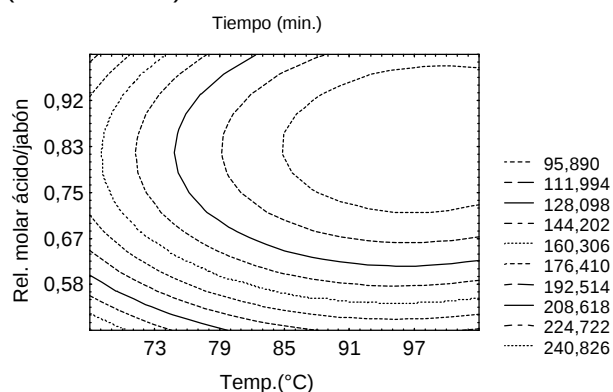


Figura 2

Efecto de la temperatura y de la relación molar H_2SO_4 /jabón sobre el tiempo de proceso de la acidulación de la borra de neutralización del aceite de salvado de arroz.

La cantidad de ácido sulfúrico necesaria para tiempos de proceso reducidos debe representar relaciones molares H_2SO_4 /jabón en el rango de 0,71-0,95, dependiendo de la temperatura de proceso seleccionada.

La optimización del experimento tiene como objetivo determinar las condiciones de proceso para obtener la máxima concentración de γ -orizanol, utilizando el menor tiempo de proceso, la menor temperatura y la menor cantidad de ácido.

Con la superposición de las áreas de contorno de las curvas de superficie de respuesta se determinó este punto óptimo, que corresponde a un proceso realizado a 95°C con una relación molar H_2SO_4 /jabón de 0,74. En estas condiciones el contenido de γ -orizanol será de 3,64%, en un tiempo de proceso de 90 minutos.

La validez del modelo experimental fue verificada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de FAPESP – Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (Proyecto 1998/15495-3) y la beca de Doctorado concedida a E.M.S. Scavariello (Proyecto No. 98/03459-2).

BIBLIOGRAFÍA

- AOCS (1996) - "Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society", 3. ed., Champaign.
- Barros-Neto, B., Scarminio, I.S. y Bruns, R.E. (1996). Planejamento e Otimização de Experimentos. 2ª ed., Editora da UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- Box, G. E. P., Hunter, W.G. y Hunter, J.S. (1978). Statistics for experiments – An introduction to design, data analysis and model building, Wiley & Sons, New York.

- Down, M. K. (1998) Gas chromatographic characterization of soapstocks from vegetable oil refining. *J. Chromatography*, **816**, 185-193.
- Kano, T.; Shibayama, Y.; Tamura, N. (1995) Stabilization of aqueous γ -oryzanol solutions". Patent JP 07258165.
- Kato, Y.; Samura, K.; Kawamura, M.; Osawa, S. (1996) Compositions containing γ -oryzanol and/or soybean unsaponified products". Patent JP 08295627.
- Khuri, A.I. y Cornell, J.A. (1987). Response surface designs and analyses, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Orthofer, F.T. (1996) Rice bran oil: Healthy lipid source. *Food Technol.*, **50**, 62-64.
- Rogers, E.J.; Rice, S.M.; Nicolosi, R.J.; Carpenter, D.R., Mc Clelland, C.A.; Romanczyk, L.J. (1993) Identification and quantitation of γ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 301-307.
- Swern, D. (1982). Refining and Bleaching en: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 4. D.Swern (Ed). J. Wiley & Sons, New York.
- TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO.LTD. (1995). γ -oryzanol, a naturally derived food antioxidant. Wakayama, Japan, 8p.
- Watson, K.S.; Hofer, M. (1976) Use or disposal of by-products and spent material from the vegetable oil processing industry in the U.S. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 437-442.
- Woerfel, J.B. (1981) Processing and utilization of by-products from soy oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 188-191.
- Woerfel, J.B. (1983) Alternatives for processing of soapstock. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60**, 262A-265A.
- Woerfel, J.B. (1995) Soybean oil processing byproducts and their utilization en: *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. D.R. Erickson (Ed). AOCS Press, Champaign.

Recibido: Febrero 2003
Aceptado: Agosto 2003