

R

Mezclas binarias y ternarias del aceite y grasa hidrogenada de la castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*)

Por Victor Sotero Solis, Luiz Antonio Gioielli* y Bronislaw Polakiewicz

Departamento de Tecnología Bioquímico-Farmacéutica.
Facultad de Ciencias Farmacéuticas. Universidad de São Paulo, USP.
Caixa Postal 66083, CEP 05315-970. São Paulo, SP. Brasil.

RESUMEN

Mezclas binarias y ternarias del aceite y grasa hidrogenada de la castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*).

El aceite de castaña de Brasil crudo se sometió a dos hidrogenaciones, a 175°C, 3 atm, 60 minutos (GH1), y a 150°C, 1 atm., 30 minutos (GH2), y con los productos de éstas, y el aceite original, se prepararon mezclas binarias y ternarias. Se incrementó la concentración del ácido esteárico de 11.6% del aceite original a 56.7% en GH1 y a 16.3% en GH2. Se realizaron los análisis de consistencia, contenido de grasa sólida, punto de fusión y viscosidad, y sobre estos parámetros se aplicó un modelo de regresión múltiple. Los resultados indicaron que las propiedades estimadas no dependían de las interacciones de los tres componentes. Las interacciones fueron significativas para las mezclas de aceite bruto/GH1 y GH1/GH2, demostrando efecto antagónico para la consistencia y contenido de grasa sólida. Las interacciones no fueron significativas para el punto de fusión y viscosidad a 60°C, demostrando un modelo perfecto de mezcla.

PALABRAS-CLAVE: Brasil - Castaña - Mezcla aceite-grasa hidrogenada - Propiedades físicas.

SUMMARY

Binary and ternary mixtures of oil and hydrogenated fats from Brazilian nut (*Bertholletia excelsa*).

Crude Brazilian nut oil was hydrogenated at 175°C, 3 atm., 60 minutes (GH1), and 150°C, 1 atm., 30 minutes (GH2), and with these products and the crude oil were prepared ternary blends. Fatty acids demonstrated the increase of stearic acid from 11.6% of crude oil to 56.7% in GH1 and 16.3% in GH2. In the blends, were determined the yield point, solid fat content, melting point and viscosity, for these blends were applied a special model of multiple regression. Results showed that the estimated properties were not dependent on the three components interactions. In general, the significant interactions, blends crude oil/GH1 and GH1/GH2, showed an antagonistic effect to consistency and solid fat content, typical of eutectic interactions of fats. The interactions were not significant for melting point and viscosity at 60°C, attesting a perfect mixing model.

KEY-WORDS: Brazilian - Nut - Oil-hydrogenated fat mixture - Physical properties.

1. INTRODUCCIÓN

La modificación de aceites y grasas, trae consigo una mayor aplicación a cierto tipo de productos oleo-

sos, que en su estado original, se encuentran en desventaja en el mercado de oleaginosas.

El aceite de la castaña de Brasil, se encuentra en concentraciones que varía de 65.5 a 69.3%, y contiene concentraciones apreciables de los ácidos palmítico (12-15%), esteárico (8.7-10.4%), oleico (27.2-40%) y linoleico (34-49.9%). (Elías & Bressani, 1961; Tateo, 1971; Assunção *et al.*, 1984; Melo & Mancini, 1991; Gutiérrez *et al.*, 1997; Gomes da Silva *et al.*, 1997; Regitano-D'Arce, 1998).

La reacción de hidrogenación consiste en la adición de hidrógeno a los dobles enlaces de los ácidos grasos de los aceites y grasas, trayendo como consecuencia, el aumento del punto de fusión, mejora la plasticidad y la resistencia a la oxidación, así como evitar el deterioro del sabor y aroma de estos productos. Para el caso de hidrogenaciones con fines alimenticios, se emplea más la hidrogenación parcial, porque se obtienen grasas con puntos de fusión ideales para esta finalidad (Gunstone & Norris, 1983; Allen, 1982).

La mezcla de aceites y grasas, permite obtener productos finales con características propias. Ello podría ser considerado como un método de modificación de los aceites y grasas, sobre todo debido a las interacciones que tienen lugar entre los triacilglicérols que promueven alteraciones en las propiedades físicas de los productos oleosos (Smalwood, 1989; Birker & Padley, 1987; Timms, 1985). Block *et al.* (1997), trabajando con mezclas ternarias, preparadas a partir de aceite de soja refinado e hidrogenado, optimizaron un proceso especial de formulación de una grasa utilizando redes neurales.

Hare (1974), en revisión sobre proyectos de mezclas aplicados a la formulación de alimentos, menciona que el establecimiento de un número mínimo de puntos en la planificación experimental de un proyecto permite obtener una respuesta sobre el comportamiento anticipado de las mezclas en estudio. Haighton (1976) y Timms (1984), utilizaron un modelo de regresión múltiple de tipo cúbico especial para el cálculo de la contribución estadística de cada materia prima a los sistemas ternarios y con los coeficientes generados efectuaron los diagramas respectivos para el análisis de las mezclas en diferentes proporciones.

El objetivo de este trabajo fue el de estudiar las interacciones que tienen lugar en las mezclas ternarias del aceite en bruto e hidrogenado del aceite de castaña de Brasil, analizando sus propiedades físicas y químicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las semillas de castaña de Brasil, provenientes del estado de Pará - Brasil, se trituraron para la posterior extracción del aceite bruto por prensado. El aceite, se sometió al análisis de ácidos grasos, siendo esterificado de acuerdo a la técnica de Hartman & Lago (1973), y los ésteres resultantes analizados por cromatografía gaseosa. Éstos y los índices de yodo y saponificación, se determinaron según los métodos de la AOCS (1990). El aceite fue sometido a dos reacciones de hidrogenación, en un reactor discontinuo Parr. Una a 175°C, 3 atm, 60 minutos (GH1) y la otra a 150°C, 1 atm y 30 minutos (GH2), utilizándose en ambas una agitación de 545 rpm y el catalizador Pricatt 9920-06, a base de níquel, en la cantidad de 0.25% en relación al aceite. El producto de la reacción se filtró a 80°C, hasta que no presentó residuos de níquel. Con las muestras del aceite bruto y las hidrogenadas, se realizaron mezclas siguiendo el esquema de la Tabla I, y a éste se aplicó un modelo de regresión múltiple, de tipo cúbico especial (Hare, 1974), representada por la siguiente ecuación:

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3$$

Donde:

y = respuesta

β = coeficientes generados por regresión múltiple (Tabla VI)

x = proporción de los componentes (Tabla I)

Los productos de las mezclas se sometieron a los análisis de punto de fusión, según método del capilar abierto (Cc 3-25 de la AOCS, 1990), viscosidad, según la técnica ASTM D 445-74 (Institute of Petro-

leum, 1979), consistencia, prueba de penetración del cono acrílico de ángulo de 45° (Hagton, 1959) y contenido de grasa sólida utilizando la RMN de baja resolución, según el método Cd 16b - 93 da AOCS (1996).

En el análisis estadístico se utilizó el programa Statgraphics versión 2.6, que generó los coeficientes para el modelo, además de presentar sus niveles de significación, coeficientes de determinación y análisis de varianza. Los diagramas triangulares se desarrollaron utilizando el programa Mixplot (Barros Neto *et al.*, 1990).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El rendimiento de la hidrogenación del aceite de castaña de Brasil, para GH1 fue de 85.97%, y para GH2, fue de 90.40%. Los resultados de la composición de los ácidos grasos se presentan en la Tabla II.

De acuerdo a lo esperado en las reacciones de hidrogenación, debe existir una variación en cuanto a concentración de ácidos grasos, sobre todo en aquellos que tienen tendencia a saturar sus enlaces etilénicos. Para el caso del producto de la reacción GH1, se elevó la concentración de ácido esteárico del aceite original de 11.6 a 56.7% en GH1 y a 16.3% en GH2, y la de oleico fue de 34.5% en el original a 59.9% en GH2.

Los índices de yodo en los productos hidrogenados, disminuyeron de 95.40 en el producto original a 22.96 en GH1 y 65.20 en GH2.

Los puntos de fusión de grasas, por no ser sustancias puras, van a estar en función del método experimental aplicado. (Timms, 1985; Deman *et al.*, 1983b). Es notable el incremento en el punto de fusión de los productos hidrogenados y las mezclas (de 21.0 a 59.6°C), con respecto al aceite bruto

Tabla II

Composición de los ácidos grasos del aceite bruto, e hidrogenado de castaña de Brasil

Acido graso (%)	Aceite bruto	GH1	GH2
16:0	15,2	16,8	15,1
16:1	0,3	—	0,3
17:1	0,1	—	0,2
18:0	11,6	56,7	16,3
18:1	34,5	25,9	59,9
18:2	37,8	0,4	7,9
18:3	0,1	—	—
20:0	0,3	0,2	0,3
22:0	0,1	—	—
I.S.	192,5	189,1	187,5
I.I.	95,4	23,0	65,2

GH1: Grasa hidrogenada a 175°C, 3 atm, 60 min.

GH2: Grasa hidrogenada a 150°C, 1 atm, 30 min.

I.S.: Índice de saponificación.

I.I.: Índice de yodo.

Tabla I
Planificación experimental de las mezclas

Muestras	Componentes (p/p)		
	x ₁	x ₂	x ₃
I	1	0	0
II	0	1	0
III	0	0	1
IV	1/2	1/2	0
V	1/2	0	1/2
VI	0	1/2	1/2
VII	1/3	1/3	1/3

I: Aceite crudo (X₁)

II: Grasa hidrogenada, 175°C, 3 atm, 60 min. (X₂)

III: Grasa hidrogenada, 150°C, 1 atm, 30 min (X₃).

Tabla III
Puntos de fusión y viscosidad de las mezclas de aceite bruto e hidrogenado de castaña de Brasil

Muestra (n°)	Punto de fusión (°C)	Viscosidad a 60°C (cSt)
I	3.0	25.80
II	59.9	32.24
III	37.8	26.79
IV	56.6	28.41
V	21.0	26.56
VI	57.3	28.55
VII	54.3	28.41

(3°C), así como un ligero incremento en su viscosidad, de 25.8 cSt del aceite bruto a los rangos de 26.56 a 32.24 de los productos hidrogenados y mezclados (Tabla III).

Se observa en Tabla IV, una mayor consistencia del producto de la reacción GH1 y de las mezclas donde éste participa comparando con el producto de GH2 y sus mezclas. Asimismo se observa que la consistencia tiende a decrecer con el incremento de la temperatura. Deman *et al.* (1983a), indican que el esparcimiento ideal de una margarina o mantequilla, está en el rango de 125 a 500 gf/cm². En este caso están las mezclas n° 3 a 25°C y la mezcla 5 a 15 y 20°C respectivamente.

De acuerdo a lo observado en la Tabla V, se nota una gran diferencia para el contenido de grasa sólida, entre el producto y mezclas de GH1 con el producto y mezclas de GH2.

En relación a los coeficientes calculados de la regresión múltiple (Tabla VI), para los datos experimentales de las propiedades físicas analizadas, se observa que las muestras I y III, por ser más blandas, no contribuyen estadísticamente a la consistencia, contenido de grasa sólida y punto de fusión; del mismo modo, las interacciones entre las muestras I-III y I-II-III, no son significativas en cuanto a la consistencia. De modo general, las interacciones significativas tuvieron lugar entre las muestras I-II y II-III, para la consistencia y contenido de grasa sólida, salvo el contenido de grasa sólida a 25 y 30°C, puntos en los cuales si se presentan interacciones significativas.

Los coeficientes negativos para la consistencia y contenido de grasa sólida, muestran un efecto antagónico, característico de las interacciones eutécticas entre triglicéridos o entre grasas. Características similares fueron encontradas por Hare (1974), para interacciones entre estearina, aceite vegetal y aceite vegetal solidificado, por Gioielli & Oliveira (1998), para interacciones entre grasas hidrogenadas de soja, y por Simões *et al.*, (1997) para interacciones entre aceite de soja y sus grasas hidrogenadas.

Tabla IV
Consistencia de las muestras (g/cm²) a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Muestra II	Muestra III	Muestra IV	Muestra V	Muestra VI	Muestra VII
10	67163	3655	6379	967	20199	5788
15	48361	16611	7541	273	14164	4316
20	42488	1088	6590	262	12455	3185
25	44222	288	5713	55	8327	2406
30	33556	42	4387	0	6826	11951
35	27180	24	2757	0	5851	1720
40	24849	0	2326	0	3807	1043
45	16175	0	388	0	825	121

Nota: La muestra I es líquida y no presenta consistencia.

Tabla V
Contenido de grasa sólida (%) de las mezclas a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Muestra II	Muestra III	Muestra IV	Muestra V	Muestra VI	Muestra VII
10	97.0	45.2	62.0	18.4	84.3	58.8
20	97.0	22.2	55.5	7.8	75.0	48.8
25	97.0	12.4	50.6	3.7	66.4	41.6
30	96.8	6.5	45.9	1.8	57.9	35.3
40	87.3	0.1	33.1	0.0	39.0	22.4
60	27.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
65	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Nota: La muestra I es líquida y no presenta contenido de grasa sólida.

Tabla VI
 Coeficientes calculados por regresión múltiple a partir de los resultados experimentales de las muestras

Consistencia, a	Coeficiente							R ²
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}		
10°C	0	67.07	0	-106.88	0	-58.91	0.9985	
15°C	0	48.41	0	-59.63	0	-44.46	0.9991	
20°C	0	42.53	0	-59.38	0	-38.09	0.9994	
25°C	0	44.15	0	-64.11	0	-54.23	0.9979	
30°C	0	33.51	0	-48.63	0	-38.96	0.9985	
35°C	0	27.12	0	-42.08	0	-29.75	0.9961	
40°C	0	24.78	0	-38.92	0	-33.00	0.9933	
45°C	0	16.08	0	0	0	0	0.9733	
Contenido de grasa sólida, a								
10°C	0	96.90	45.10	55.91	0	54.72	0.9997	
20°C	0	97.36	22.16	28.06	0	61.66	0.9999	
25°C	0	97.29	12.39	8.00	-9.80	46.40	1.000	
30°C	0	96.81	6.51	-10.21	-6.01	24.79	1.000	
40°C	0	87.30	0	-42.11	0	-18.71	1.000	
Punto de fusión (°C)	0	59.22	37.42	0	0	0	0.9925	
Viscosidad (cSt)	25.75	32.19	26.74	0	0	0	0.9997	

Para el punto de fusión y viscosidad, las interacciones entre las mezclas no fueron significativas, evidenciando un modelo perfecto de mezcla (Cruise, 1966). Esto se justifica por el hecho de que la viscosidad se determinó a 60°C y a esta temperatura todas las muestras se encontraban en el estado líquido. En este estado, la miscibilidad de los triglicéridos es casi ideal. (Timms, 1984).

Los diagramas triangulares (Figs. 1 a 4), permiten optimizar una mezcla, que se adecue a las exigencias requeridas para cada aplicación industrial, utilizando el aceite bruto de castaña de Brasil y sus productos hidrogenados. Para el caso de mezclas binarias, basta tomar un punto sobre la recta que une dos vértices, y para el caso de mezclas ternarias, se tomará un punto dentro del triángulo.

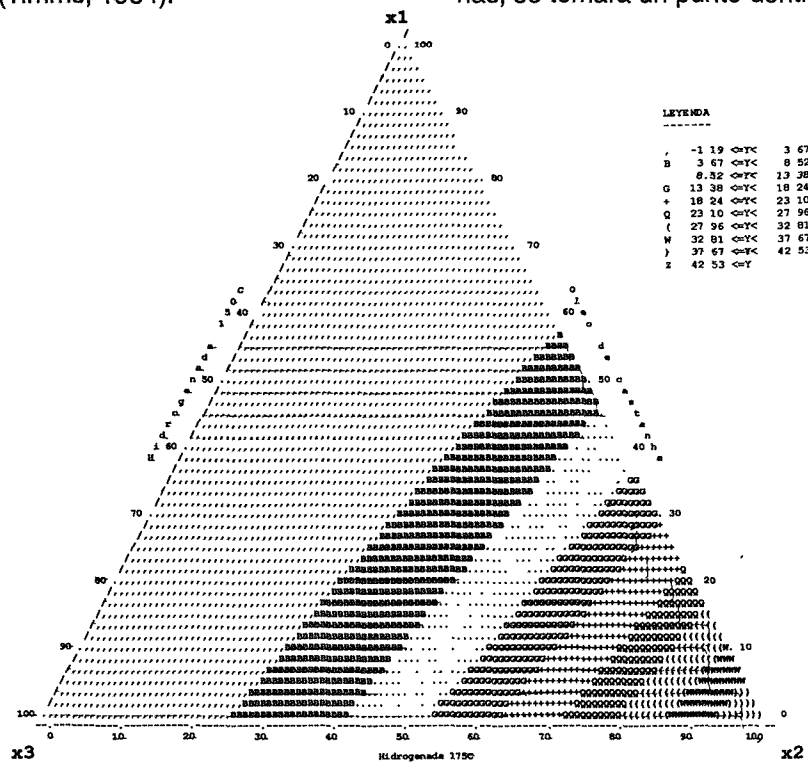


Figura 1
 Diagrama triangular de la consistencia de las muestras a 20°C

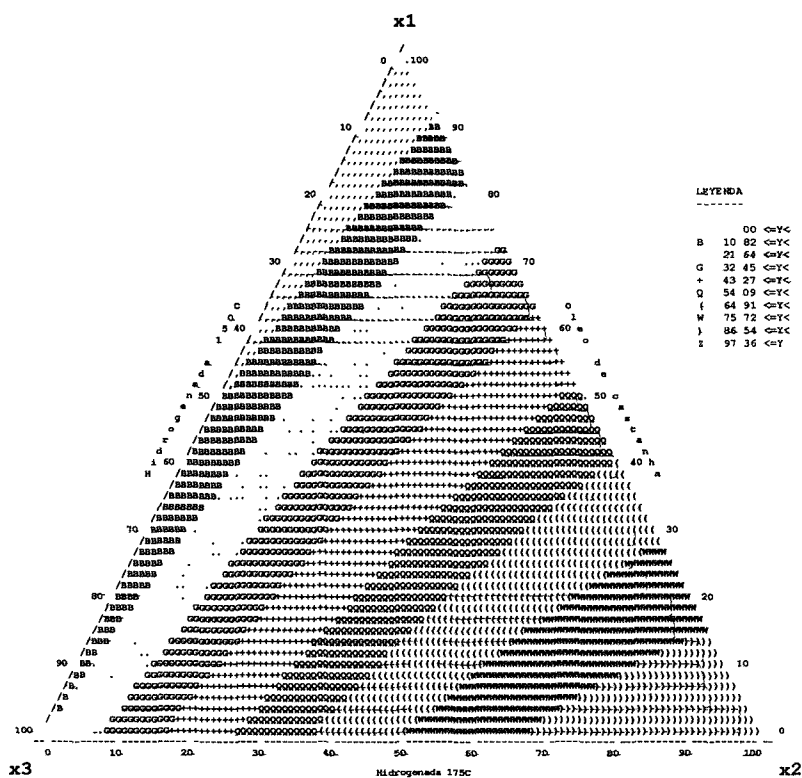


Figura 2
Diagrama triangular del contenido de grasa sólida de las muestras a 20°C

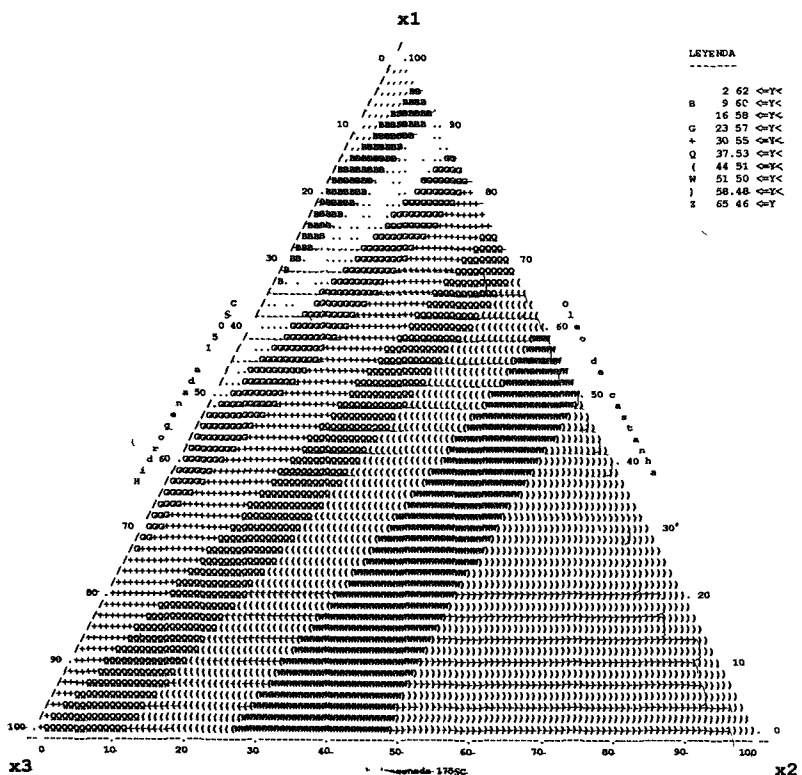


Figura 3
Diagrama triangular de la consistencia del punto de fusión de las muestras

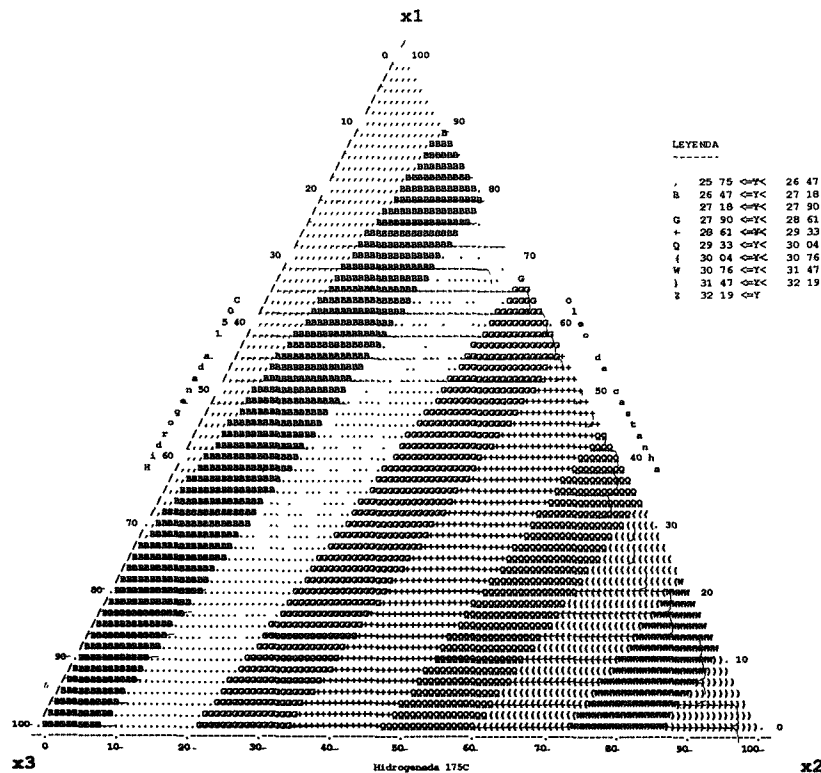


Figura 4
Diagrama triangular de la viscosidad de las muestras a 60°C

AGRADECIMIENTO

Al CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, de Brasil) y al CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, de Brasil) por las becas concedidas a los autores. Asimismo a la FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, de Brasil) por el auxilio financiero.

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, R. R. (1982).—«Hydrogenation en Bailey's industrial oil and fat products».—4th. Ed. Vol. 2, D. Swern, (Ed.), Wiley Interscience, New York, p. 1-95.
- American Oil Chemists' Society (1990).—«Official methods and recommended practices of the AOCS».— 4th. ed. Champaign. Method Cc 3 - 25.
- American Oil Chemists' Society (1996).- «Official methods and recommended practices of the AOCS». - 4th. ed. Champaign. Method Cd 16b-93.
- Assunção, F.P.; Bentes, M.H.S., Serruya, H. (1984).—«A comparison of stability of oils from Brazil nut, Para rubber and Passion fruit seeds».—*J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, 1031-1036.
- Barros Neto, B; Scarminio, I.S., Bruns, R.E. (1990).—«Planejamento e otimização de experimentos».—Campinas, UNICAMP, 2^a ed., p.187-216.
- Birker, P.J.M.W.L. & Padley, F. B. (1987).—«Physical properties of fats and oils, en *Recent advances in Chemistry and Technology of fats and oils*».—R. J. Hamilton & Bhati, A. (Eds.), Elsevier, London. p. 1-11.
- Block, J.M.; Barrera-Arellano, D.; Figueiredo, M.F.; Gomide, F.A.C. (1997).—«Blending process optimization into special fat formulation by neural networks».—*J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 1537-1541.
- Cruise, D.R. (1966).—«Plotting the composition of mixtures on simples coordinates».—*Journal of Chemical Education*, **43**, 30-33.
- Demam, J.M., Dobbs, J.E. Sherman, P. (1983a).—«Spreability of butter and margarine, en *Food texture and rheology*».—P. Sherman, (Ed), Academic Press. London, p. 43-54.
- Demam, J.M., Demam, I., Blackman, B. (1983b).—«Melting point determination of fat products».—*J. Am. Oil Chem Soc*, **60**, 91-94.
- Elias, G. & Bressani, (1961).—«The nutritive value of the brazil nut oil».—*J. Am. Oil Chem. Soc*, **38**, 45.
- Gioielli, L.A., Oliveira, M.N. (1998).—«Interactions in binary and ternary mixtures of hydrogenated fats».—*Alimentaria*, **35**, 67-73.
- Gomes da Silva, W.; Cortesi, N.; Rovellini, P. (1997).—«La nocciola brasiliana (*Bertholletia excelsa* H.B.K. - famiglia delle Lecythidaceae). Nota II. Lipidi: Studi sulla composizione chimica».—*Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **74**, 311-314.
- Gunstone, F.D., Norris, F.A. (1983).—«Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology».—*Oxford: Pergamon Press*, p. 29-42.
- Gutiérrez, E.M.R., Regitano-D'Arce, M.A.B., Rauen-Miguel, A.M.O.(1997).—«Estabilidade oxidativa do óleo bruto da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*)».—*Ciência e Tecnologia de Alimentos*. **17**, 22-27.

- Haigton, A.J. (1959).—«The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers».—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 345-348.
- Haigton, A.J. (1976).—«Blending chilling and tempering of margarines and shortenings».—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 397-399.
- Hare, L.B. (1974).—«Mixture designs applied to food formulation».—*Food Technol.*, **28**, 50-62.
- Hartman, L. & Lago, R.C.A. (1973).—«Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids».—*Lab. Pract.*, **22**, 475-477.
- Institute of Petroleum (1979).—«IP Standards for petroleum and its products».—38 ed. London, Heyden, v. 11, p. 71.1-71.15.
- Melo, M.S.O.M., Mancini Filho, J. (1991).—«Antioxidantes naturais da castanha do Brasil».—*Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **11**, 252-263.
- Regitano-D'Arce. (1998).—«Castanha do Pará: óleo e subprodutos sob a ótica da lipidologia. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"».—(Tesis), USP. Piracicaba. 64 p.
- Simões, I.S., Gioielli, L.A., Oliveira, M.N. (1997).—«Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja».—*Cienc. Tecnol. Aliment.*, **17**, 330-336.
- Smallwood, N.J. (1989).—«Using computers for oil blending».—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 644-648.
- Tateo, F. (1971).—«La composizione acídica della materia grassa estratta dai semi di Bertholletia exceelsa».—*Industrie Alimentari*, **10**, 68-70.
- Timms, R.E. (1984).—«Phase behaviour of fats and their mixtures».—*Progress in Lipid Research*, **23**, 1-38.
- Timms, R.E. (1985).—«Physical properties of oils and mixtures of oils».—*J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 241-248.

Recibido: Junio 1999
Aceptado: Febrero 2000