

Estudio de los posibles eventos químicos y bioquímicos que inciden en el incremento de la acidez en el proceso de extracción de aceite de maíz

By Danabely Romero¹, Francisco Bolívar², y Nancy Salinas^{1*}

¹ Dpto de Química. Facultad de Ciencias y Tecnología.
Universidad de Carabobo, Valencia, Estado Carabobo, Venezuela.

(* Autor para correspondencia: nsalinas@uc.edu.ve).

² Alimentos Polar, Planta Remavenca. La encrucijada.
Estado Aragua, Venezuela

RESUMEN

Estudio de los posibles eventos químicos y bioquímicos que inciden en el incremento de la acidez en el proceso de extracción de aceite de maíz.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar los factores químicos y bioquímicos que promueven el aumento de acidez en el aceite obtenido de granos de maíz durante las etapas de almacenamiento en silos, desgerminación y peletizado de una empresa aceitera. Se determinó una actividad de agua (a_w) de 0.805 ± 0.003 en granos de maíz, un índice de peróxido (IP) de 6.75 ± 0.20 en desgerminación, y una acidez de $4.07\% \pm 0.06$ en paletizado. Se evaluó también la actividad lipolítica por potenciometría en presencia de bilis bovina y aceite de oliva. Las enzimas fueron extraídas en un medio salino (1% p/v) a 13000 rpm (15 minutos), resultando una actividad a pH 7.6, 36 °C, de 2.6 meq/g min en muestras no sometidas a tratamientos físicos de proceso, y de 0.02-0.04 meq/g min en muestras sometidas a tratamientos de proceso. Un diseño bifactorial y superficie de composición central tipo estrella en paletizado estudió el deterioro hidrolítico del aceite siendo significativo el flujo de agua (A). La ecuación matemática obtenida fue: % acidez = $4.88 - 0.741557A$, con un coeficiente de regresión (R^2) de 91,76%

PALABRAS CLAVE: Aceite de maíz – Acidez – Grano de maíz – Lipasa – Superficie de respuesta.

SUMMARY

Study of the possible chemical and biochemical events that affect the increase of the acidity in process extraction of maize oil.

The present work has the objective of studying the chemical and biochemical factors that promote the increase in acidity in oil produced from maize grains during storage in silos, the degermination and palletizing. A water activity (a_w) of 0.805 ± 0.003 was determined in maize grains, a peroxide index (IP) of 6.75 ± 0.20 in degermination, and a % acidity of 4.07 ± 0.06 in palletized oil. The lipase activity was performed by potentiometry in the presence of bovine bile and olive oil. The enzymes were extracted in a 1% (p/v) saline medium at 13000 rpm (15 min), resulting in an activity at pH 7.6, 36 °C of 2.6 meq/g min in samples without physical processing treatments, and 0.02-0.04 meq/g min in samples submitted to processing. A bifactorial design and central stars surface type composition studied the hydrolytic deterioration of the oil. The water flow was significant. The mathematical equation obtained was: % acidity = $4.88 - 0.741557A$, with a regression coefficient of (R^2) 91.76%.

KEY-WORDS: Acidity – Lipase – Maize grain – Maize oil.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto positivo que puede tener el aceite de maíz a nivel nutricional, tiene una incidencia negativa en términos de su manufactura (3-3.5% de aceite proveniente del pericarpio y el germen). El grano de maíz contiene una elevada proporción de ácidos grasos poliinsaturados de naturaleza inestable, y al ser sometidos a condiciones de estrés, tanto mecánicos como térmicos, durante las etapas de silos, desgerminación, peletizado y extracción, provocan en el aceite reacciones químicas y/o bioquímicas variadas que inciden de manera directa sobre las propiedades organolépticas del mismo, lo cual se ve reflejado en el porcentaje de acidez (Inglett y Gardner, 1971). Este incremento acumulativo de la acidez está relacionado con algunas etapas del proceso a la que es sometida la materia prima. Inicialmente, el grano de maíz proveniente de la post cosecha, es llevado a la zona de silos verticales de concreto, donde el material es sometido a una etapa de limpieza y secado hasta alcanzar la humedad relativa del 12.8-13.1%, esto con el fin de garantizar la integridad fisicoquímica de la materia prima al momento de ser almacenada. Sin embargo, hay que señalar, con relación a los sistemas de aireación en silos, que existen zonas donde la renovación del aire no se lleva a cabo (efecto chimenea). Esto ocasiona un incremento de la temperatura, ya que se intensifica la capacidad metabólica del grano, y promueve en cierta medida procesos degradativos de una magnitud pequeña (ya que el grano se encuentra en estado de vida latente), llevados a cabo por mecanismos enzimáticos de hidrólisis y oxidación en las zonas del germen y del pericarpio, viéndose reflejado negativamente en los niveles de acidez (Romero, 2005). En la etapa de desgerminación, se aplica vapor de agua para ablandar el grano, en ese instante, solo se absorbe agua en la zona del pericarpio y el germen, siendo la humedad final alcanzada de (17-19)%, lo suficiente para promover el desarrollo de la ranciedad hidrolítica y oxidativa del aceite debido a reacciones de autooxidación. Estas son la fotooxigenación, en presencia de sensibilizadores como la clorofila o

la riboflavina; y la catálisis por lipoxigenasas en sustratos poliinsaturados. El radical peróxido formado por una de las dos vías expuestas, sustrae de modo selectivo el átomo de H en la serie oleico, linoleico y linolenico (Hawthorn, 1983; Lehniger, 1977). En el aceite de maíz (poliinsaturado) se potencia aún más el fenómeno de la rancidez (Hawthorn, 1983; Bernardini, 1981).

Lo antes expuesto, es un indicativo de la capacidad de degradación de la materia prima al momento de ser procesada viéndose reflejado en el aumento de las mermas durante los procesos de refinación, debido a que se requieren emplear mayores proporciones de soda cáustica, para eliminar, vía neutralización, los ácidos grasos libres presentes en el aceite, lo cual se traduce, en un efecto potencialmente negativo dado a las pérdidas económicas adquiridas (Romero, 2005). Esta situación conlleva a la disminución de dos puntos en el rendimiento de la producción por unidad incrementada en la acidez e incide negativamente sobre la economía de la industria aceitera (Bolívar, 2005). Por estos motivos se planteó como objetivo: realizar el estudio de los posibles eventos químicos y bioquímicos que promueven el aumento de la acidez en un aceite extraído de maíz durante las etapas de silos, desgerminación y peletizado, con el fin de proponer alternativas que permitan incrementar su tiempo de vida útil.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia Prima

El estudio se llevo a cabo con muestras aleatorias de granos de maíz y material extraíble cosecha nacional (estado Guárico-municipio Ortíz) de los meses de septiembre-octubre del 2005, proveniente de agricultores nacionales, en las áreas de silos, desgerminación y peletizado.

2.2. Análisis Físicoquímico

Los métodos empleados fueron: grasa por el método Soxtec HT system (Suecia) según la Norma Covenin 1726:1997, acidez oleica según la Norma Covenin 325:2001, índice de peróxido según la Norma Covenin 508-2001, y actividad del agua en el equipo (Agua lab modelo CX-2), colocando una pequeña cantidad de muestra en el portamuestra del equipo y al cabo de unos minutos se tomó la lectura de la aw a la temperatura correspondiente.

2.3. Análisis enzimático

Para estimar las actividades lipolíticas en muestras de granos de maíz-material extraíble, sometidas o no, a los tratamientos térmicos de proceso, la selección en cuestión se efectuó en base a: A) Muestras para el patrón lipolítico: se utilizaron muestras de granos de maíz cosecha nacional con

% humedad de 18-20%, indicando que las muestras no fueron sometidas a ningún tratamiento térmico de proceso (Bolívar, 2005). B) Muestras sometidas a tratamiento físico del proceso: granos de maíz cosecha nacional provenientes del área de desgerminación. Para el material extraíble el % de humedad (8.00 y 9.50%).

Preparación del extracto enzimático. Se pesaron (4.0000 ± 0.0001) g de granos de maíz y se trituraron con (10.0 ± 0.10) ml de NaCl al 1%, en un mortero, sumergido en un baño de hielo, y se agitó durante (30 min), se filtro y se centrifugó a 13000 rpm por 15 minutos. Se obtuvo un precipitado (almidón) y 2 fases, una capa lipídica y una fracción libre de células (sobrenadante), ésta última se empleó para la determinación de la actividad lipolítica. Para la preparación del extracto enzimático en muestras de material extraíble (germen- pericarpio) se siguió la misma metodología descrita previamente.

Determinación de la actividad lipolítica

Sustrato: 15 ml de aceite de oliva, 129 ml de buffer fosfato 0.02 N (pH 7,6) y 6 ml de bilis bovina 0.1 g/ml (Daniele, 2005). Mezcla de reacción: 29.5 ml de emulsión lipídica a 36 °C (Shue-mei y Huang, 1990), se agregaron 2000 μ l del extracto enzimático, se ajustó el sistema mediante el agregado de monofosfato de sodio o difosfato de sodio (0.2-1)N según fue el caso, y se tituló con NaOH 0.02 N manteniendo el pH en 7,6 con agitación constante durante 20 minutos. La unidad lipolítica que deriva de este método es equivalente a los miliequivalentes de ácidos grasos liberados por minuto (Inglett y Gardner, 1971).

Efecto del pH sobre la actividad lipolítica

Se tomaron varias muestras de emulsiones lipídicas y luego, se agregó monofosfato de sodio o difosfato de sodio (0.2-1) N según fue el caso para obtener los diferentes valores de pH (7.00 - 7.40 - 7.60 y 7.90). La actividad lipolítica se determinó a una temperatura de emulsión de 36 °C (Shue-mei, Huang, 1990).

Determinación de las actividades lipolíticas en granos de maíz

Se midieron las actividades lipolíticas de ambos extractos enzimáticos G_s (extracto enzimático proveniente de granos de maíz sin ser sometidos a tratamientos térmicos y mecánicos de proceso) y G_c (extracto enzimático proveniente de granos de maíz y material extraíble sometidos a tratamientos térmicos y mecánicos de proceso) bajo una misma condición experimental, llámese preparación de la emulsión, concentración del titulante, tiempo de reacción, etc., con el propósito de estimar, si la enzima lipasa identificada a un pH de 7.60 ejerció un efecto degradativo del aceite contenido en el germen y el pericarpio, posterior a un tratamiento tér-

mico en los equipos de proceso cocina, pulidores y peletizadora.

Para la preparación del extracto enzimático, se empleó la misma metodología descrita tanto en muestras de material extraíble como en los granos de maíz. Para el sustrato se mezclaron las siguientes soluciones: 24 ml de aceite de oliva, 206 ml de buffer fosfato 0.02 N (pH 7.6) y 10 ml de bilis bovina 0.1g/ml. Se agitó durante 5 minutos con posterior enfriamiento de 5 minutos, en (6-7) intervalos de tiempo, hasta completar una duración total de agitación de (30-35) minutos. La apariencia física de la emulsión resultante fue homogénea y representó el sustrato de la enzima en estudio (lipasa del grano de maíz). Para la mezcla de reacción se utilizó la metodología antes descrita realizando cuatro ensayos bajo una misma condición experimental, 2 ensayos empleando extracto enzimático G_s y 2 ensayos utilizando extracto enzimático G_c , cada uno con sus respectivos sistemas blanco.

2.4. Diseño de experimento

Basándose en el estudio previo y las necesidades de experimentación (criterios de factibilidad, limitaciones experimentales) se escogieron dos tipos de diseños, bifactorial y superficie de respuesta con composición central, dos factores y dos niveles de trabajo en el equipo prensa del área de paletizado (por ser dicha área donde se observan los mayores aumento de acidez), tomando en consideración un % de humedad del material extraíble entre 8.00 y 10.00%. Los factores estudiados y sus respectivos niveles son mostrados en la Tabla I. Se evaluó como variables de respuesta en el diseño factorial 2^2 el % de acidez, índice de peróxido y actividad del agua; y para el diseño de superficie de respuesta fue, el porcentaje de acidez en el aceite de maíz. Los experimentos fueron aplicados por triplicado para cada diseño con el fin de determinar la significancia estadística de los efectos de las variaciones mediante el empleo del Programa Statgraphics versión 5.1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La a_w arrojó la forma de una curva gaussiana, incrementando desde la etapa de silos (materia pri-

ma de humedad intermedia IMP) (Ortuño,1999), hasta la zona de desgerminación, causado por la humectación superficial del grano (Remavenca, 2003), favoreciendo el crecimiento de mohos, las reacciones catalizadas por las enzimas amilasa, lipoxidasa, peroxidasa, presentes en el grano de maíz, y las reacciones de autooxidación, ya que a valores de a_w mayores de 0.3 existe en el grano, agua ligada y agua libre, incrementan la movilidad de los prooxidantes (Hawthorn,1983; Raven, 1992), y disminuyendo en la zona de peletizado. Mientras que el % de acidez, muestra el deterioro progresivo del aceite de maíz en un aumento exponencial a lo largo del proceso, hasta un máximo de $4.07 \pm 0.06\%$ en el área de peletizado. El índice de peróxido, fue alto durante el proceso 6.15 a 4.90, debido a reacciones de autooxidación,

El pH óptimo de la enzima en estudio, Figura 1, estuvo alrededor de un rango aproximado entre 7.6-7.8 ya que las actividades específicas alcanzaron una magnitud máxima de $0.026 \text{ meq g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a un pH experimental de 7.6. Para un pH de 7.9 disminuyó a una magnitud de $0.0017 \text{ meq g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ debido al proceso de desnaturalización de la referida proteína. En base a los resultados obtenidos, los siguientes experimentos se efectuaron a un pH de 7.6 cuya actividad lipolítica fue máxima. Las actividades enzimáticas de magnitud constante en los puntos críticos de proceso evidenciaron que los tratamientos físicos (térmicos o mecánicos), no causan un incremento de la actividad lipolítica en el grano de maíz. En ese sentido, se descartó que el incremento de la acidez en el aceite sea atribuido a un incremento de la actividad de la enzima lipasa estudiada a un pH óptimo de 7.6 en muestras de granos de maíz cosecha nacional (Figura 2).

El diseño bifactorial arrojó resultados estadísticamente no significativos atribuyéndose esto a que las variables no controladas del sistema como lo son la condición fisicoquímica del grano de maíz, el desgaste del equipo y a los niveles alto y bajo de temperatura de trabajo (70-80) °C. Por lo que se aplicó un diseño superficie de repuesta con respecto a los ejes x (flujo de agua y temperatura) se adoptó un diseño de composición central tipo estrella, en el cual se agregaron puntos axiales igualmente espaciados con respecto al punto central, para conocer la combinación de las variables esta-

Tabla 1
Niveles asignados a las variables escogidas en el área de peletizado para el diseño 2^2 y superficie de respuesta

Nivel Variable	diseño 2^2		Superficie de respuesta	
	BAJO	ALTO	BAJO	ALTO
Flujo de agua (l/h)	0	61,3	0	73,56
Temperatura (°C)	70	80	60	80

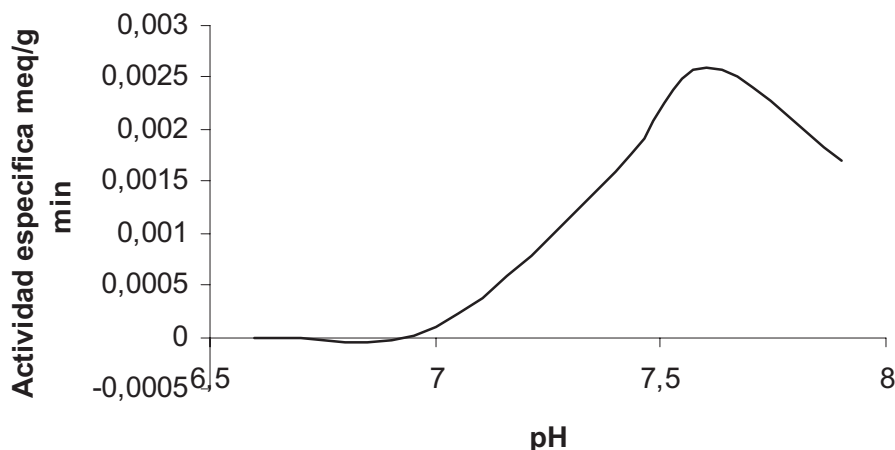


Figura.1
Efecto del pH sobre la actividad específica de la lipasa del maíz.

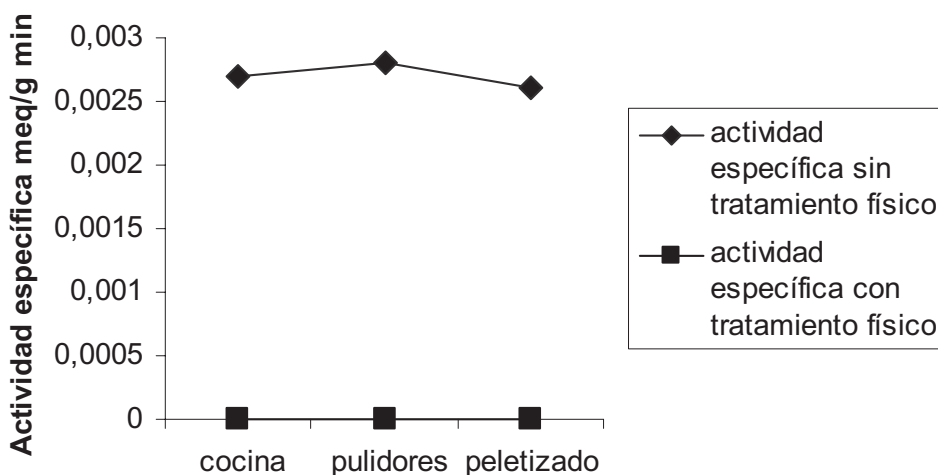


Figura 2
Comparación de las actividades lipolíticas en granos de maíz con/sin tratamiento físico (térmico-mecánico) en las áreas de proceso para la manufactura del aceite.

dísticamente significativas que dan la máxima respuesta. El análisis de varianza para este modelo determina que solo el flujo de de agua (A), ejerce un efecto estadísticamente significativo sobre el deterioro hidrolítico del aceite de maíz contenido en el material extraíble, medido en términos, de % acidez. Igualmente se obtuvo el coeficiente de regresión del factor significativo para la construcción de la siguiente ecuación matemática ajustada:

$$\tilde{y} = 4.88 - 0.741557A$$

donde:

\tilde{y} = % de acidez

A = flujo de agua (l/h)

A través de la referida ecuación ajustada, y desde el punto de vista estadístico, es posible predecir el comportamiento del porcentaje de acidez del aceite contenido en el material extraíble a la salida del equipo prensa del área de peletizado, según las condiciones experimentales establecidas en la matriz de experimentos, ya que la variabilidad de la respuesta \tilde{y} (% acidez) es explicada y sustentada

estadísticamente bajo un análisis de residuales y un modelo de regresión obteniendo un coeficiente de determinación R^2 es 91.76 %.

La idoneidad del ajuste de la ecuación obtenida se ve reflejada en la Figura 3, la cual representa un estimado del error experimental (residuales), donde se observa la poca dispersión de los puntos respecto a la línea normal, y en consecuencia, sustentó la validez de los resultados obtenidos estadísticamente, ya que los puntos representan el cómo los errores del sistema inciden en la respuesta (% de acidez) de estudio. La Figura 4 es la superficie de respuesta tridimensional generada a partir del modelo ajustado, y la gráfica de contornos bidimensional correspondiente se muestra en la Figura 5. Encontrando que la condición óptima para observar un menor deterioro hidrolítico del aceite de maíz es a valores cercanos para el flujo de agua, donde existe supresión de la misma y a una temperatura baja en el sistema (60 °C). También se observó que la variable temperatura en la superficie de respuesta tiene un comportamiento casi planar, corroborando que bajo el rango de trabajo establecido, la

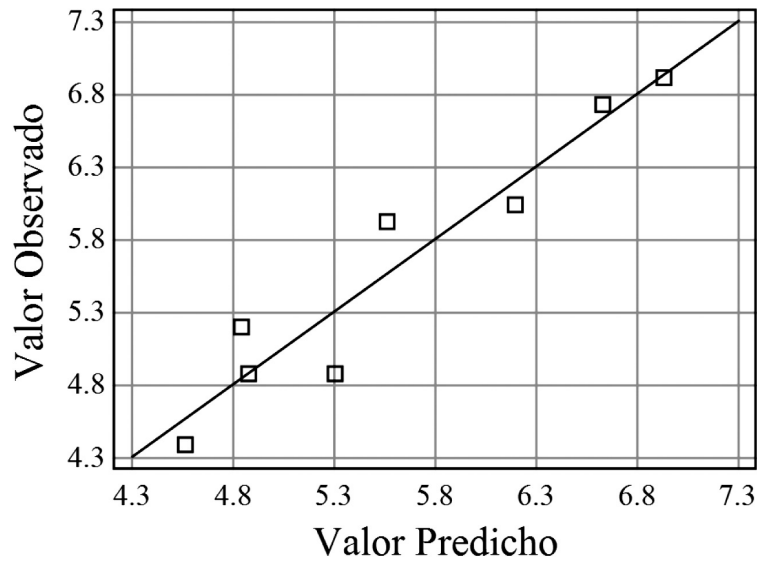


Figura 3
Estimación de los residuales del modelo de regresión ajustado.

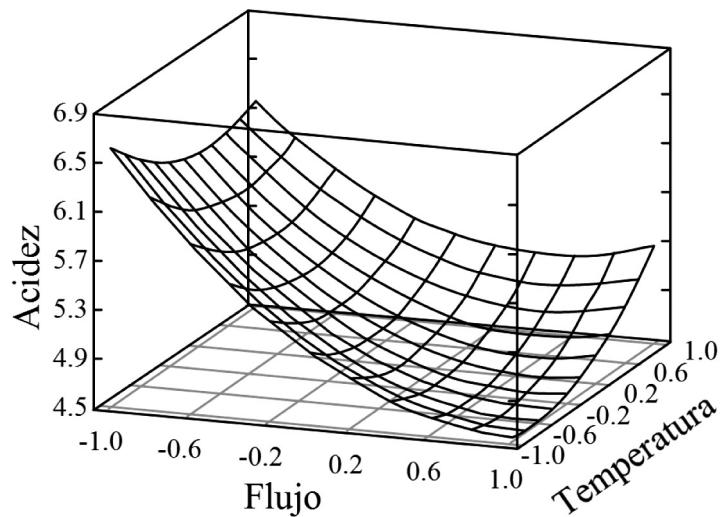


Figura 4
Superficie de respuesta para el porcentaje de acidez, flujo de agua y la temperatura.

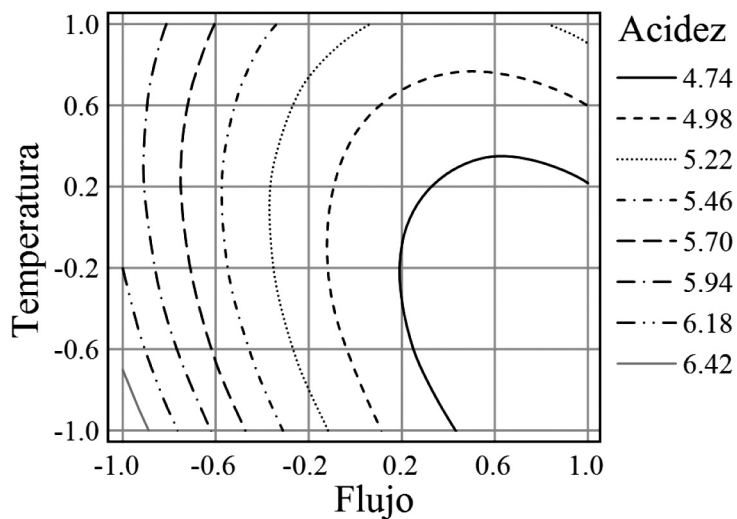


Figura 5
Contorno del porcentaje de acidez en el aceite en función de la temperatura y el flujo de agua.

temperatura no influyó significativamente sobre el deterioro hidrolítico del aceite de maíz contenido en el material extraíble en el área de peletizado.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado gracias a la colaboración de Empresas Polar (Planta Remavenca) a la cual los autores expresan su agradecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- Bernardini E. 1981. *Tecnología de Aceites y Grasas*. Primera Edición. Editorial Alhambra. 140-205. España.
- Bolívar F. 2005. Informe sobre el estudio de factibilidad para la reducción de acidez crudo de maíz. Trabajo de investigación realizado por la empresa Remavenca Turmero-Edo Aragua. Venezuela.
- COVENIN: Comisión Venezolana de Normas Industriales: Norma 1726:1997 "Determinación de Grasa por el método soxtec"
- Daniele A. 2005. Caracterización de lipasas termoestables en bacterias termófilas de las aguas termales. Trabajo especial de grado realizado para optar por el título de licenciado Químico de la Universidad de Carabobo. Edo Carabobo. Venezuela
- Hawthorn J. 1983. *Fundamentos de Ciencia de los Alimentos*. Primera Edición. Editorial Acribia. 175-269, 691-723. España.
- Inglett G, Gardner H. 1971. Food products from corn germ: enzyme activity and oil stability. *J. Food Sci.* **36**, 645-648.
- Lehninger A. 1977. *Biochemistry*. Segunda edición. Editorial Worth Publishers. Inc. New York, 270-280.
- Ortuño A. 1999. *Introducción a la Química Industrial*. Segunda Edición. Editorial Reverté S. A, 557-590. España.
- Raven P. 1992. *Biología de las Plantas*. Primera Edición. Editorial Reverté S.A; 518-551. España.
- Remavenca CA. 2003. Manual de procesos para la planta de silos, desgerminación, DIT y extracción.
- Romero D. 2005. Estudio sobre el control de las pérdidas de aceite crudo en el área de neutralización durante el proceso de refinación. Trabajo de pasantías realizado en la empresa Industrias Diana C.A Valencia-Edo Carabobo. Venezuela.
- Shue-mei W, Huang A. 1990. Biosynthesis of lipase in the scutellum of maize kernel. *J. Biol. Chem.* **262**, 2270-2274.

Recibido: 30/10/07

Aceptado: 3/3/08