

**SEGUIMIENTO A LAS PÉRDIDAS DE FITONUTRIENTES DURANTE EL
PROCESO DE REFINACIÓN DEL ACEITE DE PALMA.**

MARÍA ANTONIA AMADO DÍAZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
PROGRAMA DE ESPECIALIZACIÓN EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
ALIMENTOS
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Bogotá, 2010**

**SEGUIMIENTO A LAS PÉRDIDAS DE FITONUTRIENTES DURANTE EL
PROCESO DE REFINACIÓN DEL ACEITE DE PALMA.**

**MARÍA ANTONIA AMADO DÍAZ
CÓDIGO: 01107390**

**Trabajo de grado para optar al título de Especialista en Ciencia y
Tecnología de Alimentos.**

DIRIGO POR:

**PAULO CÉSAR NARVÁEZ RINCÓN
Grupos de Procesos Químicos y Bioquímicos
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Universidad Nacional de Colombia**

**SANDRA MILENA RINCÓN MIRANDA
Ingeniera Química, MSc.
Centro de investigación en Palma de Aceite, Cenipalma**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
PROGRAMA DE ESPECIALIZACIÓN EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
ALIMENTOS
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Bogotá, 2010**

TÍTULO: SEGUIMIENTO A LAS PÉRDIDAS DE FITONUTRIENTES DURANTE EL PROCESO DE REFINACIÓN DEL ACEITE DE PALMA.

TITLE: ANALYSIS OF PHYTONUTRIENTS LOSSES TROUGH PALM OIL REFINING PROCESS

RESUMEN: El aceite de palma es rico en fitonutrientes poco disponibles en otros alimentos como tocotrienoles, tocoferoles y β -carotenos; estos poderosos antioxidantes, además del balance entre ácidos grasos saturados e insaturados que presenta el aceite de palma, pueden contribuir a la disminución del riesgo de enfermedad cardiovascular, cáncer, diabetes y envejecimiento. En la actualidad, pese a que los beneficios de estos fitonutrientes son conocidos, no están siendo aprovechados en su totalidad puesto que la mayor parte se destruyen durante el proceso de refinación tradicional. En este trabajo se realizó un diagnóstico de las pérdidas en fitonutrientes que ocurren a lo largo de un proceso de refinación encontrado que para la Vitamina E son el 31,2% de Vitamina E y del 100% de los carotenos para el proceso tradicional; en comparación con 26,1% para la vitamina E y 54,8% para los carotenos en un proceso de refinación química. Es recomendable realizar una investigación más detallada sobre este proceso para verificar alteraciones en la estabilidad de los fitonutrientes del aceite durante el almacenamiento.

ABSTRACT: Palm oil is a food rich in phytonutrients such as tocotrienols, tocopherols and β -carotene, that are not often available in other vegetable oils; these powerful antioxidants in addition to the balance between saturated and unsaturated fatty acids of palm oil, may help to reduce the risk of cardiovascular disease, cancer, diabetes and aging. Today, although benefits of these phytonutrients are known, they are not being fully exploited because most of these are destroyed during traditional refining process. In this work a diagnosis of losses in phytonutrients that occur along a refining was made. Losses of 31.2% for vitamin E and 100% for carotenes in the traditional process were found, compared to 26.1% for vitamin E and 54.8% for the carotenes in a chemical refining one. It is recommended to carry out further investigation on this process to verify changes in stability of the oil's phytonutrients during storage.

DESCRIPTORES O PALABRAS CLAVES: Proceso de refinación, alto oleico, Carotenos, tocoferoles, tocotrienoles

KEYWORDS: Refining process, high oleic, carotenes, tocopherols, tocotrienols

FIRMA DEL DIRECTOR:

PAULO CÉSAR NARVÁEZ RINCÓN

AGRADECIMIENTOS

A Cenipalma por la financiación de los análisis requeridos para la realización de este proyecto y por concederme el tiempo requerido para realizar esta especialización.

Al profesor Paulo César Narváez, director de este trabajo, y Sandra Milena Rincón Miranda, codirectora por el tiempo y trabajo dedicado a este proyecto.

A mi familia por su apoyo incondicional en este y todos mis proyectos.

A mis compañeros de la división de Procesos y Usos Alternativos del Aceite y Subproductos (PUAS) por su apoyo, amistad y compañía en este proceso.

A mis colegas, Fausto Prada y Darlis Adriana Varón con quienes tuve la oportunidad de discutir algunos resultados de este trabajo y quienes fueron de gran apoyo en la ejecución del mismo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 Composición del aceite crudo de palma	12
1.1.1 Otros componentes del aceite crudo de palma	14
1.1.2 Índice de deterioro a la blanqueabilidad	16
1.2 Refinación del aceite de palma	17
1.3 Beneficios nutricionales del aceite rojo de palma	19
1. 4 Tecnologías disponibles para la obtención de la oleína roja	21
1.4. 1 Proceso de refinación con desodorización a presión reducida en un destilador de paso corto.....	21
1.4.2 Neutralización con hidróxido de sodio para la remoción de ácidos grasos libres.	23
1.4.3 Proceso de des-acidificación utilizando extracción líquido-líquido.....	23
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	25
3. Análisis del proceso de refinación en función del contenido de Fitonutrientes ..	27
3.1 Materiales y métodos	27
3.2 Resultados y análisis	31
3.2.1 Caracterización del aceites crudos de palma <i>Elaeis guineensis</i> jacq. e híbrido OxG.....	31
3.2.2 Cambios en las características del aceite durante el proceso de refinación	33
3.2.3 Estabilidad de los fitonutrientes en el aceite refinado rojo de aceite de palma OxG.....	36

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la configuración de un destilador de paso corto [41].	22
Figura 2. Ubicación de los procesos de refinación del aceite de palma e identificación de puntos de muestreo.	28
Figura 3. Cambios en la acidez del aceite de palma a través del proceso de refinación.	34
Figura 4. Cambios en los fitonutrientes del aceite de palma <i>Elaeis guineensis jacq.</i> a través del proceso de refinación física.	34
Figura 5. Cambios en los fitonutrientes del aceite de palma alto oleíco (híbrido OxG) a través del proceso de refinación química.	35
Figura 6. Estabilidad de los fitonutrientes presentes en el aceite rojo de palma obtenido en el proceso de refinación química.	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Perfil de ácidos grasos del aceite de palma proveniente de Malasia y Colombia.	13
Tabla 2. Composición en porcentaje en peso del aceite obtenido de las diferentes variedades de palma de aceite.	13
Tabla 3. Clasificación del aceite de palma según el DOBI [24].	17
Tabla 4. Etapas de la refinación química, proceso tradicional.....	18
Tabla 5. Características de un aceite de palma químicamente refinado sin el uso de tierras de blanqueo [13].	18
Tabla 6. Características del "Golden Palm Oil" producido por refinación física en planta piloto [13].....	19
Tabla 7. Perfil de ácidos grasos de los aceites de palma <i>Elaeis guineensis jacq.</i> e híbrido OxG evaluados em este trabajo.....	31
Tabla 8. Perfil lipídico de los aceites de palma <i>Elaeis guineensis jacq.</i> e híbrido OxG evaluados en este trabajo.	32
Tabla 9. Contenido de β -carotenos y tocotrienoles de los aceites crudos de palma africana <i>Elaeis guineensis jacq.</i> e híbrido OxG.....	32
Tabla 10. Acidez e índice de deterioro a la blanqueabilidad de los aceites crudos evaluados.	33

INTRODUCCIÓN

Colombia es un país de vocación agrícola que para el año 2008 contaba con más de 336.956 hectáreas sembradas con palma de aceite, de las cuales un 66% se encontraba en producción; esto representa cerca de 777.548 toneladas de aceite de palma y 178.302 toneladas de aceite de palmiste [1]. Con base en el comportamiento productivo de la agroindustria durante el primer trimestre del 2009, se espera un crecimiento de 3,4% con respecto a la producción del año 2008 [2]. Las opciones para diversificar la cadena de la palma de aceite en Colombia son innumerables gracias a la versatilidad de este aceite. El área actualmente sembrada en Colombia con palma de aceite es suficiente para abastecer la demanda interna de usos tradicionales, la de biocombustibles (considerando una mezcla del 10%), y aún existe un remanente de exportación [1].

La principal aplicación del aceite palma en Colombia está en el mercado de alimentos, como consecuencia de una alta estabilidad a la oxidación en los procesos de fritura y de la versatilidad para la fabricación de grasas especiales y alimentos nutraceuticos. La estabilidad y versatilidad están ligadas a la composición del aceite de palma en donde aproximadamente el 50% de los triglicéridos contienen cadenas provenientes de ácidos grasos saturados [3]. A pesar de la amplia utilización del aceite de palma, su calidad nutricional ha sido cuestionada por su alto contenido en grasa saturada, el cual, según algunos autores, podría tener efectos negativos sobre el colesterol plasmático; sin embargo, los resultados de estos estudios han sido tan diversos que no son concluyentes [4]. Una revisión sistemática de la literatura realizada por la Universidad del Rosario en el año 2008 [5], mostró que el consumo frecuente de la oleína de palma no tiene efectos adversos sobre el colesterol sanguíneo, y que al parecer tanto la cantidad de un determinado ácido graso como también su posición en la molécula de triglicérido son las que determinan realmente sus efectos a nivel nutricional [6]. Así mismo, Otros estudios resaltaron los beneficios nutricionales del aceite de palma, con especial atención en sus componentes minoritarios, pues éste resulta ser una fuente importante de fitonutrientes poco disponibles en otros alimentos, como son los tocotrienoles, tocoferoles y β -carotenos [7,8].

Los β -carotenos y tocoferoles se conocen por su función como provitamina A y vitamina E, respectivamente, y son además poderosos antioxidantes. El aceite

crudo de palma es la fuente natural de carotenos más rica (500-1000 ppm) y es también fuente importante de tocotrienoles (500–700 ppm), solo superada por el aceite de arroz (1000-1500 ppm). Ningún otro aceite comercial contiene cantidades similares de estos compuestos [9]. Esta combinación única de antioxidantes, además del balance entre ácidos grasos saturados e insaturados en la composición del aceite de palma, hacen que éste contribuya a la disminución del riesgo de enfermedad cardiovascular, cáncer, diabetes y envejecimiento [10].

Debido a la cantidad de β -carotenos presentes en el aceite de palma, algunos autores aseguran que la cantidad de aceite de palma que se produce alrededor de mundo, aproximadamente 45 millones de toneladas¹, sería suficiente para suplir los requerimientos de vitamina A de la población mundial [11]. Puesto que la deficiencia de Vitamina A es un problema de salud pública que afecta actualmente a millones de niños en países en desarrollo, recientemente se han realizado estudios para la fortificación del aceite de mostaza y del de arroz con β -carotenos utilizando la tecnología de recombinación del ADN. Sin embargo, estos procesos son costosos comparados con la posibilidad de aprovechar los fitonutrientes presentes de manera natural en el aceite de palma.

Las estimaciones realizadas sobre la cantidad de β -carotenos que aportaría el aceite de palma para suplir los requerimientos de la población mundial se realizaron con aceite de palma de la variedad tradicional (*Elaeis guineensis jacq.*), si se tiene en cuenta la palma híbrida, *oleifera x guineensis*, se tendría un mayor potencial desde el punto de vista nutricional, ya que este aceite tiene un mayor contenido de fitonutrientes [12], especialmente de carotenos. Por otra parte esta variedad de palma es más resistente a la enfermedad conocida como pudrición del cogollo, y por ello viene utilizándose para el reemplazo de las plantas en los cultivos afectados, por lo que se espera una mayor disponibilidad en un futuro cercano.

Actualmente, a pesar de que los beneficios de los fitonutrientes del aceite de palma son conocidos, no están siendo aprovechados en su totalidad, ya que la mayor parte de éstos nutrientes se destruyen durante el proceso de refinación tradicional, privando al consumidor de sus beneficios. Adicionalmente poco se conoce acerca de los cambios que ocurren en la cantidad disponible de estos compuestos minoritarios en el proceso de refinación del aceite de palma para el caso colombiano, aunque existen reportes con aceite de palma de otros países en la literatura internacional [13,14].

¹ Oilseeds: World Markets and Trade

El objetivo de este trabajo es realizar el monitoreo del contenido de fitonutrientes en cada una de las etapas del proceso de refinación física del aceite de palma, y compararlo con los cambios que tienen lugar durante el proceso de refinación químico diseñado para retener mayor cantidad de carotenos en el refinado de un aceite proveniente de una palma híbrida OxG.

El primer capítulo de este documento contiene el marco teórico relacionado con las características generales del aceite de palma *Elaeis guineensis jacq.* y el aceite de palma híbrido OxG y sus propiedades funcionales, así como un estado del arte sobre las alternativas disponibles para la obtención de un aceite refinado rojo. Posteriormente, en el capítulo 2, se hace una descripción de la problemática actual en el aprovechamiento de los fitonutrientes del aceite de palma y la forma como este trabajo pretende abordarla.

Los resultados obtenidos a través del seguimiento a los procesos de refinación se encuentran descritos en el capítulo 3 y finalmente las conclusiones y recomendaciones están consolidadas en el capítulo 4.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Composición del aceite crudo de palma

Los frutos de la palma de aceite, botánicamente conocida como *Elaeis guineensis Jacq.*, están formados por un exocarpio liso y brillante, una pulpa o tejido fibroso (mesocarpio), una nuez o semilla compuesta de un cuesco lignificado de grosor variable (endocarpio) y una almendra aceitosa (endospermo). La extracción del aceite de palma crudo (CPO, por sus iniciales en inglés) se realiza a partir del mesocarpio; el color rojo-anaranjado característico de este aceite se debe al contenido de carotenoides. A nivel comercial, la palma más ampliamente cultivada proviene de frutos Ténera (DxP), que son un híbrido proveniente del cruzamiento de dura por pisífera que da origen a un fruto de cuesco delgado y una proporción de pulpa mayor [15].

En la actualidad, cuatro enfermedades afectan la productividad de las plantaciones colombianas, sin importar el origen genético de los materiales ni su procedencia: la Mancha anular (agente etiológico desconocido, posible virus); la Pudrición del cogollo, PC (agente causal desconocido, posible complejo de hongos); la Marchitez sorpresiva (agente etiológico el protozoario flagelado *Phytoplasma staheli*) y el Anillo rojo (agente causal el nematodo *Bursaphelenchus cocophilus*) [16]. Para reducir el impacto de estas enfermedades en los últimos años se ha introducido una nueva variedad comercial conocida como palma híbrida (*Elaeis oleifera* x *Elaeis guineensis*), la cual ha mostrado mayor tolerancia a las enfermedades y por tanto es promisoría para desarrollar un proceso de renovación de plantaciones en zonas epidémicas por la presencia de la PC [17].

Esta enfermedad es de carácter letal aunque las palmas están en capacidad de recuperarse espontáneamente siempre y cuando la pudrición no afecte al meristemo y se presente la expulsión de los tejidos afectados y la emisión de nuevas hojas flecha [18]. Adicionalmente, la palma híbrida tiene un mayor contenido de ácidos grasos insaturados, en el aceite de palma los principales ácidos grasos son el ácido palmítico, oleico y linoléico. En la Tabla 1 se muestra la composición en ácidos grasos típica del aceite de palma *Elaeis guineensis jacq.* Proveniente de Malasia [14], y Colombia [19] y de la palma híbrida colombiana

(*Elaeis oleifera* x *Elaeis guineensis*) [20]. Los cambios en las propiedades del aceite muestran que el mejoramiento genético tiene un impacto positivo en la calidad del mismo [21].

Tabla 1. Perfil de ácidos grasos del aceite de palma proveniente de Malasia y Colombia.

Ácido graso		<i>Elaeis guineensis jacq.</i>		<i>Elaeisis oleifera</i> x <i>Elaeisis guineensis</i> [20]
		% Malasia [14]	% Colombia [19]	
Laúrico	C12:0	0,10 – 0,40	< 0,5	0,11 – 0,38
Mirístico	C14:0	1,00 – 1,40	0,5 – 2,0	0,40 – 0,70
Palmítico	C16:0	40,90 – 47,50	39,3 – 47,5	25 – 34
Palmitoléico	C16:1	---	< 0,6	< 0,75
Estearico	C18:0	3,80 – 4,80	3,5 – 6,0	2,0 – 3,8
Oléico	C18:1	36,40 – 41,20	36,0 – 44,0	48 – 58
Linoléico	C18:2	9,20 – 11,60	9,0 – 12,0	10 – 14
Linolénico	C18:3	0,05 – 0,60	< 0,5	< 0,6
Araquídico	C20:0	0,20 – 0,70	< 1,0	< 0,4

Tabla 2. Composición en porcentaje en peso del aceite obtenido de las diferentes variedades de palma de aceite.

Perfil de ácidos grasos	<i>Elaeis guineensis</i> (E.G)			<i>Elaeis oleifera</i> or <i>Melanococca</i> (E.O)	<i>E.G</i> x <i>E.O</i>		
	Tenera (T)	Pisifera (P)	Dura (D)		M x P	M x D	MD x P
C12:0	0,3	---	---	---	---	---	---
C14:0	1,2	1	1,8	0,2	0,5	0,5	1,6
C16:0	44,3	54,6	54,6	18,7	32,2	35,4	43,1
C16:1	---	---	---	1,6	0,3	0,1	0,2
C18:0	4,3	4,8	2,5	0,9	3,2	4,1	3,6
C18:1	39,3	40,2	30,1	56,1	51,8	45,1	34,4
C18:2	10	11,5	10,5	21,1	10,8	13,7	16,5
C18:3	0,4	0,4	0,4	1	0,5	0,5	0,5
C20:0	0,3	Tr	0,1	tr	0,4	0,4	0,1
Carotenos totales [ppm]	500-700	300-500	900-1000	4300-4600	1250-1450	1200-2400	800-900
Vitamina E [ppm]	600-1000	600-800	800-1000	700-1000	600-800	800-1000	700-900

Como se muestra en la Tabla 2, el aceite de palma híbrida muestra una composición que le confiere propiedades intermedias entre el aceite proveniente

de la *Elaeis guineensis jacq.* y la *Elaeis oleifera* [21]. Con respecto a la *Elaeis guineensis jacq.*, la palma híbrida proporciona un aceite más insaturado y con mayores contenidos de carotenos totales. El aceite proveniente de la *Elaeis oleifera* presenta el mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados, aunque los rendimientos obtenidos en la extracción de éste son muy bajos, por lo cual comercialmente no es aplicable. Existe un proceso de extracción alternativo desarrollado por el PORIM², que utiliza extracción con CO₂ supercrítico; éste fue diseñado para la extracción del aceite proveniente de la *Elaeis oleifera* y sus híbridos, sin embargo no es muy comercial [21].

1.1.1 Otros componentes del aceite crudo de palma

La extracción del aceite crudo de palma incorpora diferentes compuestos minoritarios, como ácidos grasos libres, monoacilgliceroles (MAG) y diacilgliceroles (DAG), fosfátidos, esteroides, tocoferoles, tocotrienoles, hidrocarburos, pigmentos, vitaminas, esteril-glucósidos, fragmentos de proteínas, trazas de pesticidas, dioxinas y metales pesados, entre otros.

En el aceite crudo de palma se encuentran ácidos grasos libres (FFA), que se originan por la acción de las lipasas en frutos maduros. Comercialmente la acidez promedio del aceite de palma es de 3,5%. Adicionalmente el aceite contiene acilgliceroles presentes como MAG y DAG, los primeros en cantidades inferiores a 0,5% y los segundos en concentraciones de 5,3 a 7,7%. Se cree que estos compuestos son producto de la reacción de síntesis de los triglicéridos pues no existe correlación entre las cantidades de estos y las de los FFA para sospechar que provengan de la hidrólisis del aceite [13, 22].

En cuanto a los fosfátidos, se ha reportado que la fosfatidilcolina es el más abundante y que el mayor glicolípido es el galactosil diacilglicerol [23]. El fósforo presente en el aceite de palma es en su mayoría inorgánico y no presente en los fosfolípidos; los estudios sugieren que es poco probable que éstos sean la causa de un deterioro a la blanqueabilidad³ o el aumento de la susceptibilidad a la oxidación [24].

²Palm Oil Research Institute of Malaysia.

³Según la ISO (7932:2005) la blanqueabilidad de un aceite se refiere a la facilidad para refinar un aceite, es decir para remover metales y pigmentos. Se habla de un deterioro de esta propiedad cuando un aceite requiere grandes cantidades de tierra de arcillas o tierras de blanqueo para lograr una remoción eficiente de estos componentes.

En cuanto a los fitonutrientes, el aceite de palma tiene altos contenidos de tocotrienoles, tocoferoles y carotenos. Los carotenos (500-700 ppm) son los responsables del color rojizo característico del aceite de palma. Los principales carotenos presentes en el CPO son los β -carotenos (56%) y los α -carotenos (35%), ambos provitamina A [14]. En cuanto a los tocotrienoles y tocoferoles, el aceite de palma contiene entre 600 y 1000 ppm de estos compuestos, principalmente como γ , α y δ -tocotrienoles y α -tocoferol. El aceite de palma colombiano, tiene cantidades de tocotrienoles y carotenos ligeramente superiores a las reportadas en la literatura para los aceites provenientes de Malasia e Indonesia [25]. El efecto conjugado de un alto contenido de tocoferoles y tocotrienoles, junto con un bajo porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados (PUFA), podría explicar por qué el aceite de palma presenta una mayor estabilidad oxidativa en procesos de fritura [9].

Es importante resaltar que las fuentes naturales de tocotrienoles son escasas. Recientes investigaciones revelaron que estos compuestos son mejores que los tocoferoles en procesos de prevención del cáncer y como agentes de quimioterapia para enfermedades degenerativas [26, 27, 28]. Anteriormente se creía que estas propiedades eran propias de los α -tocoferoles, por lo cual todas las investigaciones eran conducidas con estos compuestos llevando a resultados poco satisfactorios [28].

Todos los carotenos son destruidos durante el proceso de refinación tradicional [13] y, aunque existen procesos disponibles para refinar aceite de palma rojo, son poco comunes industrialmente por su elevado costo. Los tocotrienoles, por su parte, sufren una pequeña pérdida debido a la adición de tierras de blanqueo, mientras que otra parte es parcialmente degradada durante la destilación. Se cree que las condiciones de remoción de los ácidos grasos y desodorización son determinantes en la cantidad y calidad de los tocotrienoles que se remueven con los ácidos grasos destilados [13].

Otros compuestos minoritarios en el aceite crudo de palma son los esteroides. La cantidad presente es alrededor de 500 ppm, siendo el β -sitoesterol el más abundante (hasta 60%), mientras que el campesterol, stigmasterol y colesterol, se observan solo en cantidades bajas. Los esteroides se encuentran como compuestos libres o esterificados, (50:50). También se encuentran presentes esteroides glucósidos libres y en mayor proporción acetilados (hasta 300 ppm) Los metil-esteroides y alcoholes triterpénicos se encuentran presentes en concentraciones cercanas a las 800 ppm. En cuanto a los hidrocarburos presentes en el CPO, el escualeno es el

más abundante con cantidades desde 200 hasta 500 ppm, y el contenido de hidrocarburos no terpénicos está entre 30 y 50 ppm. Se encuentran también laubiquinona-10 (10 a 80 ppm) y ubiquinona-5 (5 ppm), las cuales están relacionadas con la vitamina K y tienen propiedades antioxidantes [9].

1.1.2 Índice de deterioro a la blanqueabilidad

Muchos autores han reportado que para el proceso de refinación la calidad del aceite crudo debe ser considerada en detalle pues afecta la eficiencia del proceso así como la calidad de los productos finales. Señalan también que el índice de deterioro a la blanqueabilidad (DOBI) es un buen indicador de la facilidad que presenta un aceite para ser refinado adecuadamente [13].

El DOBI es un parámetro aplicable solo al aceite crudo de palma y fue desarrollado por el MPOB, se define en la norma ISO (7932:2005) como la relación entre la absorbancia a 446 nm y la absorbancia a 269 nm del aceite crudo de palma diluido en iso-octano o n-hexano en una concentración entre 0,5 y 1% peso a volumen. La primera longitud de onda mide la cantidad de carotenos presentes mientras que la segunda mide productos secundarios de oxidación. Entre más alto sea el valor del DOBI, más fácil será refinar el aceite. Se ha encontrado que la condición del fruto antes de la extracción es determinante en la calidad del aceite. Los frutos que son cosechados a tiempo y no muestran señales de daño generan aceites poco deteriorados si son procesados dentro de un tiempo corto; los frutos que presentan magulladuras deben ser procesados inmediatamente, al igual que los frutos sobremaduros pues la actividad de la lipasa incrementa y la hidrólisis ocurre rápidamente. Un alto contenido de ácidos grasos podría solubilizar otros compuestos polares durante el proceso de extracción, causando problemas de blanqueabilidad [29].

La función discriminante es una combinación de tres ecuaciones que se utilizan para definir la calidad del aceite crudo de palma de acuerdo con la facilidad para realizar el proceso de blanqueo. La función discriminante, expresada como Y, se muestra en la ecuación 1 y en la Tabla 3 se incluye la clasificación asociada a la calidad del aceite de acuerdo con el valor de Y así como el valor del DOBI correspondiente [24].

Tabla 3. Clasificación del aceite de palma según el DOBI [24].

Y	DOBI	Clasificación
<0	1,7	Pobre
1-10	1,8-2,3	Aceptable
11-20	2,4-2,9	Bueno
21-25	3,0-3,2	Muy bueno
>25	>3,3	Excelente

Donde Y para aceite crudo de palma se define como:

$$Y = 47.76X_1 + 0.18X_2 + 17.74X_3 - 0.17X_4 - 86.69 \quad (1)$$

Las variables mencionadas corresponden a las siguientes: X_1 =E269 1%; X_2 = Contenido de carotenos; X_3 = DOBI y X_4 = Índice de p-anisidina.

1.2 Refinación del aceite de palma

El aceite crudo de palma contiene cantidades relativamente altas de ácidos grasos libres y baja cantidad de fosfolípidos, si se compara con los aceites obtenidos a partir de semillas. La refinación de los aceites puede ser física o química; sin embargo, para el procesamiento del aceite de palma se prefiere la refinación física por tener mayor rendimiento.

El proceso de refinación química tradicional involucra las etapas que se muestran en la Tabla 4. La diferencia con el proceso de refinación física es que los ácidos grasos se remueven utilizando únicamente métodos físicos, sin la adición de hidróxido o carbonato de sodio; posteriormente se realiza el proceso de blanqueamiento y finalmente la desodorización. Existen diferentes alternativas para la realización de la refinación física, aunque solo la destilación por arrastre con vapor se aplica en la actualidad [47]. Este proceso consiste en la remoción de los ácidos grasos y otros compuestos volátiles utilizando vapor sobrecalentado entre 200-270 °C y baja presión (<5 mmHg). La remoción de impurezas indeseables permite la producción de un aceite refinado, blanqueado y

desodorizado que se denomina RBD, que es de color claro, olor neutro y tiene buena estabilidad a la oxidación [13, 30].

Tabla 4. Etapas de la refinación química, proceso tradicional

Operación	Sustancia removida
Hidratación y desgomado	Fosfolípidos y otros lípidos polares (gomas), metales
Neutralización	Ácidos grasos, fosfolípidos residuales y metales
Blanqueado	Pigmentos, jabones residuales y fosfolípidos
Desodorización	Productos volátiles de la oxidación y otros contaminantes

Durante el proceso refinación, además de la remoción de gommas y ácidos grasos libres ocurre la pérdida de algunos fitonutrientes tales como los carotenos, los cuales son destruidos por efecto de las altas temperaturas involucradas en el proceso. Como se muestra en la Tabla 5, la desodorización es la etapa que más influye en la pérdida de carotenos [13, 14], ya que aún en un proceso libre de tierras de blanqueo se observa la pérdida de un 99,8% de los carotenos.

Tabla 5. Características de un aceite de palma químicamente refinado sin el uso de tierras de blanqueo [13].

	Aceite de palma crudo	Aceite de palma desgomado y neutralizado.	Aceite de palma desgomado, neutralizado y desodorizado.
FFA (como ácido palmítico) [%]	2,56	0,06	0,03
Humedad [%]	0,08	0,01	0,01
Impurezas [%]	0,03	0,02	0,003
Carotenos [ppm]	580	579	1,0
DOBI	3,1	No aplica	No aplica
Fósforo [ppm]	16	3	0
Tocoferoles y tocotrienoles [ppm]	733	679	566
Periodo de inducción a 100°C [h]	49	34	44

Por el creciente interés en los antioxidantes, se han desarrollado procesos para permitir la refinación del aceite de palma rojo. En la Tabla 6 se muestran las características de un aceite de palma RBD denominado "Golden Palm Oil", obtenido utilizando para la desodorización temperaturas entre 200 y 220°C y presión inferior a 1 mbar, logrando una retención del 20% de los carotenos originales, 85% de los tocotrienoles y tocoferoles, y una buena estabilidad oxidativa y acidez final [13].

Tabla 6. Características del "Golden Palm Oil" producido por refinación física en planta piloto [13].

	Aceite de palma crudo	Aceite de palma desgomado y blanqueado	Golden Palm Oil (RBD) [§]
FFA (como ácido palmítico) [%]	3,8	No reportado	0,08
Fósforo [ppm]	19	<2	No reportado
Hierro [ppm]	2,1	0,1	No reportado
Lovibond 5"1/4 (R/Y)	---	50/20	18/20
Carotenos [ppm]	520	380	105
Tocoferoles y tocotrienoles [ppm]	856	790	760

[§] 0,5 mbar; 180 °C; 3%vapor -180 minutos.

En el proceso aplicado por las refinadoras de aceite del país, la mayoría de los carotenos se retiran, lo cual es deseable en cierta extensión por la exigencia del consumidor de aceites claros; sin embargo, esto conlleva la pérdida de los antioxidantes naturales que se reemplazan por el sintético TBHQ.

1.3 Beneficios nutricionales del aceite rojo de palma

El aceite rojo de palma, además de ser un aceite no hidrogenado, tiene una alta estabilidad oxidativa debido a su composición en ácidos grasos y a la presencia de antioxidantes naturales, como los carotenos. Algunos estudios sobre el comportamiento de este aceite en el proceso de fritura demuestran que el alto contenido de carotenos y las bajas emisiones de acroleína hacen que sea una opción ideal para desarrollar alimentos funcionales [31].

El aceite de palma tiene características que lo hacen único, por sus propiedades sobre el metabolismo lipídico y su importante contenido de Vitamina E y precursores de la vitamina A. Estos potentes antioxidantes hacen que el potencial de este aceite en prevención de la enfermedad cardiovascular sea considerable [32]. Existen varios estudios que demuestran los beneficios en la utilización del aceite de palma fresco en una dieta variada en la reducción del riesgo de trombosis arterial y arteriosclerosis, inhibición de la síntesis de colesterol y la agregación plaquetaria, así como una reducción en la presión arterial [33, 34].

Algunos artículos señalan que los beneficios nutricionales de la oleína de palma se ven potenciados al utilizar la oleína roja, sus beneficios e incluyen la disminución de factores anticoagulantes como el antígeno activador tisular del plasminógeno y mejoras en el perfil lipídico [35]. Otros estudios se han referido a los beneficios del consumo de aceite de palma sobre los tromboxanos, compuestos perjudiciales para la salud cardiovascular [36].

Algunas recomendaciones sobre la prevención de la enfermedad cardiovascular indican que el consumo total de grasa en una dieta debería ser inferior al 30% y que solo el 10% de estas grasas debe provenir de grasas saturadas y máximo un 10% de grasas poliinsaturadas. Se recomienda también un consumo de colesterol diario menor a 300 mg. Lo anterior indica que el aceite de palma, dentro de una dieta rica y variada, es capaz de cubrir estas necesidades [37].

La principal característica que debe resaltarse a nivel nutricional es el alto contenido de β -carotenos y tocotrienoles del aceite rojo de palma. Numerosos estudios han demostrado que la adición a la dieta del aceite de palma, contribuye a prevenir estados carenciales en Vitamina A.

La vitamina E es una biomolécula lipofílica con una pobre solubilidad en plasma, fluidos extracelulares y citosol, por lo que está unida a proteínas específicas y lipoproteínas. Esta vitamina actúa como un antioxidante natural que reacciona con radicales libres solubles en lípidos de membranas. Es reconocida como un estabilizador universal de membranas en el metabolismo normal del oxígeno y la peroxidación, lo mismo que en desórdenes del metabolismo producidos en alteraciones patológicas [38].

Existen ocho formas de vitamina E: cuatro tocoferoles (alfa, beta, gamma y delta) e igual número de tocotrienoles (alfa, beta, gamma y delta). El α -tocoferol es la forma biológica más potente de Vitamina E (100%), seguido de las formas β y δ -tocoferol; entre los tocotrienoles la forma activa es la α -tocotrienol. El α -tocoferol muestra a niveles fisiológicos los mayores valores de retención en membrana e interrumpe la reacción en cadena de la peroxidación lipídica [39].

Los tocotrienoles de aceite de palma, influyen también en el control de aparición de factores inflamatorios en el organismo. En múltiples estudios en animales se ha observado una significativa disminución en el crecimiento del tumor para los grupos suplementados con los tocotrienoles. Pruebas experimentales muestran además, que los tocotrienoles pueden ser más eficientes que los tocoferoles en la protección de la oxidación [9, 26, 27]. Anteriormente se creía que estas propiedades eran propias de los α -tocoferoles por lo cual todas las investigaciones eran conducidas con estos compuestos, llevando a resultados poco satisfactorios [27].

1. 4 Tecnologías disponibles para la obtención de la oleína roja

1.4. 1 Proceso de refinación con desodorización a presión reducida en un destilador de paso corto

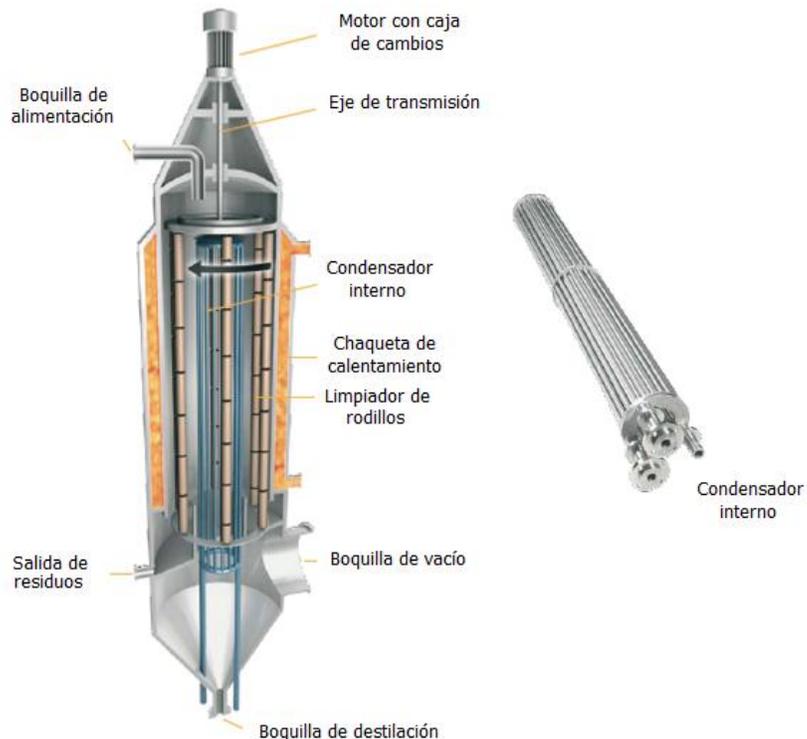
El proceso más conocido para la obtención de aceites ricos en fitonutrientes, especialmente en carotenoides, es el que involucra la destilación del aceite a presión reducida (0,003-0,08 mbar) y temperaturas inferiores a los 200°C. En esta etapa se destilan los ácidos grasos, este proceso con presiones reducidas se conoce comúnmente como destilación molecular. Al trabajar un alto vacío se consigue reducir la temperatura de ebullición evitando así tratamiento térmicos fuertes que puedan destruir los carotenos, adicionalmente, gracias a que el tiempo de residencia en el destilador es muy corto, se evita al máximo la degradación de los productos termolábiles [40]. La diferencia de presión entre el evaporador y el condensador debe minimizarse para poder trabajar en el rango de presiones requeridas. Esto se puede lograr instalando el condensador en el centro del evaporador tal y como se muestra en la Figura 1. Los vapores que salen del líquido fluyen un corto trayecto (pocos centímetros) antes de que alcancen la superficie fría del condensador interno en donde los vapores se condensan [41]. Los equipos

se encuentran disponibles con capacidades que varían entre 0.1 kg/h hasta equipos de más de 10 t/h.

Este el proceso, desarrollado por el Palm Oil Research Institute of Malasya (PORIM) en 1996, que dio origen a la marca de aceite "Carotino", uno de los aceites rojos más conocidos en el mercado y que retiene los carotenos asegurando una concentración mínima de 500 ppm [42]. La principal desventaja de este proceso es el alto costo de la destilación lo cual ha hecho que el producto final sea muy costoso, y por tanto está restringido a un nicho de mercado y no a un uso común.

Esta tecnología ha sido utilizada para concentrar carotenos en el aceite o extraerlos del mismo y existen varias patentes que implican el uso de destilación molecular para este propósito [43, 44, 45].

Figura 1. Esquema de la configuración de un destilador de paso corto [41].



1.4.2 Neutralización con hidróxido de sodio para la remoción de ácidos grasos libres.

Este proceso de refinación química utiliza hidróxido de sodio para la neutralización del aceite crudo de palma y posterior remoción de los jabones formados con lavados de agua. El aceite debe ser desodorizado para eliminar compuestos volátiles que confieren sabores extraños al producto, este proceso se lleva a cabo a temperatura de aproximadamente 140 °C y una presión de 1,3 mbar [46, 47]. La principal desventaja de los procesos de refinación química son las pérdidas de aceite que pueden llegar a ser del orden del 8 al 14% [11]. Se utiliza un método similar para la extracción de los carotenos de los metil-ésteres de palma de aceite [48].

1.4.3 Proceso de des-acidificación utilizando extracción líquido-líquido

Es un proceso que se desarrolló pensando en disminuir el consumo intensivo de energía utilizada en el proceso de refinación física a través de un proceso alternativo para la remoción de la acidez, con pérdidas inferiores a las obtenidas en un proceso de refinación química. Es un proceso que se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica por lo cual resulta ideal para el tratamiento de compuestos termolábiles [13, 49]. En la separación líquido-líquido se utilizan solventes selectivos, tales como el furfural, acetato de etilo, propanol, isopropanol, butanol, etanol, metanol y etil-metil-cetona. El objetivo en el proceso es lograr reducir el contenido de ácidos grasos a máximo 0,3% y minimizar las pérdidas de aceite [50].

El mayor problema asociado con este tipo de separación de ácidos grasos y triglicéridos es conseguir una alta solubilidad en conjunto con una alta selectividad, de manera que las pérdidas de aceite se minimicen. Lo anterior es posible utilizando membranas que permitan la separación de los componentes con base en

su tamaño molecular [51, 52]. Esta tecnología se ha utilizado también para realizar extracción de carotenoides a partir aceite y metil-ésteres de aceite de palma [53].

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los altos costos de producción del aceite de palma en Colombia hacen que los productores del eslabón agroindustrial de la cadena no sean competitivos en el mercado internacional en comparación con los grandes competidores como Malasia e Indonesia. Lo anterior hace que sea de gran importancia definir aquellos productos con mayor potencial para ser económicamente viables y que tengan posibilidades de llegar a los mercados internacionales, es decir aquellos que representen un valor agregado para el aceite convencional. A nivel internacional y particularmente en Colombia, existen iniciativas de investigación relacionadas con la obtención de un aceite rojo [54, 55, 56], para que alcance los requisitos de aceptación por parte del consumidor y tenga valor agregado al considerarse un alimento funcional por sus beneficios a la salud.

Los beneficios del consumo de aceite de palma están estrechamente relacionados con su contenido de fitonutrientes. Este aceite es fuente importante de tocotrienoles, tocoferoles y β -carotenos (precursores de la vitamina A) [7,8], compuestos presentes en el aceite crudo pero que como se mencionó anteriormente, se extraen durante el proceso de refinación tradicional. A pesar de los reportes en la literatura sobre contenido de fitonutrientes en aceite de palma crudo y refinado [13,14], poco se conoce acerca de los cambios que ocurren en la cantidad disponible de estos compuestos minoritarios en el proceso de refinación del aceite de palma para el caso colombiano.

En 2005 las carencias de vitamina A aún eran consideradas un problema de salud pública. En Colombia, los últimos hallazgos de la FAO indicaban que el 14.2% de niños en edad escolar tenía deficiencias de vitamina A. Una deficiencia en esta vitamina genera la alteración de las mucosas y epitelios, como la del intestino y la del ojo (córnea y conjuntiva) [56]. Debido a la amplia disponibilidad de aceite de palma en Colombia es importante también evaluar la posibilidad de su uso como fuente de precursores de la vitamina A.

Existen algunas alternativas, mencionadas en el capítulo 1 para la refinación de aceites en condiciones menos críticas que permitan la conservación de los fitonutrientes. Desafortunadamente a nivel comercial solo la alternativa que involucra el proceso de destilación molecular ha sido utilizada para la obtención de

un producto comercializable que por las características del proceso resulta ser de muy alto costo.

Una primera etapa en la búsqueda de procesos de refinación que conserven los fitonutrientes es la caracterización detallada del aceite en cada una de las etapas del proceso de refinación, con el fin de determinar las etapas críticas en las que deben concentrarse los esfuerzos de investigación y desarrollo, con miras a contribuir en el proceso de búsqueda de un proceso alternativo a la refinación física convencional, al tiempo que se alcancen las características organolépticas deseadas con costos de producción que permitan la comercialización del producto.

Este trabajo realiza un diagnóstico inicial de las pérdidas en fitonutrientes que ocurren a lo largo de un proceso de refinación tradicional comparado con un proceso de refinación química que ha sido modificado para permitir una mayor retención de los fitonutrientes de interés. De igual manera presenta una primera aproximación de la evaluación de la estabilidad de estos fitonutrientes en el producto terminado para identificar con ello mejoras requeridas en el proceso o estrategias efectivas de almacenamiento y distribución del producto.

3. Análisis del proceso de refinación en función del contenido de Fitonutrientes

A continuación se realiza una descripción de los materiales y métodos empleados para el desarrollo de este trabajo y se presenta el análisis de los procesos de refinación evaluados en función del contenido de fitonutrientes del aceite en cada una de las etapas.

3.1 Materiales y métodos

Los muestreos se realizaron en puntos críticos del proceso para determinar la influencia de cada una de las etapas sobre la pérdida de fitonutrientes. Se escogieron dos plantas refinadoras que utilizan aceite de palma proveniente de diferentes variedades y emplean procesos distintos para la refinación. Uno de los muestreos fue realizado sobre un lote obtenido a través del proceso de refinación física de aceite de palma (*Elaeis guineensis*) en una empresa de producción industrial de aceite de palma comestible en la ciudad de Bucaramanga, mientras que el segundo se hizo sobre un lote de aceite obtenido en un proceso de refinación química de aceite de palma híbrida (OxG), este último se encuentra disponible en una planta piloto en los llanos orientales y utiliza como materia prima el aceite híbrido ya que este contiene mayor cantidad de carotenos.

La descripción de las etapas del proceso de cada una de las plantas, así como la identificación de los puntos de muestreo para cada caso se presentan en la Figura 2. El primer punto considerado para el muestreo en ambos procesos fue el almacenamiento de aceite crudo de palma, esto con el fin de tener un referente de las diferencias es las características del aceite que alimentaba cada proceso. Para el proceso de refinación física se definió un segundo punto de muestreo en la salida del blanqueo, para evaluar posibles pérdidas de fitonutrientes por adsorción en la tierras empleadas y finalmente se realizó un muestreo del aceite a la salida del proceso de desodorización, con lo cual se pueden evaluar las características del producto final del proceso que corresponde a un aceite RBD. Para el proceso químico no fue posible realizar un muestreo antes de la etapa de la desodorización

por lo cual se definió únicamente la muestra del producto final del proceso, que es un aceite rojo RBD.

Figura 2. Ubicación de los procesos de refinación del aceite de palma e identificación de puntos de muestreo.



Para la muestra tomada en almacenamiento, se hizo una caracterización completa, midiendo los siguientes parámetros: acidez, DOBI, perfil de ácidos grasos, perfil lipídico y contenido de carotenos y vitamina E de acuerdo con los siguientes métodos:

- Para la determinación de la composición promedio de ácidos grasos, se empleó cromatografía de gases según el procedimiento establecido en la NTC5013, y la preparación de las muestras se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el numeral 3 de la NTC4967, que es aquel que emplea derivatización con BF_3 (análoga a AOCS Ce 2-66 y Ce 1-62). Este método es aplicable a grasas y ácidos grasos libres, por lo cual la acidez

libre del aceite crudo no representó interferencias. Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent Technologies serie 7890A provisto de un detector de ionización en llama y una columna capilar DB-23 (J&W Scientific, Cat. 122-2362) 60m x 0.25 mm D.I. x 0.25 μ m f.e. La inyección se realizó en el modo split (50:1). Se usó hidrógeno como gas de arrastre a un flujo constante de 33 cm/s, trifluoruro de boro al 14% (Merck 8.01663), hidróxido de sodio (MERCK 1.06498.1000), cloruro de sodio (Carlo Erba 479687), sulfato de sodio anhidro (Carlo Erba 483007), metanol (JT Baker 8046) e Isooctano (JT Baker 9335). Los ácidos grasos fueron indentificados por comparación de los tiempos de retención con respecto al patrón de referencia (FAME-Mix Supelco (Supelco, Bellefonte, PA, Cat No 47885-U).

- Para la determinación de la acidez se utilizó el método que emplea etanol como solvente e indicador colorimétrico, descrito en el numeral 4 de la NTC218. La acidez del aceite crudo del palma se expresa normalmente como porcentaje de ácido palmítico; sin embargo, para efectos de este trabajo es preferible contar con la acidez expresada como índice de acidez ya que de esta manera no depende de los ácidos grasos presentes en el aceite y es por tanto más adecuada para efectuar comparaciones. Los reactivos empleados fueron hidróxido de sodio (MERCK 1.06498.1000), etanol (JT Baker 8007) y fenolftaleína (Merck A1072330100).

- El índice de deterioro a la blanqueabilidad, se midió de acuerdo con la norma ISO-17932 empleando n-hexano (JT Baker 8205) como solvente. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-VIS Jenway 6405.

- El perfil lipídico fue determinado de conformidad con la norma AOCS Ce 5b-89. Se utilizó acetona y acetonitrilo grado HPLC (JT Baker 8142 y JT Baker 9017). Los TAG fueron identificados por comparación de los tiempos de retención con el estándar de triglicéridos (Sigma-Aldrich).

- Los componentes minoritarios, carotenos y tocotrienoles fueron determinados como vitamina E (α , β , γ y δ -tocotrienoles y α , β , γ y δ -tocoferoles) y carotenos totales (como α y β carotenos) utilizando un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia Merck Hitachi serie LaChrom equipado con bomba modelo L-7100 e inyector automático modelo L-7200. Para el análisis de vitamina E se empleó un detector de fluorescencia (FL) y una columna Merck, Chromolith RP-18e. La determinación se basó en la

metodología descrita por Pascal y colaboradores [57] con modificaciones hechas en el Laboratorio de Caracterización de Aceites de Cenipalma. Para la cuantificación de tocoferoles y tocotrienoles se empleó el método de estándar externo, utilizando patrones certificados de Calbiochem (Tocotrienol Set Cat. No. 613432), Calbiochem (Tocopherol Set Cat. No. 613424). Para el análisis de carotenos, se utilizó un detector de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y una columna Merck, Chromolith RP-18e. La metodología se desarrolló según lo describe Rodríguez Delia [58]. La cuantificación se realizó por el método de estándar externo y como patrón de calibración se empleó β -caroteno 97% de Sigma-Aldrich (C-4582, Lote 094K7038).

Se realizó un muestreo sobre un lote procesado en cada una de las plantas evaluadas. Los análisis fueron realizados en los laboratorios de Cenipalma ubicados en Bogotá y en la estación experimental Palmar de la Vizcaína ubicada a 1 hora de Barrancabermeja.

Durante el proceso, es decir para el aceite blanqueado y los aceites RBD, fue determinada la acidez y el contenido de carotenos y tocotrienoles. El aceite rojo obtenido en el proceso de refinación química fue almacenado durante un tiempo de cuatro semanas, teniendo en cuenta para esto dos temperaturas de almacenamiento (25°C y 4°C) y dos tipos de envases diferentes (translucido y ambar), con el objeto de verificar si un producto como la oleína roja requiere de condiciones especiales para su manejo y distribución. Para el seguimiento se utilizó el aceite obtenido a la salida del proceso de refinación química. En las cuatro condiciones de almacenamiento evaluadas se realizó la determinación del contenido de fitonutrientes cada 15 días, para estos cada una de las muestras fue distribuida en 3 frascos idénticos para evitar que la manipulación de los aceites al momento del análisis interfiriera con los resultados.

3.2 Resultados y análisis

3.2.1 Caracterización del aceites crudos de palma *Elaeis guineensis jacq.* e híbrido OxG.

En los perfiles cromatográficos que se muestran en la Tabla 7 pueden verse las diferencias en cantidad de ácido oléico y ácido palmítico que conforman los triacilglicerolos de los aceites de palma *Elaeis guineensis jacq.* y alto oléico. Para el caso particular de los aceites considerados en este trabajo, el aceite de palma proveniente de la palma híbrida OxG tiene un 14,5% más de ácidos grasos insaturados y 12,2% más de ácido oleico. Esto le confiere ventajas en rendimiento en oleína, la cual es la fracción de mayor interés para la industria aceitera. El perfil lípidico de los aceites *Elaeis guineensis jacq.* y alto oléico se muestra en la Tabla 8 y el contenido de β -carotenos y tocotrienoles en estos aceites se muestra en la Tabla 9.

Tabla 7. Perfil de ácidos grasos de los aceites de palma *Elaeis guineensis jacq.* e híbrido OxG evaluados em este trabajo.

Ácido graso		Aceite crudo de palma africana (<i>Elaeis guineensis jacq.</i>)	Aceite crudo de palma alto oleíco (híbrido OxG)
Laúrico	C12:0	0,2	0,2
Mirístico	C14:0	0,9	0,4
Palmítico	C16:0	43,0	30,2
Palmitoléico	C16:1	0,1	0,3
Esteárico	C18:0	4,7	3,3
Oléico	C18:1	39,8	52,0
Linoléico	C18:2	9,3	11,3
Linolénico	C18:3	0,3	0,4
Araquídico	C20:0	0,4	0,3

Tabla 8. Perfil lipídico de los aceites de palma *Elaeis guineensis jacq.* e híbrido OxG evaluados en este trabajo.

Ácido graso	Aceite crudo de palma africana (<i>Elaeis guineensis jacq.</i>)	Aceite crudo de palma alto oleíco (híbrido OxG)
OLL	1,1	4,2
PLL	6,2	7,1
MLO	1,1	0,5
OOL	2,7	9,8
POL	15,3	18,9
PLP	13,9	9,0
MPP	No detectable	0,3
OOO	3,6	9,2
POO	21,1	22,0
POP	25,9	13,4
PPP	1,7	1,6
SOO	2,5	2,0
POS	4,7	1,9
PPS	0,2	0,1
SOS	No detectable	No detectable

Tabla 9. Contenido de β -carotenos y tocotrienoles de los aceites crudos de palma africana *Elaeis guineensis jacq.* e híbrido OxG.

	Aceite crudo de palma africana (<i>Elaeis guineensis jacq.</i>)	Aceite crudo de palma alto oleíco (híbrido OxG)
δ -Tocotrienol	107	43
β + γ -Tocotrienol	626	614
α -Tocotrienol	350	207
δ -Tocoferol	n.d	n.d
β + γ -Tocoferol	n.d	n.d
α -Tocoferol	170	108
Total Vitamina E	1254	973
α -caroteno	206	276
β -caroteno	352	563
Total carotenos	559	839

La acidez determinada para el aceite crudo de palma africana (*Elaeis guineensis jacq.*) y el aceite alto oleíco (híbrido OxG) se muestra en la Tabla 10 junto con el

valor del índice de deterioro a la blanqueabilidad. Según la clasificación utilizada por el MPOB, estos aceites son de calidad aceptable para un proceso de refinación, es decir que serán fácilmente blanqueados en un proceso convencional.

Tabla 10. Acidez e índice de deterioro a la blanqueabilidad de los aceites crudos evaluados.

	Aceite crudo de palma africana (<i>Elaeis guineensis</i> jacq.)	Aceite crudo de palma alto oleíco (híbrido OxG)
Acidez [mg KOH/g]	4,56 ± 0,02	3,48 ± 0,10
DOBI	2,86 ± 0,11	2,78 ± 0,25

3.2.2 Cambios en las características del aceite durante el proceso de refinación

Durante el proceso de refinación ocurren cambios deseados en las propiedades del aceite. En el proceso convencional de refinación se remueve el color para lograr una apariencia clara y brillante que es la deseada por el consumidor; sin embargo, como se explicó anteriormente, en este proceso también se pierden importantes cantidades de fitonutrientes presentes en el aceite. En las figuras 3, 4 y 5 se pueden observar los cambios en la acidez y en la concentración de fitonutrientes en los tres puntos de muestreo seleccionados.

Figura 3. Cambios en la acidez del aceite de palma a través del proceso de refinación.

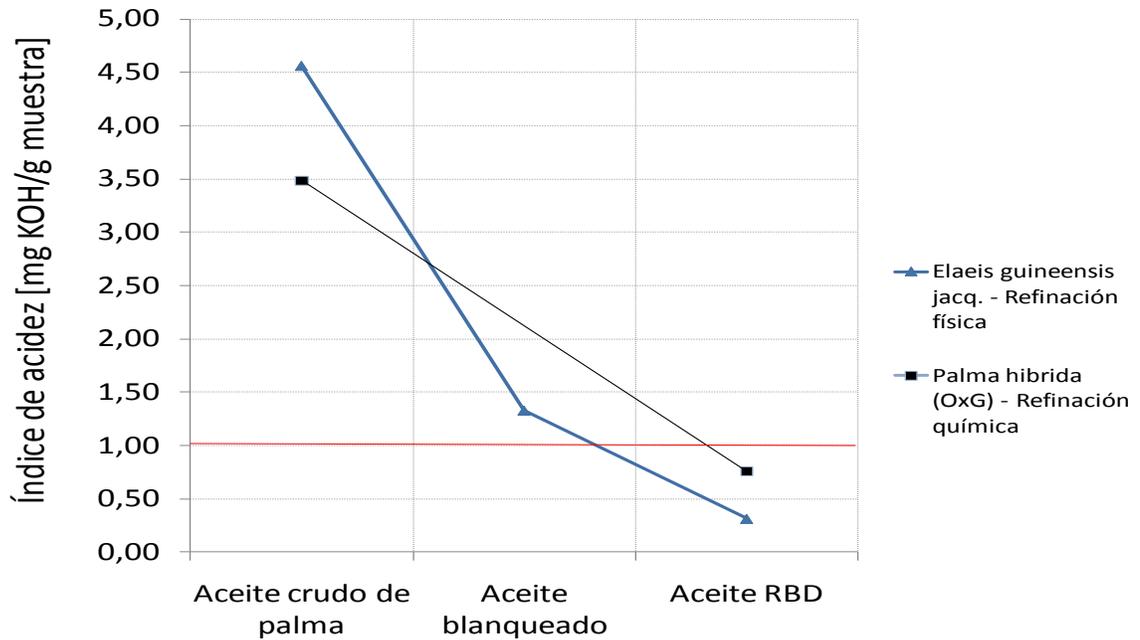


Figura 4. Cambios en los fitonutrientes del aceite de palma *Elaeis guineensis jacq.* a través del proceso de refinación física.

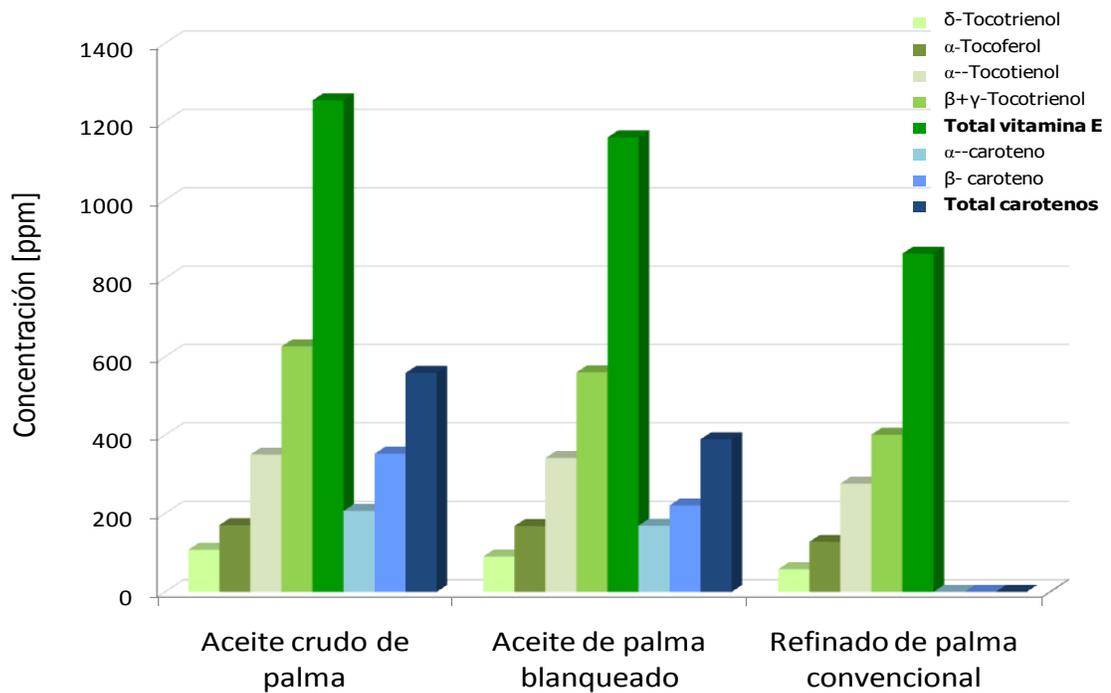
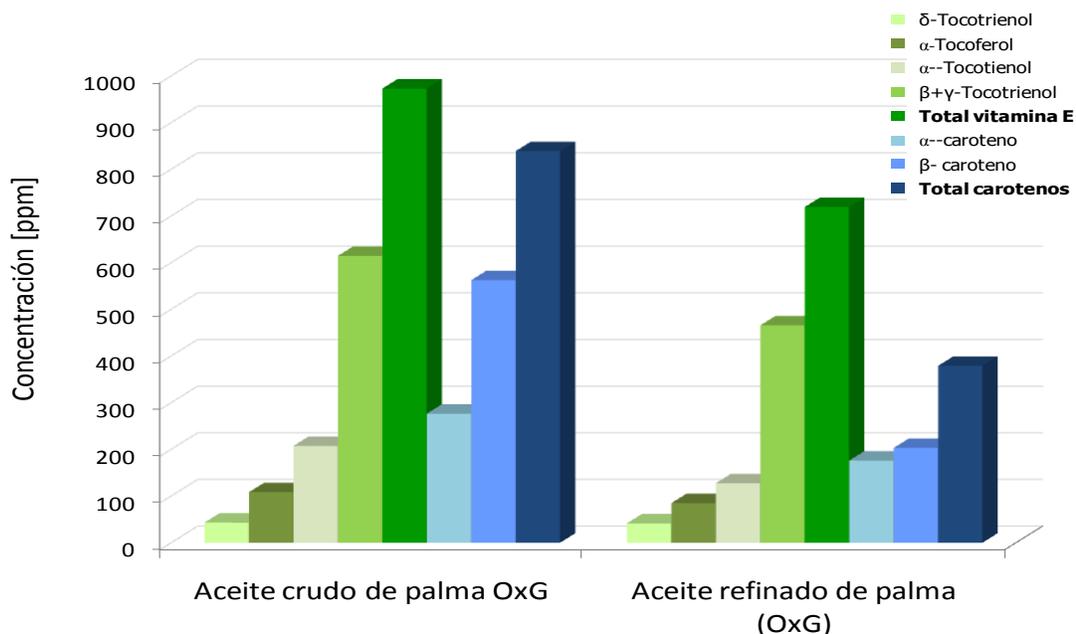


Figura 5. Cambios en los fitonutrientes del aceite de palma alto oleíco (híbrido OxG) a través del proceso de refinación química.



En los dos procesos de refinación evaluados se aprecia una reducción de la acidez hasta niveles satisfactorios de acuerdo con los requisitos de la norma para aceites refinados comestibles [59], sin embargo es importante recordar que la acidez de un aceite es definitiva en la percepción que un consumidor tiene del mismo, por tanto niveles superiores de acidez le conferirán al producto menor valoración en un análisis sensorial y por ello que es deseable lograr los menores niveles de acidez posible que en los aceites comerciales se encuentran con índices de acidez por debajo del 0,5.

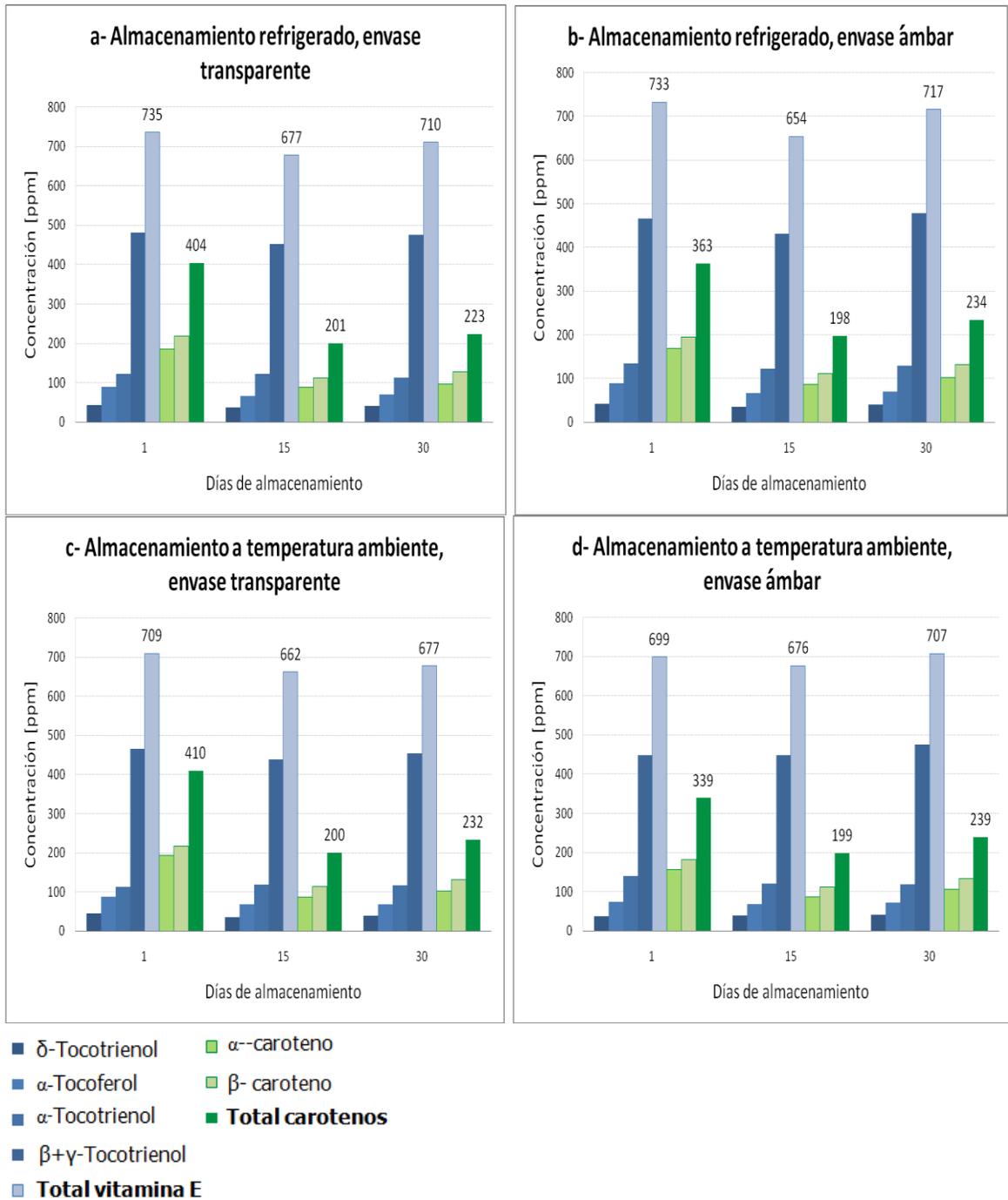
Como lo muestra la Figura 3, en el proceso físico se logra un nivel de acidez más bajo, sin embargo junto con la eliminación de los ácidos grasos en este proceso, se pierden también importantes cantidades de fitonutrientes como se muestra en la Figura 4. Las pérdidas de vitamina E a lo largo del proceso son de 31,2% mientras que los carotenos se pierden en un 100%. Los resultados evidencian también que la etapa crítica en este proceso es la desodorización, ya que es en esta etapa en donde se pierde el 69,7% de los carotenos y el 23,6% de la Vitamina E.

En comparación empleando un proceso de refinación química con temperaturas de desodorización inferiores, las pérdidas de vitamina E se reducen a 26,1% y las de carotenos a 54,8%. El contenido final de vitamina E y carotenos totales en el aceite rojo refinado es de 719 ppm y 379 ppm respectivamente, lo cual, como se explicó anteriormente, servirá para potenciar los beneficios nutricionales del aceite de palma. Es probable que con mejoras en el proceso de neutralización se logre reducir en mayor extensión el contenido de ácidos grasos libres y con la optimización de las condiciones de desodorización en este proceso se logre obtener un aceite refinado con mayor contenido de carotenos para garantizar una concentración mínima de 500 ppm.

3.2.3 Estabilidad de los fitonutrientes en el aceite refinado rojo de aceite de palma OxG

Los resultados del seguimiento a la estabilidad de los fitonutrientes en el aceite rojo obtenido a través del proceso de refinación química se muestran en la Figura 6.

Figura 6. Estabilidad de los fitonutrientes presentes en el aceite rojo de palma obtenido en el proceso de refinación química.



Los resultados muestran que las pérdidas en vitamina E son moderadas (alrededor de 2,26%), sin embargo la pérdidas de carotenos totales en 15 días de almacenamiento son de aproximadamente el 50% para los envases transparentes y de 43% para los envases ambar. Los resultados de fitonutrientes a los 30 días de almacenamiento muestran ligeros incrementos en las cantidades presentes en comparación con las muestras a los 15 días, sin embargo este aumento está en realidad correlacionado con la variación del método ya que para una muestra de referencia las variaciones son de ± 44 ppm para la Vitamina E y de ± 36 ppm para los carotenos. Las diferencias entre la pérdida de fitonutrientes entre los aceites almacenados bajo refrigeración y los aceites almacenados a temperatura ambiente no es apreciable. Es probable que las altas pérdidas de carotenos sean producto de una alteración en la estabilidad de los mismos causada por el tratamiento realizado al aceite, sin embargo un estudio más detallado sobre este fenómeno, acompañado de un seguimiento a muestras comerciales es requerido para verificar la estabilidad de los carotenos en almacenamiento.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

-Los resultados de los análisis realizados mostraron que a pesar de la destrucción de los carotenos en el proceso de refinación convencional, el aceite de palma continúa siendo una fuente importante de vitamina E, presente como α , β , γ , y δ -tocotrienol y α -tocoferol, cuyos beneficios pueden ser aprovechados a través del consumo de este aceite de la forma en la que se encuentra disponible comercialmente.

-Existen diversas alternativas para la obtención de un aceite de palma rojo refinado, rico en fitonutrientes como la vitamina E y los carotenos. El proceso de refinación química tiene un gran potencial de aplicación dado que representa una tecnología sencilla, relativamente económica y ampliamente conocida. Se debe recordar que el proceso sobre el cual se realizó el seguimiento en el caso de este trabajo se encuentra en etapa de estandarización, por lo cual tiene aún muchas variables por ajustar.

-Es recomendable realizar una investigación más detallada sobre el proceso de refinación química para verificar si el tratamiento realizado al aceite altera la estabilidad de los carotenos ocasionando la pérdida de estos durante el almacenamiento del aceite; para esto, se sugiere utilizar en el seguimiento a los fitonutrientes durante el almacenamiento una muestra comercial de aceite rojo disponible en el mercado internacional y aceite crudo que sirva como blanco del ensayo. Es importante evaluar también que compuestos pueden estar presentes en el aceite de palma crudo que contribuyan a la estabilidad a los carotenos.

-Se recomienda también incluir en el seguimiento a la estabilidad de los fitonutrientes la medición del índice de acidez para verificar si existen cambios significativos en este parámetro y si este está correlacionado con la pérdida de los fitonutrientes.

-De acuerdo con los resultados preliminares, la pérdida de fitonutrientes en almacenamiento es un 7% menor para los aceites almacenados en envase ambar, con respecto a los envases transparentes, sin embargo dado que estos no logran

conservar un porcentaje satisfactorio de fitonutrientes en el producto puede concluirse que no es requerido este tipo de envase.

- De las alternativas tecnológicas disponibles para la obtención de un aceite rojo refinado en el cual el contenido de fitonutrientes sea preservado, el proceso de refinación físico representa una de las alternativas más económicas en cuanto a inversión en infraestructura, es necesario sin embargo evaluar detalladamente los costos de procesamiento que ofrecen las demás alternativas para establecer si estos compensan la alta inversión requerida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fedepalma. La Agroindustria de la palma de aceite en Colombia y el mundo. Anuario estadístico 2009.
2. Fedepalma. Balance económico del sector palmero colombiano en el primer trimestre del 2009. Boletín económico – áreas de comercialización y planeación económica sectorial. Julio de 2009.
3. Zaida Zainal , Andrea J. Longman, Samantha Hurst, Katrina Duggan, Clare E. Hughes, Bruce Caterson and John L. Harwood. Modification of Palm Oil for Anti-Inflammatory Nutraceutical Properties. *Lipids* (2009) 44:581–592.
4. Virginie Dubois; Sylvie Breton; Michel Linder; Jacques Fanni; Michel Parmentier. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007) 710–732.
5. Arturo Velez y Marcela Gomez. Revisión sistemática de la literatura sobre los efectos del consumo de oleína de palma en el perfil lipídico de personas normocolesterolemicas. Universidad del Rosario, 2008.
6. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition* 57: 319–341, 2002.
7. Paul W. Sylvester y Sumit Shah. Posibles beneficios médicos de los tocotrienoles de la palma en la prevención y tratamiento del cáncer de mama. PALMAS - Vol. 25 No. Especial, Tomo I, 2004
8. Stanley, J. The nutritional reputation of palm oil. *Lipid Technology*. Vol. 20, No. 5 (2008). p.112-114

9. Goh SH, Choo YM, Ong SH (1985) Minor constituents of palm oil. *J Am Oil Chem Soc* 62:237–240
10. Bonnie TYP, Choo YM (2000) Valuable minor constituents of commercial red palm olein: carotenoids, vitamin E, ubiquinones and sterols. *J Oil Palm Res* 12:14–24.
11. Hodgson, A.S., Refining and Bleaching, in Bailey's, *Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 4, Edible Oil and Fat Products: Processing Technology, 5th edn., edited by Y.H. Hui, John Wiley & Sons, New York, 1996, pp. 172–187.
12. B.S. Ialani, S.C. Cheah, N. Rajanaidu, and A. Darus. Improvement of Palm Oil Through Breeding and Biotechnology. *JAOCS* 74, 1451-1455.
13. V. Gibon, W De Greyt, W. and M. Kellens. Palm oil refining. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007). p.315–335. DOI 10.1002/ejlt.200600307.
14. Gee, P.T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007) 373–379.
15. Bernal, F. El cultivo de la palma de aceite y su beneficio – Guía general para el nuevo palmicultor. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite y Centro de Investigación en Palma de Aceite. 2005.
16. Bastidas, S. *et al.* Comportamiento Agronómico Del Cultivar Híbrido Rc1 De Palma De Aceite (*Elaeis Oleifera* X *Elaeis Guineensis*) X *Elaeis Guineensis*. *Revista Corpoica – Ciencia y Tecnología Agropecuaria* (2007) VOL 8 Nº 1.
17. Resolución No. 003697. Instituto Colombiano Agropecuario. 2007.
18. Nieto, L E (1996). Symptoms and identification of the causal agent of bud rot complex in oil palm, *Elaeis guineensis* Jacq. *Palmas* 17(2): 57 – 60.

- 19.ICONTEC. Norma Técnica Colombiana 431 – Grasas y aceites. Aceite crudo de palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.)
- 20.NA0073:2009. Norma Andina para el aceite de palma (OxG) alto oléico.
- 21.Choo, Y.M., Ma. A.N. and Yap. S.C. Carotenes, Vitamin E and Sterols in oils from *Elaeis guineensis*, *Elaeis oleífera* and their hybrids. Palm oil developments, 27. 1997. p.1-8
- 22.E.M Goh and R.E Timms. Determination of mono- and diglycerides in palm oil, olein and stearin. J Am Oil Chem Soc.62 (1985). p. 730–734.
- 23.S. H. Goh, S. L. Tong, P. T. Gee: Inorganic phosphate in crude palm oil: Quantitative analysis and correlations with oil quality parameters. J Am Oil Chem Soc.61 (1984). p.1601–1604.
- 24.Cooperative work of the German Society for Fat Science (DGF). Bleaching of edible fats and oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 103 (2001) 536–538
- 25.W. Delgado., L.F. Echeverry and S.R. Suarez. Variación de las características fisicoquímicas del aceite crudo de palma colombiano. Memorias XIV conferencia internacional sobre palma de aceite. Cartagena de Indias. Septiembre 23 a 26, 2003.
- 26.Chandan K. Sen , Savita Khanna and Sashwati Roy. Tocotrienols in health and disease: The other half of the natural vitamin E family. Molecular Aspects of Medicine 28 (2007) 692–728.
- 27.Chandan K. Sen , Savita Khanna and Sashwati Roy. Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols. Life Sciences 78 (2006) 2088–2098.
- 28.Katarina Saldeena, Tom Saldeen, T. Importance of tocopherols beyond α -tocopherol: evidence from animal and human studies. Nutrition Research 25 (2005) 877–889

- 29.W.L. Siew and N. Mohamad. The Effect of Fruit Storage on Palm Oil Bleachability. *JAOCS*, Vol. 69, no. 12 (1992). p.1266-1268.
- 30.J. Cmolík and J. Pokorný. Physical refining of edible oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102 (2000). p. 472–486.
- 31.Andreu-Sevilla, A.J. Health Benefits of Using Red Palm Oil in Deep-frying Potatoes: Low Acrolein Emissions and High Intake of Carotenoids *Food Science and Technology International*, Vol. 15, No. 1, 15-22 (2009). DOI: 10.1177/1082013208100462.
- 32.Van Jaarsveld PJ, Smuts CM, Benade AS. Effect of palm olein oil in a moderate-fat diet on plasma lipoprotein profile and aortic atherosclerosis in non-human primates. *Asia Pac J Clin Nutr* 2002; 7: S424-32.
- 33.Kritchevsky D, Tepper SA, Czarnecki SK, Sundram K. Red palm oil in experimental atherosclerosis. *Asia Pac J Clin Nutr* 2002; 11: S433-7.
- 34.Olmedilla B, Granado F, Sounthoun S, Wright AJ, Blanco I, Gil-Martin et al. A European multicentre, placebo-controlled supplementation study with alpha-tocopherol, carotene-rich palm oil, lutein lycopene: analysis of serum responses. *Clin Sci (Lond)* 2002; 102: 447-56.
- 35.Scholtz S.C. et al. The effect of red palm olein and refined palm olein on lipids and haemostatic factors in hyperfibrinogenaemic subjects. *Thrombosis Research* 2004; 113:13- 25
- 36.Sanchez-Muniz FJ, Oubina P, Rodenas S, Benedi J, Cuesta C. Platelet aggregation, thromboxane production and thromboxane ratio in postmenopausal women consuming high oleic acid- sunflower oil or palmolein. *Eur J Nutr* 2003; 42: 299-306.
- 37.Narang D, Sood S, Kadali Thomas M, Kumar Dinda A, Kumar Maulik S. Effect of dietary palm olein oil on oxidative stress associated with ischemic-reperfusion injury in isolated rat heart. *BMC Pharmacology* 2004,4 :29

38. Parks E, Traber MG. Mechanisms of vitamin E regulation: Research over the past decade and focus on the future. *Antioxidants & Redox Signaling* 2000; 3: 405-412.
39. McKechnie R, Ribenfire M, Moca L. Antioxidant nutrient supplementation and brachial reactivity in patients with coronary artery disease. *J Lab Clin Med* 2002; 139: 133-139.
40. Patent No.: US6.177.114B1 (2001). Refining of edible oil rich in natural carotenes and Vitamin E.
41. Brochure. "Thin Film Evaporators and Short Path Distillators." UIC –GmbH
42. Ooi CK, Choo YM, Yap SC, An MA (1996). Refining of red palm oil. *Elaies* 8:20–28.
43. Patent US: 2.741.644. Methods of obtaining carotene from palm oil.
44. Patent US: 5.902.890. Process for obtaining carotene from palm oil.
45. Patent US: 7.141.712. Recovery of palm phytonutrients.
46. Mohd.Suria AY, Majid R, Ismail R (1995) Production of high carotene palm olein using moderate deodorization temperatures. *Palm Oil Dev* 23:7–9.
47. P. N. Mayamol, C. Balachandran, T. Samuel, A. Sundaresan and C. Arumughan. Process technology for the production of micronutrient rich red palm olein. *J Amer Oil Chem Soc* (2007) 84:587–596.
48. Patent US: 2.652.433. Method of obtaining carotene form palm oil.
49. Chih-Chiu, M., Morais, C. and Aparecida, L. Carotenoids concentration of palm oil using membrane technology. *Desalination* 245 (2009) 783–786.

50. Batista, E. Desacidificación de óleos vegetales por extracción líquido-líquido: Equilibrio de fases e simulación del proceso. Tesis final de Mestre en Ingeniería de Alimentos. Facultad de ingeniería de alimentos. Departamento de ingeniería de alimentos Universidad Estadual de Campinas. 2001.
51. Darnoko, D. and Cheryan, M. Carotenoids from Red Palm Methyl Esters by Nanofiltration. *JAOCS*, Vol. 83, no. 4 (2006).
52. Zwijnenberg. H.J. et al. Acetone-Stable Nanofiltration Membranes in Deacidifying Vegetable Oil. *JAOCS*, Vol. 76, no. 1 (1999).
53. Patent US: 2.572.467. Concentration and recovery of carotenoid pigments from palm oil.
54. Jamila M. Al-Saqer et al. Developing functional foods using red palm olein. IV. Tocopherols and tocotrienols. *Food Chemistry* 85 (2004) 579–583.
55. Ming Chih Chiu, Cesar de Moraes Coutinho, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves Carotenoids concentration of palm oil using membrane technology. *Desalination* 245 (2009) 783–786.
56. Cenipalma, Fedepalma y Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Agenda prospectiva de investigación y desarrollo tecnológico para la cadena productiva de palma de aceite en Colombia con énfasis en oleína roja. 2009.
57. Pascal Rippert, Claire Scimemi, Manuel Dubald, and Michel Matringe. *Plant Physiology*, 2004, 134, 92–100.
58. Rodríguez Amaya Delia. A guide to carotenoid analysis in foods, ILSI Press: Washington, D.C., 1999, p. 64.
59. NTC 262. Grasas y aceites comestibles vegetales y animales. Aceite de palma.