

Recuperación de aceite ocluido en gomas húmedas de desgomado acuoso de aceites de soja. Parte II

Autor: Liliana N. Ceci*, Diana T. Constenla y Guillermo H. Crapiste
E-mail: lceci@plapiqui.edu.ar

Trabajo original encuadrado dentro del Programa de Investigación y Desarrollo de la Asociación Argentina de Grasas y Aceites y financiado con fondos genuinos de nuestra asociación.

* Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) UNS-CONICET. 8000-Bahía Blanca Argentina.
Tel.: 54-291-4861700. Fax: 54-291-4861600

Resumen

En este trabajo se estudiaron tres métodos para recuperar aceite ocluido y obtener lecitina a partir de gomas húmedas obtenidas mediante desgomado acuoso de aceites de soja, extraídos a través de extracción por solvente. Los métodos utilizados fueron: extracción directa del aceite con acetona fría (Método I) y extracción del aceite después de eliminar el agua por secado bajo vacío (Método II) y por partición con hexano / etanol (Método III). Los rendimientos de aceite recuperado más altos (hasta 58,8 % del aceite ocluido) se obtuvieron eliminando el agua antes de extraer el aceite (Métodos II y III). No se observaron diferencias significativas entre los métodos de recuperación, en lo que respecta a los rendimientos de lecitina (72,0 - 80,7 % de goma seca).

Los aceites recuperados tenían índices de calidad compatibles con su inserción en el proceso productivo (acidez = 1,67-2,17 % como ácido oleico, valor TOTOX \leq 8,82, insaponificable = 9,0 - 12,1 g / kg, fósforo = 87-330 mg / kg). El análisis de compuestos polares en los aceites recuperados reveló que el daño hidrolítico es más significativo que el térmico. Los aceites recuperados tenían altos porcentajes relativos de fosfatidil colina (62 - 77 %), que siendo el fosfolípido más fácilmente hidratable, podría ser reducido en un paso de desgomado acuoso durante el proceso de refinación.

Abstract

Three methods to recovery occluded oil and obtain lecithin from wet gums obtained by water degumming of soybean oil were assayed: direct extraction of oil with cold acetone (Method I), extraction after water elimination under vacuum drying (Method II) and by solvent partition with hexane/ethanol (Method III). Higher oil yields (up to 58.8 % of occluded oil) were obtained when water was eliminated before extraction (Methods II and III). No significant differences were observed in lecithin yields between three methods (72.0-80.7 % of dried gums).

Recovered oils had quality indexes compatible with their insertion in the productive process (acidity=1.67 - 2.17 % as oleic acid, TOTOX values \leq 8.82, unsaponifiable matter=9.0 - 12.1 g/kg, phosphorous=87-330 mg/kg). Polar compounds analyses in recovered oils revealed that hydrolytic damage is more important than thermal damage. The recovered oils had high phosphatidyl choline relative percentage (62 - 77 %), and it could be reduced easily by water degumming during refining process, because it is the most hydratable component.

Palabras clave:

Aceite de soja, aceite ocluido, lecitina de soja, gomas; fosfolípidos

Keywords:

Soybean oil, Occluded oil, Soybean lecithin, Gums, Phospholipids

• Introducción

La República Argentina es el tercer productor mundial de soja, encontrándose ubicada detrás de Estados Unidos y Brasil, con un área sembrada en la campaña 2005 / 2006

de 15.364.600 ha. En el mismo período se registró una molienda de 32.731.600 ton y una producción de aceite de soja crudo de 6.161.200 ton (CIARA, 2007).

En el proceso de desgomado acuoso se

generaron aproximadamente 185.000 ton de gomas húmedas que contienen aproximadamente 40.000 ton de aceite ocluido y 50.000 ton de lecitinas. Además, se espera que en un corto plazo, la capacidad instalada para procesar soja, se incrementa desde

132.000 ton / día hasta 160.000 ton / día, con la contribución de soja que se está importando desde Paraguay (927.630 ton durante el primer trimestre de 2007). Estos datos revelan que se incrementará sustancialmente el volumen de gomas generadas. Las gomas húmedas son una mezcla compleja que comprende fosfolípidos o lecitina, aceite y otros constituyentes menores tales como: fitoglicolípidos, fitoesteroles, tocoferoles y ácidos grasos. Estas gomas se caracterizan además por su elevado contenido acuoso. En nuestro país, las gomas no procesadas son generalmente agregadas a las harinas extractadas y pellets, con el objeto de incrementar su valor nutritivo para la alimentación de ganado.

Sin embargo y en virtud al bajo contenido proteico que posee la soja producida en Argentina, dicho agregado eleva el contenido de materia grasa residual, reduciendo en consecuencia el tenor proteico, lo cual condiciona la comercialización de las mismas. De allí surge la necesidad de procesarlas y venderlas como tales, obteniéndose un mayor retorno desde el punto de vista económico.

Cabe resaltar que en Argentina, sólo algunos cientos de toneladas de lecitina cruda y purificada son producidas mensualmente a partir de las gomas húmedas.

A pesar de la amplia información disponible en bibliografía para obtener y purificar fosfolípidos a partir de las gomas, que son utilizados como emulsificantes en alimentos y

en productos farmacéuticos y cosméticos, no se dispone de métodos tendientes a recuperar el aceite ocluido en las gomas húmedas y evaluar sus índices de calidad y su posible inserción en el proceso productivo o bien su comercialización de manera dirigida. La recuperación del aceite ocluido se encuentra también avalada por el incremento en el precio internacional que han sufrido últimamente estos aceites.

En un trabajo previo, se estudió la recuperación de aceite ocluido en gomas húmedas provenientes del desgomado acuoso de aceites de soja, mediante extracción directa con acetona fría, logrando rendimientos de aceite entre 8,6 y 12,9 %, expresado sobre la base de goma húmeda (Martín y Col., 2005).

El aceite obtenido demostró índices de calidad y estabilidad aceptables para su reincorporación al proceso productivo. El elevado contenido de agua de las gomas dificulta su conservación, afecta la calidad del aceite al favorecer el deterioro hidrolítico e interfiere en el proceso de recuperación del aceite, disminuyendo los rendimientos y dificultando su separación.

El objetivo del presente estudio fue la recuperación de aceite ocluido en gomas de desgomado acuoso de aceites de soja, utilizando métodos de extracción directa con acetona fría y eliminación del agua por secado bajo vacío y por partición con etanol / hexano antes de la extracción del aceite. Asimismo, se evaluaron los rendimientos de

recuperación de aceite y obtención de lecitinas en cada uno de los métodos propuestos y algunos índices de calidad y estabilidad de los aceites recuperados.

• Materiales y Métodos

Material

Se utilizaron cinco muestras de gomas húmedas, obtenidas en el proceso de desgomado acuoso de aceite de soja extraído por solvente. Cabe señalar que las mismas fueron provistas por dos plantas industriales en el período Abril - Setiembre de 2004. Las muestras fueron fraccionadas y almacenadas hasta su procesamiento a - 20 °C para prevenir deterioro.

Para el análisis de fosfolípidos se usaron los siguientes compuestos como estándares externos (Sigma Missouri, USA) con grados de pureza mayores que 98 %: I- α -fosfatidil etanolamina (PE), I- α -fosfatidil inositol (PI) y I- α -fosfatidil colina (PC) de lecitina de soja y sal sódica del ácido I- α -fosfatídico (PA) de lecitina de yema de huevo. Para la determinación de compuestos polares se usó 1-monopalmitoil-rac-glicerol (monopalmitina, 99 % de pureza) como estándar interno (Sigma Missouri, USA).

Para los análisis de fosfolípidos y compuestos polares se utilizaron cartuchos Bakerbond SPE Diol (0,5 g) y SPE Silica gel (1 g) respectivamente (J. T. Baker, Phillipsburg, USA). n - Hexano, 2 - propanol y tetrahidro-



furano (THF) grado HPLC fueron provistos por J. T. Baker, Phillipsburg, USA. El tetrahidrofurano fue redistilado y estabilizado antes de su uso. Todos los otros reactivos usados fueron de grado analítico.

Recuperación de aceite y obtención de lecitinas

Método I: Extracción directa

Se realizó una primera extracción de la goma húmeda con acetona fría (0 °C) usando una relación goma / solvente 1:1,5 (p/v) y agitando continuamente durante 30 min. Se dejó en reposo durante 15 minutos y luego se separó el extracto por filtración. El residuo se trató dos veces más con acetona fría (1:1, p/v) en las mismas condiciones. El aceite se recuperó a partir de los extractos combinados, por eliminación del solvente en un evaporador rotatorio a 40 °C bajo vacío y luego centrifugación (1.500 x g, 5 min) para separar aceite y fase acuosa. La fase que contenía el aceite se secó bajo corriente de nitrógeno para eliminar el solvente residual. Para obtener la lecitina, el residuo de extracción se secó en una estufa de vacío (presión absoluta = 125 mmHg) a temperatura ambiente. Los rendimientos de aceite y lecitina se estimaron gravimétricamente.

Método II: Secado bajo vacío y extracción

La goma húmeda se secó completamente bajo vacío (presión absoluta = 70 mmHg) en un evaporador rotatorio a 60 °C, registrando el peso periódicamente para calcular el porcentaje de agua eliminada.

El aceite y la lecitina se obtuvieron en la forma indicada para el Método I (2.2.1.), eliminando el paso de centrifugación, porque el agua no estaba presente en el medio de extracción.

Método III: Eliminación del agua por partición con solventes y extracción

La goma húmeda se disolvió en hexano (1:1, p/p) a 50 °C con agitación magnética y luego se agregó etanol absoluto gota a gota, hasta la observación de un cambio brusco de color y la separación de dos fases, que fueron recuperadas en una ampolla de decantación. La fase hexano (Fase A) conte-

nía fosfolípidos, aceite, pigmentos y otros componentes menores y la fase alcohol / agua (Fase B) contenía fosfolípidos y otros componentes hidrosolubles.

El solvente de la Fase A se evaporó a 40 °C bajo vacío en un evaporador rotatorio y el residuo se trató como en el Método I, sin centrifugación, para recuperar el aceite y obtener la lecitina (lecitina Fase A). El solvente de la Fase B se evaporó a 50 °C bajo vacío y el residuo se secó completamente en estufa de vacío a temperatura ambiente. Los rendimientos fueron estimados a partir de los pesos de ambas fracciones de lecitina y del aceite recuperado.

Análisis de las gomas húmedas

El contenido de humedad en las gomas húmedas se determinó por destilación con un solvente inmiscible (tolueno) según el método oficial AOCS Ja 2^a - 46. La materia insoluble en acetona se evaluó por el método oficial AOCS Ja 4-46. La fracción insoluble en acetona incluye básicamente los fosfátidos, no considerando tierra, harina y otros materiales insolubles en éter de petróleo. El método oficial AOCS Ja 3 - 87 se utilizó para determinar material insoluble en hexano. El porcentaje de aceite ocluido fue estimado por diferencia [100 - humedad (%) - insoluble en acetona (%) - insoluble en hexano (%)].

Análisis de los aceites recuperados

La acidez, expresada como porcentaje de ácido oleico, se midió por titulación con solución alcohólica valorada de hidróxido de potasio y fenoltaleína como indicador (método estándar IUPAC 2.201). El índice de peróxidos se determinó por el método ácido acético / cloroformo (método oficial AOCS Cd 8 - 53). El valor de p - anisidina y el porcentaje de materia insaponificable se determinaron por los métodos oficiales AOCS Cd 18 - 90 y AOCS Ca 6^a - 40, respectivamente.

El contenido de fósforo se determinó espectrofotométricamente como un complejo azul de ácido fosfomolibdico, en las cenizas

obtenidas a partir del aceite y óxido de zinc (método oficial AOCS Ca 12 - 55).

Los fosfolípidos en los aceites fueron enriquecidos y separados por partición en columnas con fase SPE-diol mediante un procedimiento descrito previamente (Carelli y Col., 1997). Este procedimiento incluye: (i) acondicionamiento del soporte con 2 mL de metanol, 2 mL de cloroformo y 2 mL de hexano, sucesivamente; (ii) introducción de 200 µL de una solución cloroformo / aceite conteniendo 50 mg de aceite; (iii) elución de los triglicéridos con 2,5 mL de cloroformo y (iv) recuperación de los fosfolípidos eluyendo con 7 mL de una solución de hidróxido de amonio (25 %) / metanol (0,5 % v/v).

Los fosfolípidos fueron colectados en un vial cónico, evaporados a sequedad bajo corriente de nitrógeno y retomados con 100 µL de fase móvil. Los fosfolípidos se determinaron por HPLC (método oficial AOCS Ja 7b-91) usando un detector fotodiodo en 206 nm y n-hexano/2-propanol / buffer acetato pH = 4,2 (8:8:1 v/v/v) como fase móvil, empleando una columna LiChrosorb Si-60 (250 x 4 mm, tamaño de partícula = 5 µm) y un sistema de adquisición de datos Empower 2.

Los compuestos polares se analizaron por HPSEC, utilizando monopalmitina como estándar interno, después de separar los compuestos no polares en columnas de extracción con fase silicagel (Dobarganes y Col., 2000). En primer lugar, las columnas fueron preacondicionadas con 10 mL de éter de petróleo 40-60 °C/dietil éter (90:10 v/v). Luego se inyectó en el lecho una alícuota de 2 mL de solución de éter de petróleo conteniendo 50 mg de aceite y 1 mg de estándar interno (solución de muestra). El estándar interno se disolvió en diisopropil éter (5 mg/mL) antes de agregarlo a la solución de muestra. La fracción no polar (triglicéridos) se eluyó con 15 mL de éter de petróleo / dietil éter (90:10 v/v).

Finalmente, se colectó la fracción polar en un vial cónico, usando 10 mL de dietil éter, se evaporó a sequedad bajo corriente de nitrógeno y se diluyó con la fase móvil (THF). Para el análisis cromatográfico se

emplearon dos columnas Plgel conectadas en serie (300 x 7,5 mm; tamaño de partícula 0 5 µm; tamaños de poro 500 y 100 Å), un detector de índice de refracción y un sistema de adquisición de datos Millennium 2010.

Análisis estadístico y diseño experimental

Las experiencias de recuperación de aceite ocluido y obtención de lecitinas se llevaron a cabo por triplicado. Los resultados se expresan como valor promedio ± desvío estándar. El test t de Student se usó para la comparación de medias con un nivel de significación de 5 %.

Resultados

Composición de las gomas

Las gomas utilizadas en estas experiencias mostraron un alto contenido de agua, en promedio aproximadamente 50 %, lo que indica una alta sensibilidad al deterioro hidrolítico (Ver Tabla 1). Sosada (1996) encontró que no se producían cambios en la composición general y en los valores ácidos, de peróxidos y de lodo en gomas húmedas de colza, cuando eran almacenadas a -20 °C durante 24 meses.

Por ello, las gomas usadas en las experiencias aquí descritas, se congelaron a -20 °C hasta su procesamiento, para minimizar el posible deterioro hidrolítico.

El contenido promedio de fosfolípidos en las gomas húmedas fue casi 30 % y el porcentaje de aceite ocluido fue estimado en aproximadamente 25 % (Ver Tabla 1), mostrando un bajo porcentaje de impurezas insolubles en hexano (0,4 %) incluyendo tierra, residuos de harina y otros materiales insolubles. La composición de las gomas húmedas es

Composición	g/100 g
Humedad	46,2 ± 4,8
Insoluble en acetona	29,3 ± 6,2
Insoluble en hexano	0,4 ± 0,1
Aceite ocluido	24,2 ± 1,5

bastante variable, por razones genéticas (cultivar de planta) y de calidad de la semilla (grado de madurez, daños causados durante la cosecha y condiciones de manipulación y almacenaje). También influyen las variables de procesamiento del aceite antes y durante el desgomado (Cherry y Kramer, 1989).

Rendimientos de recuperación de aceites y obtención de lecitinas

Los rendimientos de aceites recuperados por los Métodos II y III fueron significativamente más altos, 55,6 % y 58,8 % del aceite ocluido, respectivamente (Ver Tabla 2). En ambos métodos, el agua fue eliminada antes de la extracción con acetona. En el caso del Método II se eliminó totalmente el agua de la goma y en el Método III, aproximadamente el 85 % de la misma. El método de extracción directa del aceite con acetona mostró más bajos rendimientos de aceite recuperado y además fue necesaria una centrifugación para separar el aceite de la fase acuosa.

Los rendimientos de lecitina obtenida (72,0-80,7 % de goma seca) no fueron significativamente diferentes en los tres métodos (Ver Tabla 2). Utilizándose el Método III, pueden obtenerse dos fracciones de lecitina, siendo la lecitina de fase hexano (lecitina fase A) la más abundante. Estas fracciones de lecitinas deberían ser estudiadas en cuanto a su

composición y a su comportamiento emulsificante y reológico.

Índices de calidad de los aceites recuperados

La Tabla 3 muestra algunos índices de calidad para los aceites recuperados por los tres métodos estudiados. Los AGL variaron en promedio entre 1,67 y 2,17 % como ácido oleico y no se observaron diferencias significativas entre los métodos de recuperación usados. Los aceites de soja crudos pueden tener valores ácidos de hasta 4,0 mg KOH/g o hasta 2,0 % expresado como ácido oleico, los cuales pueden reducirse fácilmente en el proceso de refinado (USDA, 2004). El Codex Alimentarius Internacional establece un nivel máximo de 0,6 mg KOH/g (o 0,3 % como ácido oleico) para aceites refinados (Codex Alimentarius, 2005).

El índice de peróxidos como medida de productos de oxidación primarios, fue menor que 3,24 mEq/kg en promedio y el valor de p-anisidina, como medida de productos secundarios de oxidación fue menor que 4,03 en promedio (Ver Tabla 3), sin observarse diferencias significativas entre los métodos para recuperar el aceite ocluido. El valor de oxidación total (valor TOTOX) a menudo usado en la industria, fue menor que 8,82.

Los valores TOTOX combinan la historia de

Método	Rendimiento aceite recuperado		Rendimiento lecitina obtenida	
	% Goma húmeda	% Aceite ocluido	% Goma húmeda	% Goma seca
I	10,4 ± 1,8	42,9 ± 7,1 ^a	41,6 ± 8,2	76,7 ± 9,0 ^a
II	13,5 ± 2,6	55,6 ± 9,6 ^b	43,7 ± 8,6	80,7 ± 9,3 ^a
III	14,2 ± 1,4	58,8 ± 6,0 ^b	Total: 39,1 ± 8,7	Total: 72,0 ± 9,9 ^a
			Fase A: 33,1 ± 7,6	Fase A: 61,0 ± 8,9
			Fase B: 6,0 ± 1,2	Fase B: 11,0 ± 1,3

El valor promedio seguido por una misma letra en una misma columna indica diferencias no significativas (α = 0,05)

Índice de calidad	Método I	Método II	Método III
Acidez (g ácido oleico/100 g)	1,69 ± 0,65 ^a	2,17 ± 0,73 ^a	1,67 ± 0,28 ^a
Índice de peróxidos (mEq/kg)	1,62 ± 0,49 ^a	1,02 ± 0,72 ^a	3,24 ± 1,98 ^a
Valor de p-anisidina	1,86 ± 1,50 ^a	4,03 ± 2,19 ^a	2,34 ± 0,76 ^a
Materia insaponificable (g/kg)	9,0 ± 1,1 ^a	12,1 ± 2,0 ^b	11,5 ± 2,1 ^{a, b}
Valor TOTOX ¹	5,09 ± 1,86 ^a	5,77 ± 2,42 ^a	8,82 ± 3,91 ^a

¹ TOTOX (Valor de Oxidación Total = 2 x índice de peróxidos + valor de p-anisidina).
El valor promedio seguido por una misma letra en una misma fila indica diferencias no significativas (α = 0,05).

oxidación del aceite, mediante el valor de p-anisidina y el estado actual del proceso oxidativo, a través del índice de peróxidos. En aceites crudos durante el almacenaje, se aceptan índices de peróxidos menores que 4 y valores de p-anisidina menores que 2 (Gupta, 2003). En aceites crudos, valores TOTOX menores que 10, corresponden a aceites de buena calidad. Durante el refinado de los aceites, en la etapa de blanqueo se pueden reducir los productos de oxidación.

El Codex Alimentarius fija un valor máximo igual a 15 mg/kg para la materia insaponificable, en aceites de soja crudos (Codex Alimentarius, 2005). Todos los aceites recuperados a partir de las gomas húmedas se ajustaron a esta normativa para su caracterización (Ver Tabla 3).

Compuestos polares en los aceites recuperados

No se observaron diferencias significativas en lo que respecta a los contenidos de compuestos polares totales e individuales de los aceites recuperados por los distintos métodos (Ver Tabla 4). Polímeros, dímeros y óxidos de triglicéridos (PTG, DTG y OTG) son usados como indicadores de degradación térmica (DT), mientras que diglicéridos (DG) y ácidos grasos libres (AGL) se usan como índices de degradación hidrolítica (DH). Todos los aceites recuperados evidenciaron un nivel de DH mayor que el de DT (DT/DH < 1). Estos resultados sugieren que, el almacenaje en condiciones controladas de las gomas húmedas antes del procesamiento y el

control de las condiciones de procesamiento para minimizar el deterioro hidrolítico, resulta crucial para recuperar aceites de buena calidad.

El contenido total de compuestos polares en los aceites recuperados a partir de las gomas húmedas varió entre 4,87 y 5,61 % (Ver Tabla 4). Estos valores son sólo un poco más elevados que los informados por Bredvan y Col. (2000) en aceites de girasol crudos obtenidos por prensado (4,34 y 4,05 %) y por extracción por solventes (4,53 y 3,89 %). Por otro lado, estos contenidos de compuestos polares, se reducen cuando se aplica un proceso de desgomado acuoso (Bredvan y Col., 2000).

Los aceites recuperados no presentaban cantidades significativas de PTG y DTG (Ver Tabla 4), un resultado esperado ya que la polimerización debida a degradación térmica ocurre a temperaturas más altas que las utilizadas en los métodos aquí propuestos para recuperar el aceite ocluido. Los cambios más significativos son los que ocurren en los OTG que son los indicadores de deterioro oxidativo.

Fósforo y fosfolípidos en los aceites recuperados

El contenido de fósforo en los aceites recuperados por el Método I fue en promedio 87 mg/kg (Ver Tabla 5), ajustándose al valor propuesto internacionalmente para aceites de soja desgomados (< 200 mg/kg) (NOPA, 2007).

Los aceites obtenidos por los métodos II y III

tenían contenidos de fósforo más altos que los obtenidos por extracción directa (Ver Tabla 5). Sin embargo, el contenido de fósforo de estos aceites, se pueden corregir sin inconvenientes en el proceso de refinado. Los aceites de soja crudos, pueden contener hasta 1100 mg de fósforo por kg, dependiendo de los métodos de preparación y extracción empleados, acotando que el uso de los expanders en la preparación de soja induce a lograr un mayor contenido de fósforo en los crudos obtenidos después de la extracción con hexano, mientras tanto los valores de fósforo en aceites refinados son de 10 - 15 mg/kg (Lence y Agarwal, 2003), mientras que en la actualidad en los aceites completamente refinados y envasados es posible encontrar contenidos de fósforo de entre 1 y 3 mg/kg.

En general, el contenido equivalente de fosfátidos en un aceite, se estima multiplicando el porcentaje de fósforo por un factor de 30 (Chapman, 1980), otros autores utilizan para soja el factor 31,7. Sin embargo, en aceites crudos estos factores sobreestiman los contenidos de fosfolípidos, por lo que otros autores han propuesto factores más bajos (Carelli y Col., 2002). Los aceites crudos contienen fósforo de otro origen, tales como restos de tierra, residuos de harina, incluyendo fósforo inorgánico que también es determinado por el método espectrofotométrico.

La Tabla 5 muestra la composición de relativa de los cuatro fosfolípidos mayores en aceites de soja. El método cromatográfico no determina algunos componentes

Tabla 4 - Compuestos polares (g/100 g) en los aceites recuperados

Compuesto	Método I	Método II	Método III
TG	0,06 ± 0,01 ^a	0,05 ± 0,03 ^a	0,06 ± 0,01 ^a
DTG	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	0,00 ± 0,00 ^a
OTG	2,25 ± 0,36 ^a	2,12 ± 0,59 ^a	1,72 ± 0,21 ^a
DG	0,84 ± 0,38 ^a	0,68 ± 0,15 ^a	0,61 ± 0,13 ^a
AGL	2,46 ± 0,93 ^a	2,66 ± 0,79 ^a	2,49 ± 0,93 ^a
Totales	5,61 ± 1,37 ^a	5,51 ± 1,07 ^a	4,87 ± 1,07 ^a
DT	2,31 ± 0,37 ^a	2,17 ± 0,61 ^a	1,77 ± 0,24 ^a
DH	3,33 ± 1,30 ^a	3,33 ± 0,94 ^a	3,10 ± 1,04 ^a
DT/DH	0,78 ± 0,24 ^a	0,69 ± 0,24 ^a	0,62 ± 0,16 ^a

PTG: Polímeros de triglicéridos, DTG: Dímeros de triglicéridos, OTG: Óxidos de triglicéridos, DG: Diglicéridos, AGL: Ácidos grasos libres, DT: Degradación térmica = PTG + DTG + OTG, DH: Degradación hidrolítica = DG + AGL.

El valor promedio seguido por una misma letra en una misma fila indica diferencias no significativas (α = 0,05)

Tabla 5 - Contenidos de fósforo y composición de fosfolípidos en los aceites recuperados

Fosfolípido (% relativo)	Método I	Método II	Método III
PE	17 ± 5 ^a	11 ± 6 ^a	12 ± 5 ^a
PA	7 ± 5 ^{a, b}	10 ± 4 ^a	5 ± 3 ^b
PI	14 ± 4 ^a	8 ± 2 ^b	6 ± 6 ^b
PC	62 ± 11 ^a	71 ± 10 ^a	77 ± 12 ^a
Totales (g/100 g)	0,156 ± 0,064 ^a	0,956 ± 0,343 ^b	0,510 ± 0,416 ^{a, b}
Fósforo (mg/kg)	87 ± 34 ^a	330 ± 76 ^b	244 ± 73 ^b

El valor promedio seguido por una misma letra en una misma fila indica diferencias no significativas (α = 0,05)

menores, tales como lisofosfolípidos. Los aceites recuperados por el Método I, además de un menor contenido de fósforo, tenían un contenido promedio de fosfolípidos más bajo que los obtenidos por los métodos II y III.

Estos resultados sugieren que durante el proceso de extracción directa (Método I), la acetona arrastra agua y fosfolípidos hidratable, que son retenidos en la fase acuosa luego del paso de centrifugación para recuperar el aceite. Los aceites de soja crudos tienen 1,5 - 3,0 % de fosfolípidos, siendo reducido este porcentaje a 0,3 - 0,8 % cuando estos aceites son desgomados y 0,003 - 0,045 % cuando son refinados (Buchold, 1992; Debruyne, 2004). Es destacable que todos los aceites recuperados tenían contenidos de fosfolípidos totales prácticamente en el rango aceptable para productos desgomados. Una gran dispersión entre muestras fue observada en los contenidos de fosfolípidos totales, demostrando la fuerte influencia ejercida por la composición de la goma húmeda, sobre los contenidos de fosfatidos de los aceites recuperados.

Los aceites recuperados tenían altos porcentajes relativos de PC (62 - 77 %) y bajos porcentajes de PE y PI, cuando se comparan con datos provistos en bibliografía para aceites de soja crudos. Mounts y Col. (1996) informaron los siguientes valores relativos en aceites de soja crudos, obtenidos a partir de variedades de soja estándar y modificadas genéticamente: PE = 20,7-35,8 % - PI = 18,2-27,9 % - PA = 2,1-35,0 % y PC = 25,4-49,7 %. Dado que PC es el fosfolípido más fácilmente hidratable, no habría inconveniente en reducirlo por desgomado acuoso durante el proceso de refinado de los aceites recuperados.

Los aceites recuperados por extracción directa, tenían un mayor porcentaje relativo de PI no hidratable que los obtenidos por los métodos II y III. Evidentemente, los fosfolípidos hidratables son arrastrados en la fase acuosa, mientras que los no hidratables como PI, son retenidos más fácilmente en el aceite, cuando éste es recu-

perado por el método I.

• Conclusiones

Los métodos de recuperación de aceite ocluido en gomas de desgomado acuoso de aceites de soja con eliminación del agua antes de extraer el aceite, permiten recuperar más del 50 % del aceite ocluido. Los aceites recuperados mostraron índices de calidad y estabilidad compatibles con su reincorporación al proceso productivo. Las lecitinas obtenidas por estos métodos, deberían ser estudiadas en cuanto a su composición de fosfolípidos y calidad, en vistas a su utilización como emulsificantes aceite/agua.

• Agradecimientos

Los autores agradecen a la Asociación Argentina de Grasas y Aceites (ASAGA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Sur (UNS) por sus aportes financieros. Se agradece también a la empresa Oleaginosa Moreno Hnos. S. A. (OMHSA) por la provisión de las muestras de gomas de soja.

• Referencias

01. Cámara de la Industria Aceitera de la República Argentina, CIARA (2007). <http://www.ciaracec.com.ar>
02. Martín F., Ceci L., Constenla D. & Crapiste G. (2005). Recuperación de Aceite Ocluido Durante el Proceso de Desgomado en Extracción. Etapa Preliminar. *Aceites & Grasas* (59), 310-315.
03. Carelli A. A., Brevedan M. I. V. & Crapiste G. H. (1997). Quantitative Determination of Phospholipids in Sunflower Oil. *JAOCS* 74(5), 511-514.
04. Dobarganes M. C., Velasco J., & Diefenbacher A. (2000). Determination of Polar Compounds, - Polymerized and Oxidized Triacylglycerols, and Diacylglycerols in Oils and Fats. *Pure Appl. Chem.* 72(8), 1563-1575.
05. Sosada M. (1996). Studies on Stability

- of Rapeseed Wet Gum as a Source of Pharmaceutical Lecithin. *JAOCS*, 73(3), 367-370.
06. Cherry J. P. & Kramer W. H. Plant Sources of Lecithin. En: *Lecithins. Sources, Manufacture & Uses*, Editor B. F. Szuhaj, AOCS, Champaign, Illinois, 1989, pp 16-31.
07. USDA Foreign Agricultural Service (2004). GB1535-2003 Soybean Oil Standard - G/TBT/N/CHN/25, Gain Report Number: CH4022.
08. Codex Alimentarius (2005). Codex Standard for Named Vegetable Oils, CODEX-STAN 210, 13 pp.
09. Gupta M. K. (2003). Fundamental Quality Control in Vegetable Oil Refining. *Oil Mill Gazetteer* 108, 6-9.
10. Brevedan M. I. V., Carelli A. A. & Crapiste G. H. (2000). Changes in Composition and Quality of Sunflower Oils during Extraction and Degumming. *Grasas y Aceites* 51(6), 417-423.
11. National Oilseed Processors Association, NOPA (2007). Trading Rules for the Purchase and Sale of Soybean Oil, Washington DC, USA.
12. Lence S. H. & Agarwal S. (2003). Assessing the Feasibility of Processing and Marketing Niche Soy Oil. Midwest Agribusiness Trade Research and Information Center (MATRIC) Research Paper 03-MRP 6, 54 pp.
13. Chapman G. W. (1980). A Conversion Factor to Determine Phospholipid Content in Soybean and Sunflower Crude Oils. *JAOCS* 57(9), 299-302.
14. Carelli A. A., Ceci L. N. & Crapiste G. H. (2002). Phosphorous-to-Phospholipid Conversion Factors for Crude and Degummed Sunflower Oils. *JAOCS* 79 (12), 1177-1180.
15. Buchold H. (1992). Enzymax. The Enzyme-catalyzed Degumming Process of Vegetable Oils. 48. DGF (German Finance Association) - Jahrestagung, Essen, Germany.
16. Debruyne I. (2004). Soybean Oil Processing: Quality Criteria and Flavor Reversion. *Oil Mill Gazetteer* 110, 10-11.
17. Mounts T. L., Abidi S. L. & Rennick K. A. (1996). Effect of Genetic Modification on the Content and Composition of Bioactive Constituents in Soybean Oil. *JAOCS* 73(5), 581-586.