

Trabajo Fin de Máster:

Grasas modificadas en la industria alimentaria

Modified fats in the food industry

Guillermo Sosa Siverio



**Tutoras: Dra. Beatriz Rodríguez Galdón
Dra. Elena María Rodríguez Rodríguez
Área de conocimiento: Nutrición y Bromatología
Departamento: Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica
Curso 2021-2022 (Convocatoria de junio)**

ÍNDICE

RESUMEN	4
ABSTRACT	4
Introducción.....	5
Objetivos	6
Métodología.....	6
1. Hidrogenación.....	7
1.1. Hidrogenación: perspectiva actual.....	8
1.2. Aplicaciones de la hidrogenación	10
2. Fraccionamiento.....	12
2.1. Tipos de fraccionamiento	13
2.2. Aplicaciones del fraccionamiento.....	15
3. Interesterificación	17
3.1. Interesterificación química.....	18
3.2. Interesterificación enzimática	18
3.2.1. Inmovilización de lipasas en la interesterificación enzimática	19
3.3. Aplicaciones de la interesterificación	20
4. Otros métodos de modificación de lípidos	22
4.1. Aplicaciones de los procesos no convencionales de modificación de lípidos	24
Conclusiones.....	27
Bibliografía.....	28

RESUMEN

Las grasas de origen vegetal y animal, en su estado natural, ofrecen una serie de usos limitados para la industria alimentaria. La modificación de las estructuras de triacilglicerol de las grasas permite mejorar sus características tecnológicas y aumentar el número de aplicaciones y productos que hacen uso de estas, mediante procesos convencionales (hidrogenación, fraccionamiento e interesterificación química) y no convencionales (interesterificación enzimática, modificación genética, oleogelificación, uso de sustitutos de grasas no lipídicos, etc.) de modificación de lípidos. La comprensión de las reacciones y condiciones que se dan en cada proceso son claves para la optimización de los productos obtenidos. El fraccionamiento en seco y la interesterificación enzimática son técnicas que han sido especialmente investigadas y aplicadas industrialmente en años recientes, debido a las numerosas ventajas que ofrecen. Sin embargo, ninguna de las técnicas estudiadas está exenta de problemas y limitaciones.

Palabras clave: grasas modificadas; hidrogenación; ácidos grasos trans; fraccionamiento; interesterificación.

ABSTRACT

Fats of vegetable and animal origin, in their native state, offer several limited uses for the food industry. Modification of fats' triacylglycerol structures allows to improve their technological characteristics and increase the number of applications and products that make use of them, by means of conventional (hydrogenation, fractionation and chemical interesterification) and non-conventional (enzymatic interesterification, genetic modification, oleogelification, use of non-lipid fat substitutes, etc.) lipid modification processes. Understanding the reactions (and their conditions) that occur in each process are key to the optimization of the products obtained. Dry fractionation and enzymatic interesterification are techniques that have been especially researched and applied industrially in recent years, due to the numerous advantages they offer. However, none of the techniques studied are free of problems and limitations.

Keywords: modification of fats; hydrogenation; trans fatty acids; fractionation; interesterification.

Introducción

Las grasas son un tipo de nutrientes de gran interés para la industria alimentaria y están presentes en muchísimos alimentos. Las grasas de origen animal y vegetal, en su estado natural, tienen unas determinadas propiedades físico-químicas, funcionales y nutricionales que les conceden una serie de aplicaciones limitadas (1,2).

Para mejorar las características tecnológicas de las grasas es fundamental modificar las estructuras de triacilglicerol. Las técnicas para modificar las grasas se pueden dividir en convencionales, que han sido las más usadas históricamente, como la hidrogenación, el fraccionamiento y la interesterificación química de las grasas, y no convencionales, como la interesterificación enzimática o la oleogelificación (3).

Estas técnicas permiten obtener grasas que varíen sus puntos de fusión, contenido de grasa sólida, comportamiento cristalino, propiedades térmicas o la estabilidad oxidativa de los productos grasos, entre otros parámetros, lo que incrementa notablemente el número de aplicaciones de estos productos en la industria alimentaria (4). Aunque nutricionalmente son de menor calidad, resultan preferibles en la industria alimentaria las grasas con mayor contenido de grasa sólida a temperatura ambiente, debido a su mejor estabilidad oxidativa y, por tanto, a su mayor vida útil, su facilidad para untar, sensación en la boca y tras la mordida y aumento del punto de fusión. La grasa ideal debería tener la composición química del aceite líquido (alta fracción de ácidos grasos mono y poliinsaturados), pero todas las propiedades funcionales de una grasa sólida (3).

Todas las técnicas mencionadas anteriormente no están exentas de problemas, especialmente las no convencionales. En el proceso de hidrogenación se forman ácidos grasos trans, que se traducen en efectos negativos para la salud por aumentar los niveles del llamado “colesterol malo” o LDL, además de reducir los niveles del “colesterol bueno” o HDL, con un consecuente aumento del riesgo de sufrir problemas cardiovasculares (3,5). Por su parte, el proceso de fraccionamiento presenta problemas asociados a los residuos de disolventes y detergentes, además de suponer un alto coste energético y material. Por último, en la interesterificación clásica (interesterificación química) se produce una redistribución de los ácidos grasos de forma totalmente aleatoria, lo que origina mezclas de triglicéridos de composición variable (3).

En los últimos años se está trabajando en la mejora de las técnicas de modificación de grasas existentes o/y la introducción de métodos o técnicas novedosas que permitan superar los diversos problemas existentes en este tipo de modificaciones, además de adaptarse a los requerimientos cada vez más exigentes de las instituciones y los consumidores en cuanto a cuestiones de seguridad, calidad y sostenibilidad.

Objetivos

El principal objetivo del presente trabajo es definir las diversas técnicas de modificación de grasas que se aplican o podrían aplicarse en la industria alimentaria. Se estudiarán especialmente las técnicas de hidrogenación, fraccionamiento, interesterificación, en cuanto a sus ventajas, limitaciones, impacto en la salud humana y aplicaciones comerciales.

Métodología

El presente trabajo es de tipo bibliográfico y la información con la que se ha elaborado ha sido obtenida mediante el portal de búsqueda de información de la Universidad de La Laguna, PuntoQ, a través del cual se pueden consultar bases de datos, revistas y libros electrónicos.

Los criterios de búsqueda de la información teórica en PuntoQ consistieron en buscar por relevancia cualquier tipo de publicación y en cualquier idioma, de los últimos 10 años, que presentara alguna combinación siguientes términos y palabras clave en diferentes partes del título o/y texto: “Título contiene: [*fat; fats; oil; modified fats; modification fat; structured lipids; structured lipids review; hydrogenation review; fractionation review; interesterification review; enzymatic interesterification review; designer lipids; designer lipids review*]”; “Cualquier campo contiene: [*fat; fats; oil; modified fats; modification fat; structured lipids; enzymatic interesterification; designer lipids*]”.

Los criterios de búsqueda de la información relativa a investigaciones para obtener lípidos estructurados en PuntoQ fueron los mismos que para la información teórica, pero alguno de los términos usados para las diferentes combinaciones de búsqueda en diferentes partes del título o/y texto fueron diferentes: “Título contiene: [*fat; fats; oil; hydrogenation; electrochemical hydrogenation; precious metal hydrogenation; Pd hydrogenation; Pt hydrogenation; supercritical hydrogenation; SC-CO₂ hydrogenation; fractionation; solvent fractionation; detergent fractionation; dry fractionation; interesterification; chemical interesterification; enzymatic interesterification; genetic; genetic-modified; oleogel; non-lipid; -biofuel; -biodiesel; -bio-oil*]”; “Cualquier campo contiene: [*fat; fats; oil*]”.

1. Hidrogenación

Entre finales del siglo XIX e inicios del siglo XX se produjo un cambio drástico en las materias primas grasas empleadas para la alimentación usadas hasta ese momento, debido al desarrollo de un proceso llamado hidrogenación parcial, que permitió convertir los aceites en grasas sólidas o semisólidas con una consistencia apropiada, que se usó para fabricar margarinas, mantecas y cremas (3), causando una verdadera revolución en la industria alimentaria.

En la hidrogenación, el aceite a alta temperatura (140 - 230 °C) se expone a gas hidrógeno en presencia de un catalizador metálico como el níquel. La reacción principal es la incorporación de átomos de hidrógeno a los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados que componen los triglicéridos, con el objetivo de formar ácidos grasos saturados (5). Los productos obtenidos tenían alta estabilidad oxidativa y adquirían consistencia sólida, lo que mejoraba sus características organolépticas, su vida media, aumentaba la temperatura de fusión de la materia grasa y le confería mayor textura y funcionalidad (3,5).

Durante la hidrogenación ocurren reacciones secundarias indeseables, como la isomerización de los dobles enlaces cis a la configuración trans (**Figura 1**), que es más estable (5), comportándose estos nuevos ácidos grasos como grasas saturadas. La hidrogenación convencional produce aceites con un 25 - 45% de ácidos grasos trans (6). Solo la carne y leche de animales rumiantes presentan ácidos grasos trans de forma natural; el resto de los animales y vegetales producen ácidos grasos cis (7). Investigaciones recientes han demostrado una conexión directa de las grasas trans y el mayor riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares, cáncer de mama y de colon, alteración del sistema nervioso y de la visión en infantes, diabetes, obesidad y alergias (8). En este sentido, la Comisión Europea ha establecido un límite de 2 g de ácidos grasos trans por cada 100 g de grasa en alimentos destinados al consumidor y al suministro a minoristas, a excepción de que no sean las grasas trans presentes de forma natural en las grasas de origen animal (9).

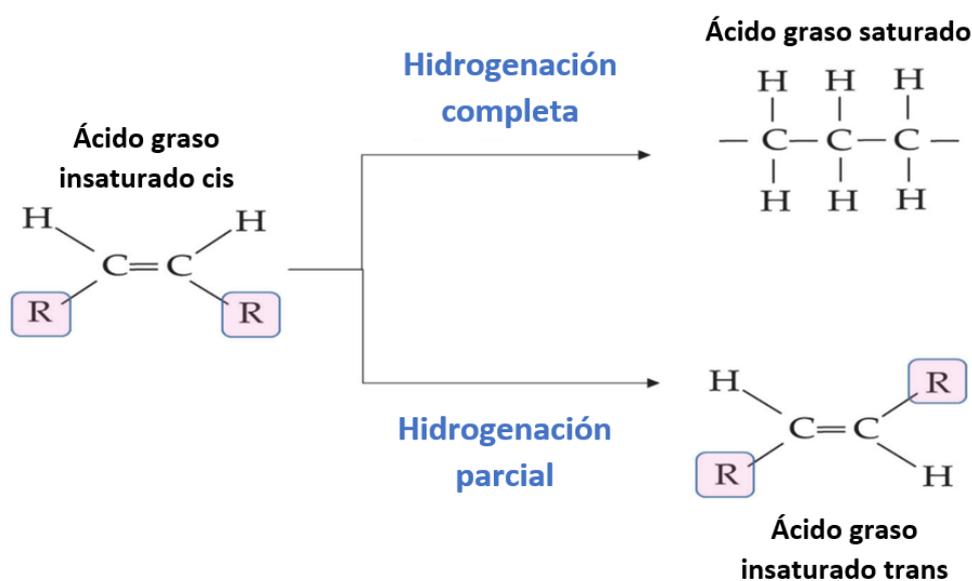
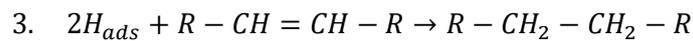
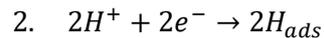
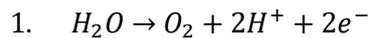


Figura 1. Esquema general de la hidrogenación parcial y completa de ácidos grasos insaturados cis. Adaptado de: (3).

1.1. Hidrogenación: perspectiva actual

Ha habido diversos intentos de mejora del proceso de hidrogenación a lo largo de los últimos años, centrados en la reducción de ácidos grasos trans formados y en la mejora de la eficiencia:

Hidrogenación electrolítica. Usando catalizadores, como níquel Raney o negro de platino (**Figura 2**) como cátodo, se puede llevar a cabo una hidrogenación electrocatalítica a baja temperatura (70 °C) y presión que origina aceites con bajo contenido de ácidos grasos trans, mediante las siguientes reacciones (6):



La concentración de hidrógeno adsorbido formado se puede controlar por la corriente aplicada.

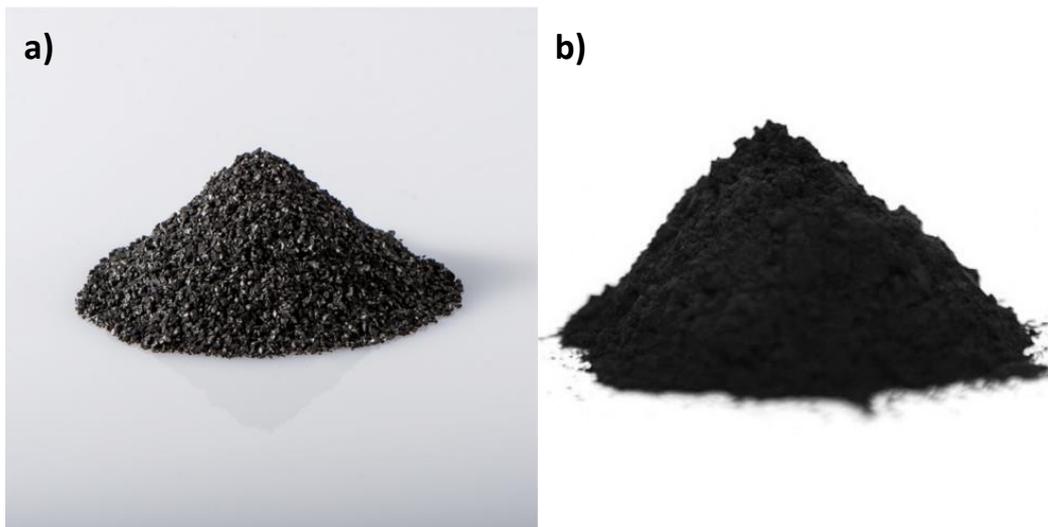


Figura 2. a) Níquel Raney y b) Negro de platino. Fuentes: (10,11).

Hidrogenación con metales preciosos. Se lleva a cabo principalmente con paladio (**Figura 3**) y platino. Estos metales difieren en selectividad, reactividad e isomerización trans durante la hidrogenación. Los aceites obtenidos por estos métodos pueden tener menos de 8% de ácidos grasos trans, la cantidad de catalizador usado es baja (sobre 50 ppm) y la temperatura de reacción varía entre 50 y 80 °C según el catalizador, pero requiere bastante más tiempo que la hidrogenación convencional y la capacidad de reutilización de los metales preciosos no es la requerida para que sea un método económicamente viable (6).

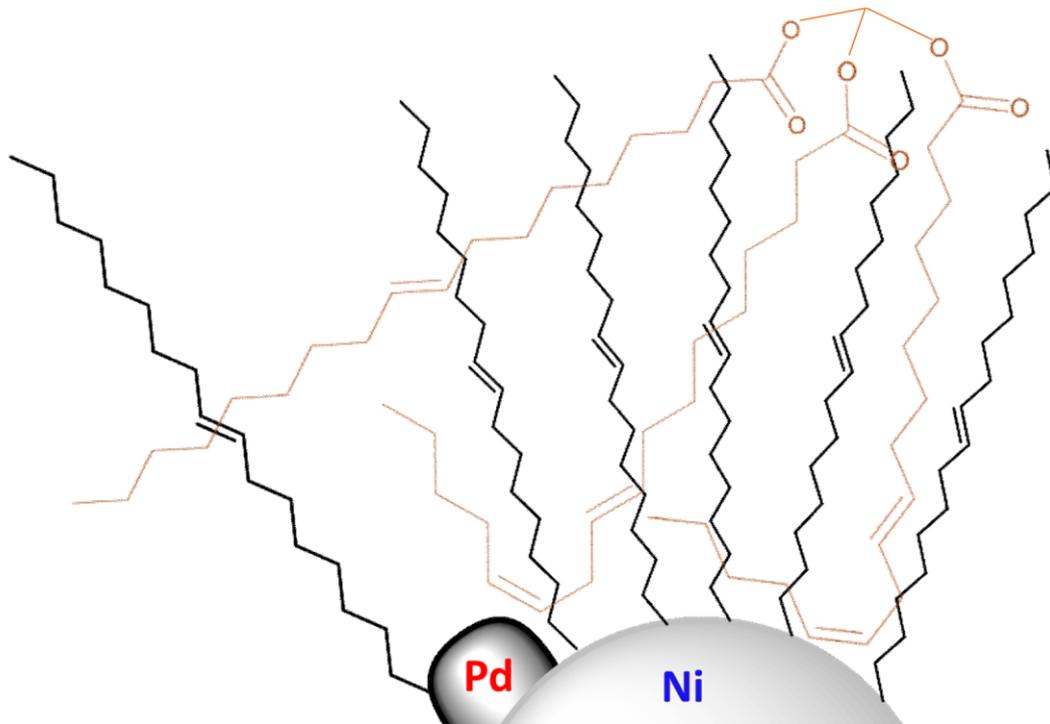


Figura 3. Esquema de una interacción triglicérido/ catalizador (Ni/Pd). Fuente: (12).

Hidrogenación en estado supercrítico. Uno de los factores más importantes en la hidrogenación es la transferencia de masa del hidrógeno gas al aceite líquido cerca de la superficie del catalizador. El estado de fluido supercrítico mejora la transferencia de masa gracias a proveer una fase homogénea adecuada que incrementa la velocidad de reacción y contribuye a formar menos ácidos grasos trans. En un principio se empleó propano en estado supercrítico (13), pero fue sustituido por otros compuestos debido a que formaba gran cantidad de n-alcenos (hidrocarburos alifáticos saturados) como productos secundarios (3). El CO₂ es la alternativa más extendida actualmente, ya que no es inflamable ni tóxico, es miscible con el H₂ y posee una baja temperatura y presión críticas, lo que permite llevar a cabo la hidrogenación en condiciones menos agresivas (3).

1.2. Aplicaciones de la hidrogenación

La investigación de los distintos métodos de hidrogenación de grasas se centra en desarrollar procesos que generen la menor cantidad de ácidos grasos trans posibles. En este sentido, se ha demostrado que es posible llevar a cabo la hidrogenación sin formación de grasas trans (12). A continuación, se expone en la **Tabla 1** una evaluación general de la hidrogenación de grasas.

Tabla 1. Hidrogenación: ventajas, limitaciones, impacto en la salud humana y aplicaciones comerciales. Adaptada de: (3).

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Hidrogenación	<ul style="list-style-type: none"> - aumenta el punto de fusión de la grasa - transforma el aceite líquido en grasa sólida - detiene la descomposición o el enranciamiento de las grasas insaturadas 	<ul style="list-style-type: none"> - baja selectividad del catalizador - desactivación del catalizador durante el almacenamiento - limitaciones en la transferencia de masa 	<ul style="list-style-type: none"> - formación de ácidos grasos trans, correlacionados con enfermedades coronarias - aumento de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) y disminución de las lipoproteínas de alta densidad (HDL) - efectos secundarios de los ácidos grasos trans: reacciones alérgicas, arteriosclerosis, riesgo de cáncer, disminución de la respuesta a la insulina y ligera disfunción inmunitaria 	<ul style="list-style-type: none"> - aderezos para ensaladas - productos para cocinar y freír - recubrimientos de panadería - emulsiones y productos untables - productos de chocolate y confitería - alimentos fritos - masas listas para usar - aperitivos envasados
Hidrogenación electrolítica	<ul style="list-style-type: none"> - obtención de aceites con bajo contenido de ácidos grasos trans - condiciones suaves de reacción 	<ul style="list-style-type: none"> - formación de H₂ (g) 	<ul style="list-style-type: none"> - reducción del contenido de ácidos grasos trans en los aceites y grasas hidrogenados; sin embargo, sigue habiendo problemas de salud asociados 	

Tabla 1. Cont.

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Hidrogenación con metales preciosos	<ul style="list-style-type: none"> - obtención de aceites con bajo contenido de ácidos grasos trans - baja concentración necesaria del catalizador - condiciones suaves de reacción 	<ul style="list-style-type: none"> - mayor tiempo de reacción con respecto a la hidrogenación convencional - reutilización limitada de los catalizadores 	<ul style="list-style-type: none"> - reducción del contenido de ácidos grasos trans en los aceites y grasas hidrogenados; sin embargo, sigue habiendo problemas de salud asociados 	
Hidrogenación en estado supercrítico	<ul style="list-style-type: none"> - mejora la transferencia de masa - mejora la eficacia de la hidrogenación - disminuye la viscosidad del aceite - condiciones más suaves de procesamiento 	<ul style="list-style-type: none"> - CO₂ puro: baja solubilidad para los ácidos grasos de cadena más larga - se requiere una relativamente alta presión para alcanzar las condiciones supercríticas, lo que aumenta significativamente el coste 	<ul style="list-style-type: none"> - reducción del contenido de ácidos grasos trans en los aceites y grasas hidrogenados; sin embargo, sigue habiendo problemas de salud asociados 	

2. Fraccionamiento

El fraccionamiento es un proceso termomecánicamente reversible. Su materia prima principal actual es el aceite de palma (**Figura 4**), mientras que originalmente era el sebo de origen bovino (14). Su fundamento se basa en la separación de diferentes triglicéridos con distintos puntos de fusión (que dependen de su peso molecular y grado de insaturación específicos) en dos fracciones tras el refinado: la estearina, o grasa de palma [triglicérido del ácido esteárico] (fracción sólida) y oleína, o aceite de palma [triglicérido del ácido oleico] (fracción líquida), que pueden ser posteriormente procesados (3). Con el sebo bovino se obtenía margarina (con la fracción líquida) y jabones (con la fracción sólida) (14).



Figura 4. Aceite de palma. Fuente: (15).

Esto es posible debido a que los aceites y las grasas están conformados no por uno, sino por varios triglicéridos, lo que provoca que no tengan un punto de fusión específico, sino un rango de puntos de fusión. Los aceites líquidos a temperatura ambiente pueden tener una proporción apreciable de compuestos saturados, con puntos de fusión significativamente mayores, lo que se aprovecha para separar las múltiples fracciones de triglicéridos, dando como resultado dos o más productos distintos y funcionales a partir de un mismo producto original (5). El aceite de palma cuenta con prácticamente el mismo porcentaje de ácidos grasos saturados e insaturados y sus triglicéridos tienen unos puntos de fusión comprendidos en un rango muy amplio. Esto permite una sencilla separación de la estearina y la oleína (5,16).

Actualmente, este proceso se usa para obtener fracciones líquidas y sólidas con propiedades específicas. No genera ácidos grasos trans y, de hecho, se usa para reemplazar a los mismos en alimentos que requieran un determinado porcentaje de sólidos en la grasa empleada (5).

El fraccionamiento es realizado en cristalizadores diseñados específicamente para el proceso, en los que se enfría el aceite de forma controlada hasta la temperatura necesaria. El aceite se filtra para separar la fracción líquida de la sólida y se pueden utilizar varios cristalizadores en serie, para conseguir fracciones de distinto punto de fusión (**Figura 5**).

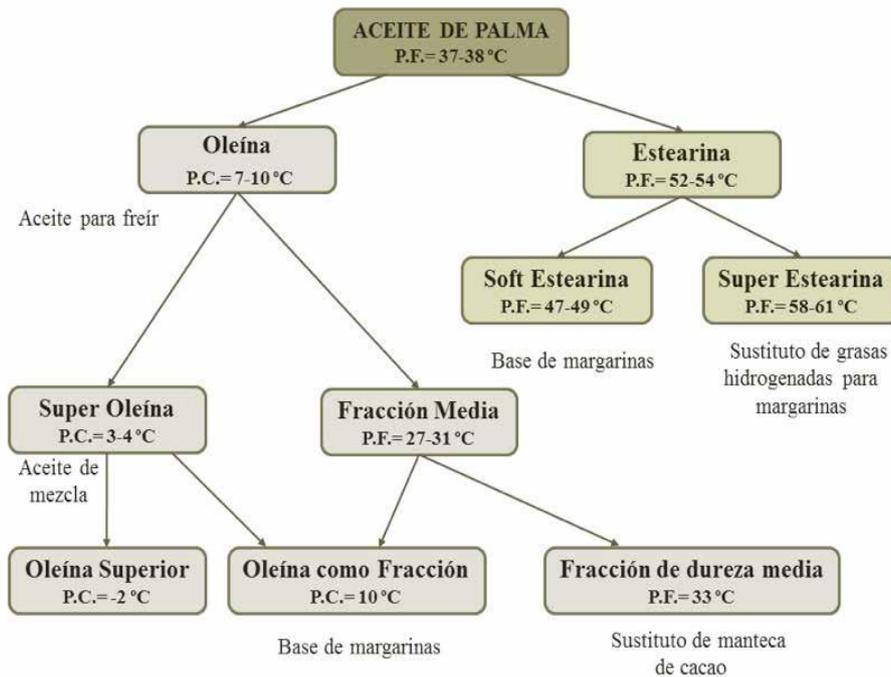


Figura 5. Fraccionamiento en múltiples etapas para obtención de distintas fracciones del aceite de palma (P.F.= Punto de Fusión; P.C.= Punto de Cristalización). Fuente: (5).

2.1. Tipos de fraccionamiento

Hay tres tipos de procesos de fraccionamiento (5):

Fraccionamiento con disolvente. La cristalización tiene lugar en disolución, para disminuir la viscosidad de la mezcla. El proceso comienza calentando aceite por encima de su punto de fusión, a la que se añade un disolvente (acetona, hexano, alcohol isopropílico, etc.) Luego, la mezcla es enfriada para cristalizar la fracción de estearina, que se retira por filtración. Finalmente, en las dos fracciones resultantes se retiran los residuos de disolvente. Como resultado, se obtiene un alto rendimiento y pureza de la fracción sólida, aunque se trata de un proceso con un alto coste operativo.

Fraccionamiento con detergente. Es similar al fraccionamiento con disolvente y su principal objetivo es mejorar la separación de la fase cristalizada del líquido remanente, por medio de la adición de una disolución detergente acuosa al aceite cristalizado. Esto ocasiona la salida de oleína ocluida en los cristales de estearina, produciendo una mayor separación de las fracciones, aunque también es necesario retirar los residuos, en este caso de detergente.

Fraccionamiento en seco. Es, sin duda, el tipo de fraccionamiento más utilizado en la actualidad, por ser más sencillo, económico, seguro y más respetuoso con el medio ambiente. Los cristales se forman agitando y enfriando el aceite de forma gradual y en condiciones controladas, sin añadir ningún aditivo. Cuando se alcanza la temperatura objetivo, se detiene el enfriamiento y se separan las fracciones líquida y sólida por filtración, centrifugación o prensado hidráulico. La **Figura 6** muestra un ejemplo de sistema para llevar a cabo un proceso de fraccionamiento en seco.

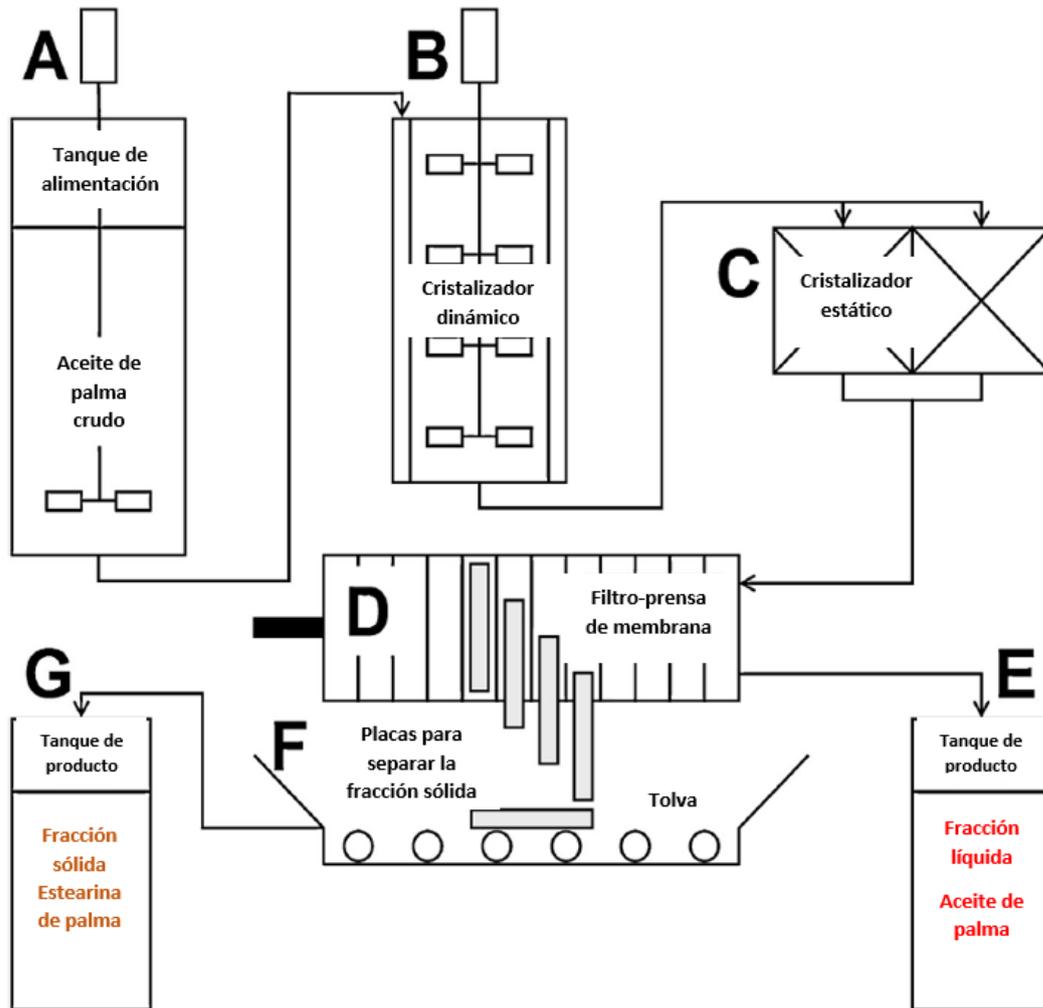


Figura 6. Diagrama esquemático de un ejemplo de unidad piloto para llevar a cabo el fraccionamiento en seco de aceite de palma crudo. Adaptado de: (17).

2.2. Aplicaciones del fraccionamiento

Mediante el fraccionamiento de grasas se pueden obtener, por ejemplo, productos untables de arroz (18), sustitutos potenciales de la manteca de cacao (19,20), grasa sólida a partir del fruto del copoazú (21), o productos que reducen el apetito (22). A continuación, se expone en la **Tabla 2** una evaluación general del fraccionamiento de grasas.

Tabla 2. Fraccionamiento: ventajas, limitaciones, impacto en la salud humana y aplicaciones comerciales. Adaptada de: (3).

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Fraccionamiento	<ul style="list-style-type: none"> - evita (fracción de oleína) o asegura (fracción de estearina) la solidificación a temperatura ambiente - enriquecimiento del aceite con triglicéridos insaturados/ saturados - obtención de fracciones con un pequeño rango de puntos de fusión 	<ul style="list-style-type: none"> - problemas de sostenibilidad relacionados con el alto uso de las grasas empleadas, por la gran demanda de grasa sólida - alto coste económico del proceso - alto contenido de ácidos grasos saturados de la fracción de estearina 	<ul style="list-style-type: none"> - no hay cambios en la composición de los triglicéridos, por lo que no hay efectos adversos para la salud de los seres humanos en dietas equilibradas - comer frecuentemente alimentos que contienen fracciones de estearina están relacionados con enfermedades coronarias 	<ul style="list-style-type: none"> - aceites para freír - aderezo para ensaladas - natas - helados - mantecas - mantequillas - fórmulas infantiles - chocolate
Fraccionamiento con disolvente	<ul style="list-style-type: none"> - suspensión menos viscosa que en el fraccionamiento seco - cristalización rápida - alta eficiencia de separación 	<ul style="list-style-type: none"> - recuperación del disolvente - problemas de sabor asociados con los residuos de disolvente 		<ul style="list-style-type: none"> - sustitutos de la manteca de cacao

Tabla 2. Cont.

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Fraccionamiento con detergente	- transfiere el material cristalizado de la fase oleosa a la fase acuosa, para facilitar la separación posterior			- Fraccionamiento de grasa láctea
Fraccionamiento en seco	- costes operativos mínimos - alto rendimiento de obtención de oleína	- separación incompleta de las fases		- Aceites para cocinar y para ensalada

3. Interesterificación

El fundamento de este tipo de técnica es conseguir la redistribución de ácidos grasos del núcleo de glicerol (3). La interesterificación se puede dividir en varios tipos de reacciones (23):

a) Acidólisis: es la reacción entre ácidos grasos y triglicéridos. Las reacciones pueden producir una mezcla equilibrada de reactivos y productos, o pueden llevarse a cabo eliminando físicamente uno de los productos de la reacción.

b) Alcohólisis/ glicerólisis: es la reacción de alcohol (o glicerol, que actúa como alcohol) y un triglicérido. La alcohólisis debe evitarse, ya que forma productos secundarios indeseables para aplicaciones alimentarias, como monoacilgliceroles o diacilgliceroles.

c) Transesterificación: es el tipo de interesterificación más ampliamente usado por la industria alimentaria. Durante el proceso, primero se rompen los enlaces éster que unen a los ácidos grasos y el núcleo de glicerol. Esto causa que los ácidos grasos liberados se redistribuyan de forma aleatoria. Si se reesterifican en una nueva posición del mismo glicerol se denomina intraesterificación y si ocurre en otra molécula de glicerol distinta se denomina interesterificación.

El mecanismo de cada reacción está expuesto en la **Figura 7**:

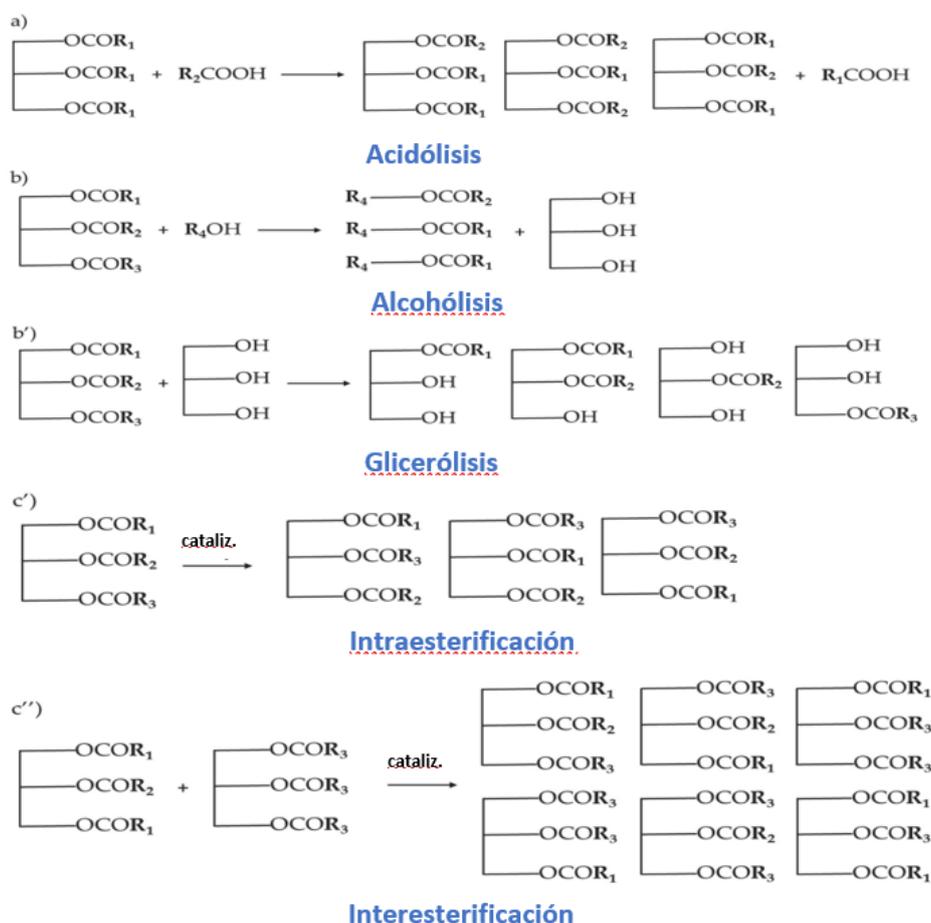


Figura 7. Representación esquemática de la interesterificación (química o enzimática): **a)** acidólisis, **b)** alcohólisis, **b')** glicerólisis, **c')** transesterificación-intraesterificación y **c'')** transesterificación-interesterificación. Adaptado de: (3).

3.1. Interesterificación química

Este proceso se inicia con la activación del catalizador, seguido por el mecanismo de interesterificación comentado anteriormente. Un catalizador inespecífico (metilato de sodio o aleaciones de sodio/potasio, principalmente) permite realizar la interesterificación a bajas temperaturas, con respecto a cómo se produciría la reacción sin catalizador (300 °C y el equilibrio se alcanzaría lentamente), evitando que se produzcan reacciones de isomerización, polimerización y descomposición (23). La humedad, ácidos grasos libres y peróxidos han de mantenerse en porcentajes muy bajos, ya que pueden disminuir el rendimiento del catalizador. La reacción acaba cuando se añade agua y ácido diluido y se retira el catalizador, con una pérdida apreciable de grasa (3).

La interesterificación química puede llevarse a cabo de forma aleatoria (mucho más común en la industria alimentaria), o directa, en la que las reacciones se producen a temperaturas superiores o inferiores, respectivamente, al punto de fusión del triglicérido de mayor punto fusión de la mezcla. Mediante el primer método, los ácidos grasos se intercambian libre y aleatoriamente entre las moléculas de triglicéridos hasta que se alcanza el equilibrio, mientras que, en la forma directa, los triglicéridos saturados se retiran de la mezcla, lo que causa que el equilibrio se desplace hacia la cristalización de más triglicéridos de este tipo (23,24).

Este tipo de reacción resulta económico, no forma ácidos grasos trans y alcanza rápidamente el equilibrio termodinámico (1). Las desventajas son diversas (25,26): se lleva a cabo a altas temperaturas (120 - 150 °C); el catalizador no es específico y produce mezclas de productos aleatorios; se originan productos secundarios difícilmente separables; las altas temperaturas pueden desencadenar el deterioro oxidativo, y es necesario un proceso de lavado, blanqueamiento y desodorización tras la reacción.

3.2. Interesterificación enzimática

El proceso de modificación de grasas en la industria alimentaria que, posiblemente, más interés ha suscitado en los últimos años es la interesterificación enzimática. Gracias a este método se superan los problemas asociados a la interesterificación química, ya que resulta ser un proceso simple y flexible, se lleva a cabo en condiciones más suaves y temperaturas más bajas (40 - 90 °C), permite una clara mejora en la especificidad y control del proceso, y forma menos productos secundarios indeseables (tampoco produce ácidos grasos trans). A la par, evita el uso de disolventes tóxicos, cuenta con una gran eficiencia en la reacción de sustitución nucleofílica acílica e inhibe o limita la degradación de compuestos bioactivos termolábiles y de ácidos grasos, por lo que se pueden obtener productos con mayor vida útil y, en general, con las propiedades físicas y de calidad nutricional deseadas (2,4,27-32).

La especificidad del proceso viene dada por el uso de lipasas. Aunque se pueden obtener de varias fuentes (animal, vegetal, etc.), las de origen fúngico son comercialmente las preferidas por su mayor estabilidad y versatilidad con respecto a las enzimas obtenidas de las demás fuentes (33). Las lipasas pueden ser regioespecíficas, estereoespecíficas o específicas para ciertos ácidos grasos (2,24):

- a) **Lipasas regioespecíficas:** son regioselectivas sn-1,3 (**Figura 8**), ya que solo reaccionan con los enlaces éster de los ácidos localizados en sn-1 y sn-3 a distintas velocidades. No reaccionan con la posición sn-2 por impedimento estérico.
- b) **Lipasas estereoespecíficas:** pueden hidrolizar los enlaces localizados en sn-1 y sn-3 a distintas velocidades.
- c) **Lipasas específicas para ciertos ácidos grasos:** son específicas para un tipo concreto de ácidos grasos, independientemente de su posición.

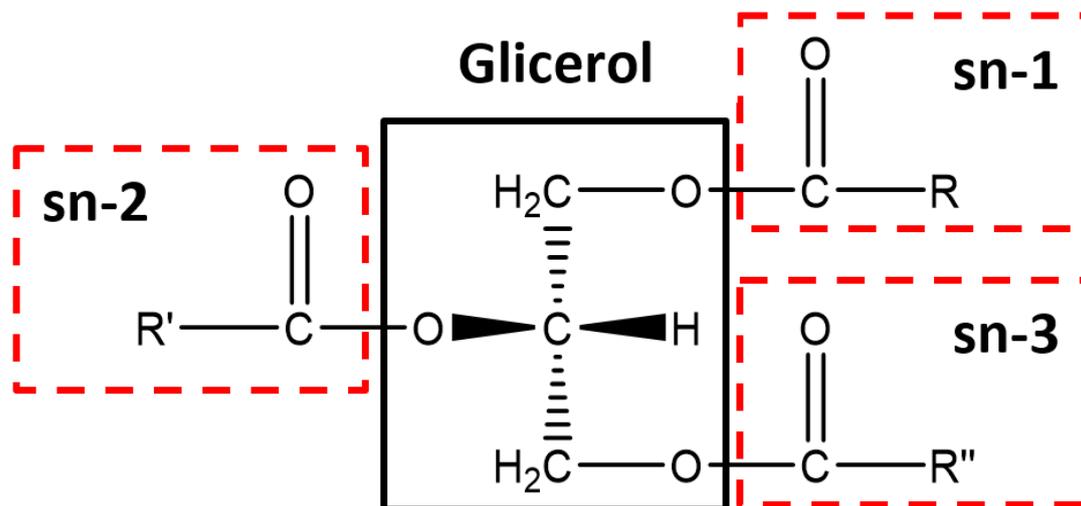


Figura 8. Estructura general de un triglicérido, con numeración estereoquímica de los carbonos del glicerol: sn-1, sn-2 y sn-3. Elaboración propia.

La interesterificación enzimática modifica de forma precisa grasas y aceites, intercambiando el tipo de ácido graso y su localización por aquellos con las propiedades físico-químicas deseadas, o mediante el incremento o incorporación de ácidos grasos esenciales o ácidos grasos de cadena corta y media, para producir lípidos modificados con valor nutricional optimizado (24).

3.2.1. Inmovilización de lipasas en la interesterificación enzimática

La inmovilización de las enzimas permite reutilizarlas varias veces y reducir así el coste de producción. Se pueden recuperar mediante procesos físicos como la filtración (34). La inmovilización enzimática se utiliza para aumentar la estabilidad de la enzima a temperaturas elevadas en sistemas microacuosos, en comparación con su forma libre (33). Una lista con múltiples lipasas disponibles comercialmente se encuentra en (3).

3.3. Aplicaciones de la interesterificación

Mediante la interesterificación de grasas se pueden obtener, por ejemplo, sustitutos de la manteca de cacao (35), margarinas, a partir de una mezcla de varias grasas (36), mantecas sin ácidos grasos trans (37), grasas sustitutas de la leche humana (29) o fórmulas infantiles (38). A continuación, se expone en la **Tabla 3** una evaluación general de la interesterificación de grasas.

Tabla 3. Interesterificación: ventajas, limitaciones, impacto en la salud humana y aplicaciones comerciales. Adaptada de: (3).

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Interesterificación química	<ul style="list-style-type: none"> - modificación de las propiedades fisicoquímicas de grasas - modifica puntos de fusión - mejora la compatibilidad de los diferentes triglicéridos en estado sólido - modificación de la plasticidad del producto, al cambiar su comportamiento de cristalización 	<ul style="list-style-type: none"> - condiciones operativas agresivas - alta temperatura o presión - degradación de las grasas e introducción de productos secundarios 	<ul style="list-style-type: none"> - posibilidad de causar efectos perjudiciales para la salud, debido a la esterificación aleatoria 	<ul style="list-style-type: none"> - productos para untar - productos de panadería - productos de confitería - fórmulas infantiles (Betapol)

Tabla 3. Cont.

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Interesterificación enzimática	<ul style="list-style-type: none"> - alta selectividad - condiciones de reacción suaves - menos reacciones secundarias que en la IQ - menos residuos y mayor facilidad de recuperación del producto - beneficios medioambientales, como la eliminación del uso de productos químicos potencialmente tóxicos y la eliminación de subproductos y residuos 	<ul style="list-style-type: none"> - alto coste del proceso enzimático - baja estabilidad de las enzimas - baja estabilidad oxidativa de los lípidos estructurados 	<ul style="list-style-type: none"> - mejora de la absorción/digestibilidad de los ácidos grasos saturados - posibilidad de afectar negativamente al metabolismo de las lipoproteínas, al control glucémico, a la función inmunitaria y a las enzimas séricas del hígado debido a las alteraciones de los ácidos grasos en el núcleo de glicerol 	<ul style="list-style-type: none"> - margarina - mantecas <p>Estudios de investigación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - grasas plásticas - sustitutos de la leche humana - lípidos estructurados bajos en calorías - productos sustitutos y equivalentes de la manteca de cacao

4. Otros métodos de modificación de lípidos

Además de los métodos ya descritos, existen otros métodos no convencionales de modificación (3):

Lípidos genéticamente modificados. Los avances en ingeniería genética permiten alterar el perfil de los ácidos grasos directamente en las plantas mediante la identificación, extracción, clonación y transferencia de genes específicos que pueden inducir la síntesis del aceite de la forma deseada. De esta forma se están aislando un gran número de genes que intervienen en la biosíntesis de los lípidos, con objeto de obtener lípidos a medida.

Oleogeles. En los últimos años, se han investigado los oleogeles (**Figura 9**) como potenciales sustitutos de las grasas sólidas convencionales en el mayor número posible de productos alimenticios, sin que se produzcan cambios visuales y drásticos en el producto.



Figura 9. Oleogeles de aceite de avellana (AA) y aceite de oliva virgen (AOV), preparadas con cera de abeja (CA) y cera de girasol (CG), y muestras de mantequilla y margarina comercial. Adaptado de: (39).

Reemplazantes de lípidos de origen no lipídico. Suelen ser compuestos polares que pueden imitar algunas de las características organolépticas y de textura de la grasa convencional y se usan como sustitutos de estas. Una de sus características más importantes es la capacidad de retener agua, que imita la cremosidad de los productos totalmente grasos. Sin embargo, su principal desventaja es su escasa capacidad para transmitir el sabor. Los miméticos de grasa se dividen en dos grandes grupos: los basados en proteínas y los basados en carbohidratos.

Guillermo Sosa Siverio

TFM: Grasas modificadas en la industria alimentaria

En el primer caso, las proteínas se transforman en una red de gel por microparticulación, lo que contribuye a conseguir una textura suave y cremosa en la boca. No son adecuados para regímenes de cocción duros como la fritura, debido a la desnaturalización de las proteínas. Estas se obtienen de huevos, leche, trigo, soja o guisantes, entre otros.

Los basados en carbohidratos crean una estructura similar a la de un gel mediante la incorporación de una gran cantidad de agua, lo que provoca un aumento de la viscosidad, el espesor y la cremosidad. Tampoco son apropiados para tratamientos térmicos agresivos. Algunos carbohidratos que se usan para este fin son celulosa, almidones, dextrinas y maltodextrinas, polidextrosa, inulina, etc.

4.1. Aplicaciones de los procesos no convencionales de modificación de lípidos

A continuación, se expone en la **Tabla 4** una evaluación general de procesos no convencionales de modificación de lípidos.

Tabla 4. Procesos no convencionales de modificación de lípidos: ventajas, limitaciones, impacto en la salud humana y aplicaciones comerciales.
Adaptada de: (3).

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Lípidos modificados genéticamente	<ul style="list-style-type: none"> - modificación de la composición de los aceites vegetales de cultivos - mayor proporción de ácido láurico - elimina la necesidad de usar hidrogenación - producción de aceite con mayor fracción de grasa sólida y mayor punto de fusión 	<ul style="list-style-type: none"> - posibilidad de comprometer la capacidad de crecimiento y desarrollo de las semillas - limitación del rendimiento del cultivo - inducción de polinización cruzada - afecta a la biodiversidad - coste de las materias primas - incompatibilidad con legislaciones - aceptación de los consumidores 	<ul style="list-style-type: none"> - mayor estabilidad oxidativa en aplicaciones de fritura - mayor vida útil - cero grasas trans - bajo contenido de ácidos grasos saturados - líquido a temperatura ambiente - excelente sabor y aroma 	<ul style="list-style-type: none"> - aceite de girasol alto oleico - aceite de colza de alto contenido en ácido láurico (Laurical®) - fenotipo de cacahuete cultivado con alto contenido en ácido oleico <p>Estudios de investigación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - leche humana de la semilla oleaginosa modelo <i>Arabidopsis thaliana</i>

Tabla 4. Cont.

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
Oleogeles	<ul style="list-style-type: none"> - transformación de aceites líquidos en una estructura similar a la de un gel que tiene las propiedades reológicas, viscoelasticidad, untabilidad y firmeza de una grasa sólida, sin contener una gran cantidad de grasas saturadas - formación de una red de gel tridimensional que imita la cristalización del triglicérido. - prevención de la migración del aceite entre las fases lipídicas de productos alimenticios complejos 	<ul style="list-style-type: none"> - industrialización del proceso - falta de aplicaciones comerciales 	<ul style="list-style-type: none"> - aumento del contenido de grasas insaturadas - reducción del contenido de grasas saturadas 	<ul style="list-style-type: none"> - manteca sin grasas trans, de Crisco - emulsión estructurada de aceite en agua con cero grasas trans, baja en grasas saturadas, alternativa a la margarina de repostería, de Coasun <p>Estudios de investigación:</p> <ul style="list-style-type: none"> - grasas para hornear - margarina y productos para untar - productos cárnicos - chocolate y pastas de chocolate - rellenos de repostería - helados - yogur - queso de untar

Tabla 4. Cont.

Técnica	Ventajas	Limitaciones	Impacto en la salud humana	Aplicaciones comerciales
<p>Reemplazantes de lípidos de origen no lipídico</p> <ul style="list-style-type: none"> - basados en proteínas - basados en carbohidratos 	<ul style="list-style-type: none"> - crean una textura cremosa y suave, similar a la de la grasa - estabilizan el agua en el alimento, en una matriz similar a la de un gel - proporcionan una sensación cremosa en la boca similar a la de los productos totalmente grasos - pueden aplicarse en productos de bajo contenido en grasa 	<ul style="list-style-type: none"> - no pueden utilizarse en aceites para cocinar o en productos sometidos a condiciones de fritura, ya que las proteínas se desnaturalizan y pierden su funcionalidad - no pueden proporcionar todas las ventajas funcionales y sensoriales de las grasas convencionales 	<ul style="list-style-type: none"> - se digiere y absorbe como proteína/ carbohidrato/ fibra dietética - bajo valor calórico - no aumentan el riesgo de enfermedades cardíacas - no afectan negativamente a los niveles de lípidos en sangre 	<ul style="list-style-type: none"> - Simplese, proteína de lactosuero sustitutiva de la grasa - Dairy Lo, proteína de lactosuero sustitutiva de la grasa - K-Blazer, proteína sustitutiva de la grasa - N-Oil, sustituto de grasa, de maltodextrinas - Maltrin M040, sustituto de grasa, de almidón hidrolizado - Paselli SA-2, sustituto de grasa, de almidón de papa modificado con enzimas - Oatrim, sustituto de grasa, a base de carbohidratos - Z-Trim, sustituto de grasa, a base de carbohidratos

Conclusiones

- La hidrogenación de las grasas es un proceso cada vez menos usado por la industria alimentaria, principalmente por la formación de ácidos grasos trans y su impacto negativo en la salud.
- El fraccionamiento en seco y la interesterificación enzimática han sido especialmente estudiados y aplicados industrialmente en años recientes, debido a las numerosas ventajas que ofrecen, en comparación con otras técnicas de modificación de grasas.
- Los métodos no convencionales de modificación de grasas, como los que permiten obtener lípidos genéticamente modificados, oleogeles y reemplazantes de lípidos, precisan ser investigados en mayor profundidad.
- Las aplicaciones comerciales de las grasas modificadas son variadas y numerosas, aunque ningún método de modificación de grasas está exento de problemas, ya que se pueden formar compuestos indeseables o se deben eliminar residuos o directamente no son viables económicamente, entre otras razones.

Bibliografía

1. Jadhav HB, Annapure U. Designer lipids -synthesis and application – A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2021 Oct;116:884–902.
2. Sivakanthan S, Madhujith T. Current trends in applications of enzymatic interesterification of fats and oils: A review. *LWT*. 2020 Jul;132:109880.
3. Temkov M, Mureşan V. Tailoring the Structure of Lipids, Oleogels and Fat Replacers by Different Approaches for Solving the Trans-Fat Issue—A Review. *Foods*. 2021 Jun 14;10(6):1376.
4. Zhang Z, Lee WJ, Wang Y. Evaluation of enzymatic interesterification in structured triacylglycerols preparation: a concise review and prospect. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021 Oct 28;61(19):3145–59.
5. Palla CA, Carrin ME. 0% Trans: interesterificación y fraccionamiento como estrategias tecnológicas. *Ciencia e Investigación*. 2014 May;64(2):19–32.
6. Jang ES, Jung MY, Min DB. Hydrogenation for Low Trans and High Conjugated Fatty Acids. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2005 Jan 1;4(1):22–30.
7. FIAB. **ÁCIDOS GRASOS TRANS EN LOS ALIMENTOS: Orientaciones para los operadores** [Internet]. 2015 [cited 2022 May 12]. Available from: https://fiab.es/es/archivos/documentos/GUIA_ACIDOS_GRASOS%20_TRANS.pdf
8. Dhaka V, Gulia N, Ahlawat KS, Khatkar BS. Trans fats—sources, health risks and alternative approach - A review. *Journal of Food Science and Technology*. 2011 Oct 28;48(5):534–41.
9. Comisión Europea. **REGLAMENTO (UE) 2019/649 DE LA COMISIÓN**, de 24 de abril de 2019, que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n.º 1925/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que se refiere a las grasas trans, que no sean las grasas trans presentes de forma natural en las grasas de origen animal [Internet]. *Diario Oficial de la Unión Europea*. 2019 [cited 2022 May 12]. Available from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R0649&from=ES>
10. IndiaMART. Raney Nickel Catalyst, For Industrial, Grade Standard: Bio-Tech Grade [Internet]. [cited 2022 May 23]. Available from: <https://www.indiamart.com/proddetail/raney-nickel-catalyst-10736729873.html>
11. Fuel Cell Store. Platinum Palladium Black [Internet]. [cited 2022 May 23]. Available from: <https://www.fuelcellstore.com/platinum-palladium-black>
12. Sarno M, Iuliano M, Viscusi G, Zarli A, Ciambelli P. A Nickel/Palladium/Ruthenium-Graphene based nanocatalyst for selective catalytic hydrogenation of vegetable oils. *Industrial Crops and Products*. 2021 Oct;170:113815.
13. Härröd M, Møller P. Hydrogenation of fats and oils at supercritical conditions. *Process Technology Proceedings*. 1996;12:43–8.

14. Timms RE. Fractional crystallisation – the fat modification process for the 21st century. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2005 Jan 26;107(1):48–57.
15. LEiSA. 3 diferencias del aceite de palma y los demás aceites vegetales [Internet]. 2017 [cited 2022 May 10]. Available from: <https://www.leisa-al.org/web/index.php/lasnoticias/alimentacion-saludable/2807-3-diferencias-del-aceite-de-palma-y-los-demas-aceites-vegetales>
16. Tan CP, Nehdi IA. The Physicochemical Properties of Palm Oil and Its Components. In: Lai OM, Tan Chin-Ping, Akoh C, editors. *Palm Oil*. Elsevier; 2012. p. 377–91.
17. Koay GFL, Chuah TG, Choong TSY. Economic feasibility assessment of one and two stages dry fractionation of palm kernel oil. *Industrial Crops and Products*. 2013 Aug;49:437–44.
18. Bakota EL, Winkler-Moser JK, Hwang H, Bowman MJ, Palmquist DE, Liu SX. Solvent fractionation of rice bran oil to produce a spreadable rice bran product. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2013 Aug 10;115(8):847–57.
19. Norazlina MR, Jahurul MHA, Hasmadi M, Sharifudin MS, Patricia M, Mansoor AH, et al. Characteristics of bambangan kernel fat fractions produced by solvent fractionation and their potential industrial applications. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2020 Jun 5;44(6).
20. Hwang J, Jun H, Roh S, Lee SJ, Mun JM, Kim SW, et al. Preparation of Low-Diacylglycerol Cocoa Butter Equivalents by Hexane Fractionation of Palm Stearin and Shea Butter. *Molecules*. 2021 May 27;26(11).
21. Rodríguez-Negrette AC, Rodríguez-Batiller MJ, García-Londoño VA, Borroni V, Candal RJ, Herrera ML. Dry Fractionation of Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Fat: Physical–Chemical Properties and Polymorphic Behavior. *J Am Oil Chem Soc*. 2020 Nov;97(11):1215–28.
22. Chung MY, Kim IH, Kim BH. Preparation of Pinolenic Acid Concentrates from Pine Nut Oil Fatty Acids by Solvent Fractionation. *Journal of Oleo Science*. 2018;67(11):1373–9.
23. Rousseau D, Ghazani SM, Marangoni AG. Chemical interesterification of food lipids: Chemistry, nutrition, and biotechnology. In: Akoh CC, editor. *Food Lipids*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press; 2017. p. 149–84.
24. Kadhum AAH, Shamma MN. Edible lipids modification processes: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2017 Jan 2;57(1):48–58.
25. Criado M, Hernández-Martín E, López-Hernández A, Otero C. Enzymatic interesterification of olive oil with fully hydrogenated palm oil: Characterization of fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008 Aug 29;110(8):714–24.
26. Paula A v., Nunes GFM, Osório NM, Santos JC, de Castro HF, Ferreira-Dias S. Continuous enzymatic interesterification of milkfat with soybean oil produces a

- highly spreadable product rich in polyunsaturated fatty acids. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2015 May 22;117(5):608–19.
27. Svensson J, Adlercreutz P. Effect of acyl migration in Lipozyme TL IM-catalyzed interesterification using a triacylglycerol model system. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2011 Oct 14;113(10):1258–65.
 28. Norizzah AR, Nur Azimah K, Zaliha O. Influence of enzymatic and chemical interesterification on crystallisation properties of refined, bleached and deodourised (RBD) palm oil and RBD palm kernel oil blends. *Food Research International*. 2018 Apr;106:982–91.
 29. Bryś J, Flores Inês FV, Górska A, Ostrowska–Ligeża E, Bryś A, Niemiec T, et al. The Synthesis Followed by Spectral and Calorimetric Evaluation of Stability of Human Milk Fat Substitutes Obtained from Thistle Milk and Lard. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2019 May 2;2019:1–10.
 30. Danthine S, Lefébure E, Trinh HN, Blecker C. Effect of Palm Oil Enzymatic Interesterification on Physicochemical and Structural Properties of Mixed Fat Blends. *J Am Oil Chem Soc*. 2014 Sep 24;91(9):1477–87.
 31. Lee NK, Oh SW, Kwon DY, Yoon SH. Production of 1, 3-dioleoyl-2-palmitoyl glycerol as a human milk fat substitute using enzymatic interesterification of natural fats and oils. *Food Science and Biotechnology*. 2015 Apr 30;24(2):433–7.
 32. Moore MA, Akoh CC. Enzymatic Interesterification of Coconut and High Oleic Sunflower Oils for Edible Film Application. *J Am Oil Chem Soc*. 2017 Apr 4;94(4):567–76.
 33. Utama QD, Sitanggang AB, Adawiyah DR, Hariyadi P. Lipase-Catalyzed Interesterification for the Synthesis of Medium-Long-Medium (MLM) Structured Lipids. *Food Technol Biotechnol*. 2019 Aug 7;57(3):305–18.
 34. Soumanou MM, Pérignon M, Villeneuve P. Lipase-catalyzed interesterification reactions for human milk fat substitutes production: A review. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2013 Mar 13;115(3):270–85.
 35. Ornlá-ied P, Podchong P, Sonwai S. Synthesis of cocoa butter alternatives from palm kernel stearin, coconut oil and fully hydrogenated palm stearin blends by chemical interesterification. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2022 Mar 15;102(4):1619–27.
 36. Siswanti, Hastuti P, Supriyanto, Anandito RBK. Synthesis of margarine fat from sesame oil and palm stearin by chemical interesterification. *Food Research*. 2021 Jul 4;5(S2):70–7.
 37. Shi C, Chang M, Liu R, Jin Q, Wang X. Trans-free Shortenings through the Interesterification of Rice Bran Stearin, Fully Hydrogenated Soybean Oil and Coconut Oil. *International Journal of Food Engineering*. 2015 Aug 1;11(4):467–77.
 38. Korma SA, Zou X, Ali AH, Abed SM, Jin Q, Wang X. Preparation of structured lipids enriched with medium- and long-chain triacylglycerols by enzymatic

- interesterification for infant formula. *Food and Bioproducts Processing*. 2018 Jan;107:121–30.
39. Yılmaz E, Öğütçü M. Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: sensory description and consumer perception. *RSC Advances*. 2015;5(62):50259–67.