

Estrategias para elevar la pureza de los FOS, mediante la reducción de glucosa

Eduardo Hernández-Ramos, Odalys Capote-Peña, Melissa Monsanto-Ramos, Jorge T. Lodos-Fernández, Meinardo Lafargue-Gámez, Liney González-Martínez*

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
Vía Blanca, No. 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba.

* liney.gonzalez@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Introducción. Los fructo- y oligosacáridos (FOS) se utilizan como suplemento dietético de alimentos, para mejorar su digestibilidad y fortalecer la flora intestinal. Son considerados alimentos funcionales, en forma de azúcares no digeribles, no son carieogénicos, son asimilables por los diabéticos y contribuyen a decrecer los niveles de colesterol, fosfolípidos y triglicéridos en la sangre.

Objetivo. Se estudia la alternativa de elevar la pureza de los FOS del 55 % original hasta lo más cercano posible al 90 %, con la reacción química de reducción de la glucosa que contiene.

Conclusiones. La cantidad de glucosa puede incrementarse si se hidroliza la sacarosa. Se estableció que los FOS no deben tener capacidad reductora y que, de sus impurezas, solo la glucosa la tiene en forma importante, por lo que esta reacción pudiera utilizarse. Hay que lograr que los reactivos de reducción no contaminen los FOS y que los productos de la reducción sean separables. Se recomienda explorar también las reacciones químicas de formación de sales insolubles de las impurezas con la cal y de la glucosa con el cloruro de sodio.

Palabras clave. Oligosacárido, sacarosa, glucosa, fructosa, reducción.

ABSTRACT

Introduction. Fructooligosaccharides are used as dietary supplements to improve food digestibility and strengthen intestinal flora. They are considered functional foods in the form of non-digestible sugars, they are not cariogenic, they are assimilated by diabetics and contribute to reduce cholesterol, phospholipids and triglyceride levels in the blood.

Objective. To study the alternative of increasing the FOS purity from the original 55 % to as close as possible to 90 % with the chemical reaction of reducing the glucose.

Conclusions. The amount of glucose can increase if sucrose is hydrolyzed. It was established that FOS should not have reducing capacity and that, among its impurities, only glucose has significant reducing power, so this reaction could be used. It is necessary to ensure that the reducing reagents do not contaminate the FOS and that the reduction products are separable. It is also essential to explore chemical reactions for forming insoluble salts of impurities with lime and of glucose with sodium chloride.

Keywords. Oligosaccharide, sucrose, glucose, fructose, reduction.

INTRODUCCIÓN

Los fructo-oligosacáridos (FOS) se utilizan como suplemento dietético de alimentos, para mejorar su digestibilidad y fortalecer la flora intestinal. Son considerados alimentos funcionales en forma de azúcares no digeribles, que no son carieogénicos, son asimilables por los diabéticos y contribuyen a decrecer los niveles de colesterol, fosfolípidos y triglicéridos en la sangre (1, 2).

Los FOS objeto de estudio son carbohidratos formados por 3 moléculas cíclicas de monosacáridos, dos fructosas y una glucosa, unidas por enlaces glucósidos. Se obtienen por la acción de la enzima fructofuranosidasa, desarrollada por el CIGB, sobre la sacarosa (3). Estos FOS contienen los oligosacáridos 1-Kestosa y Nistosa, las impurezas sacarosa no reaccionada y fructosa y glucosa, producto de su hidrólisis (4), que no son perjudiciales a la salud, pero que reducen su pureza, como muestra la tabla 1.

Tabla 1. Composición ilustrativa de los FOS

Componente	Valor	% de Brix
1-Kestosa	28	50
Nistosa	3	5
Sacarosa	11	20
Glucosa	12	21
Fructosa	1	4
Agua	45	-
Brix	55	-

Actualmente, los FOS comerciales tienen una pureza de no menos del 90 %. Por ello, es importante elevar la de los FOS nacionales y actuar con prioridad sobre la sacarosa y la glucosa, por ser los componentes mayoritarios, cuya eliminación pudiera elevar, significativamente, su pureza.

Existen distintas vías para intentar resolver este problema, como solubilidad diferenciada en alcoholes seleccionados con cristalización inducida (5, 6), separación con zeolitas, carbón activado o resinas de intercambio (7-10), nanofiltración (11, 12) y fermentación de los carbohidratos (13). En este trabajo se explorará la separación química. Las reacciones químicas simples de los mono- y disacáridos han sido ampliamente estudiadas y pueden encontrarse en los clásicos de la industria azucarera (14) y de la alimenticia (15) o en textos de química orgánica (16).

Una de las modalidades de reacción química para eliminar las impurezas pudiera basarse en la diferencia de la capacidad reductora de la glucosa con el resto de los componentes de los FOS, cuyo estudio será el objetivo de este trabajo.

Se evaluó la capacidad reductora de las 4 especies presentes en los FOS: la sacarosa, la glucosa, la fructosa y los oligosacáridos, de acuerdo con la literatura y con el estudio y análisis de los grupos funcionales de sus estructuras químicas.

Tanto la sacarosa como la glucosa y la fructosa son carbohidratos muy estudiados, que se producen comercialmente y se obtienen millones de toneladas de sacarosa, cientos de miles de glucosa y decenas de miles de fructosa (17).

La capacidad de los monosacáridos de reducir a otras moléculas está dada por la presencia en ellos de grupos carbonilo, ubicados en carbonos terminales (aldehídos) o en carbonos intermedios (cetonas). Los aldehídos son más reductores que las cetonas. Ambos grupos se reducen a alcoholes (grupos OH) que dan lugar a polialcoholes como el sorbitol y el manitol. Se discutirá aquí la situación de cada especie presente en los FOS. Este tema es novedoso y no tiene antecedentes en la literatura asociada a los FOS (18).

Glucosa

La glucosa tiene un grupo libre aldehídico, que le confiere importantes propiedades reductoras (figura 1). Como consecuencia de ello, esta reacción química pudiera ser utilizada para reducir su magnitud como impureza, que es significativa en los FOS de baja pureza (21 – 22 %).

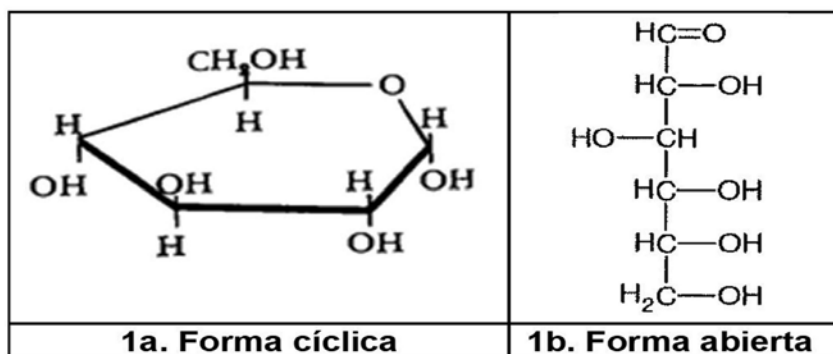


Figura 1. Glucosa (C₆H₁₂O₆).

Fructosa

La fructosa tiene un grupo libre cetónico, que le confiere propiedades reductoras, pero menos significativas que las de la glucosa (figura 2). Aunque esta reacción química pudiera ser utilizada con limitaciones para reducir su magnitud como impureza, ello no significaría un cambio importante en la pureza de los FOS, por el bajo contenido de fructosa que contiene (2 – 4 %).

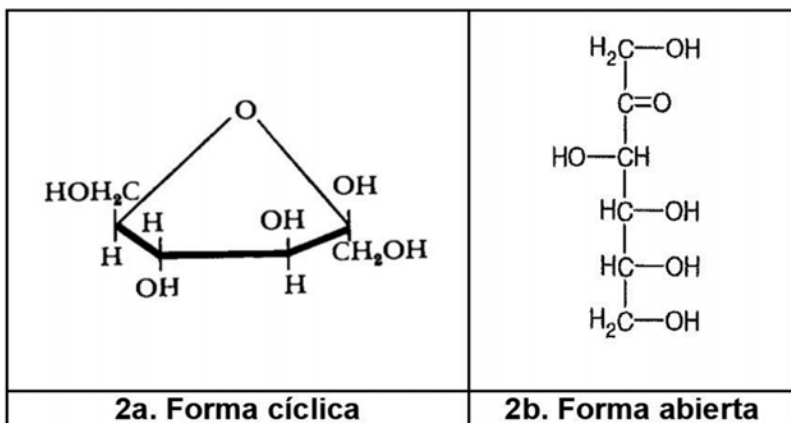


Figura 2. Fructosa (C₆H₁₂O₆).

Sacarosa

La sacarosa no tiene grupos aldehído o cetona libres, porque se forma cuando reaccionan entre sí y dan lugar a un enlace glucósido (figura 3). La sacarosa no tiene propiedades reductoras y esa reacción química no puede ser utilizada para eliminarla de los FOS. Una alternativa sería hidrolizar la sacarosa, que elevaría el contenido de glucosa en los FOS a más del 33 % (y el de fructosa a ~13 %). La eliminación de la glucosa, en ese caso, pudiera elevar la pureza de los FOS a más del 80 %.

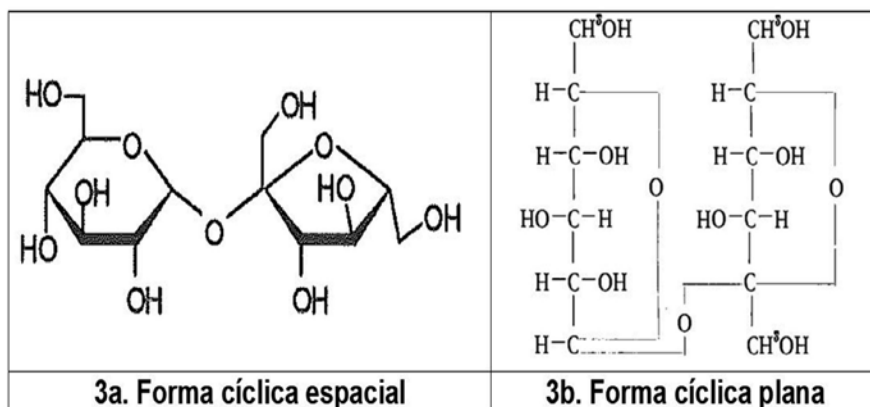


Figura 3. Sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁).

Kestosa

La 1-Kestosa, el componente principal de los FOS, está conformada por una molécula de sacarosa, que no tiene propiedades reductoras y una molécula de fructosa, con propiedades reductoras moderadas o nulas, porque está unida por un enlace glucosídico a la sacarosa (figura 4). Lo importante, en este caso, es que las propiedades reductoras de los FOS sean las mínimas. En la misma medida en que la 1-Kestosa no tenga propiedades reductoras, quizás pudieran encontrarse condiciones para lograr una reducción/eliminación moderada de la glucosa, sin que la 1-Kestosa llegase a ser reducida. Todo parece indicar que ese es el caso porque no tiene ningún grupo carbonilo disponible.

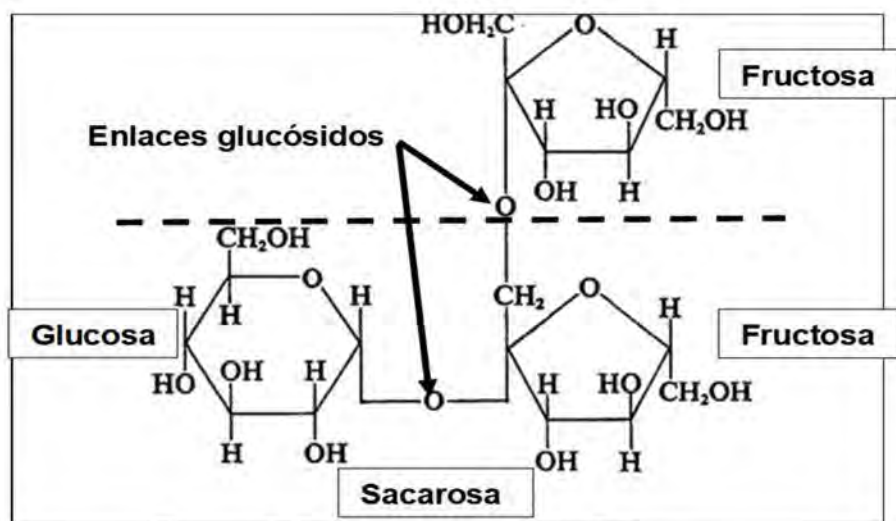


Figura 4. Forma cíclica de la 1-Kestosa (oligo- y trisacárido formado por una fructosa y una sacarosa).

La formación de enlaces glucosídicos

Una de las reacciones más importantes de los monosacáridos es cuando su grupo carbonilo reacciona con un grupo OH, que puede provenir del agua o de alcoholes, ajenos o propios. El nuevo enlace que se forma recibe el nombre de enlace glucosídico o glucosídico. La importancia de esta reacción, a los efectos del tema que se desarrolla, es que la reactividad reductora de los grupos carbonilos, que reaccionan con los OH, puede disminuir sensiblemente. Esto dependerá de la fuerza relativa del nuevo enlace glucosídico versus la de los enlaces carbonilos aislados. En el caso de la sacarosa, por ejemplo, como ya se discutió, el enlace glucosídico externo, entre la glucosa y la fructosa, hace que sus propiedades reductoras desaparezcan totalmente, por la fuerza del nuevo enlace que sustituye, irreversiblemente, a los enlaces carbonilos.

También es muy común la formación de enlaces glucosídicos internos o ciclación de los monosacáridos. En este caso, los grupos carbonilos reaccionan con uno de sus propios OH, el más lábil o semiterminal y da lugar a ciclos piranósicos de 6 átomos (glucosa) o furanósicos de 5 átomos (fructosa). En ambos casos, el oxígeno de sus grupos carbonilos pasa a ser uno de los átomos componentes del ciclo (ver figuras 1a, 2a, 3a, 3b y 4). Esta nueva estructura modifica la reactividad química de la molécula; en particular, disminuye sus propiedades reductoras y su capacidad de utilizar esta vía para eliminar la glucosa e incrementar la pureza de los FOS.

Las condiciones de la reacción

Hay una diferencia bien significativa entre la capacidad reductora de la 1-Kestosa (nula) y de la glucosa (es importante que no esté en su forma glucosídica) lo que, quizás, permita considerar esta vía para eliminarla, aunque solo elevaría la pureza a un máximo del orden del 70 %.

El problema de concentrar los FOS, por reducción de la glucosa, no es solo utilizar la estructura más apropiada de la molécula de glucosa, la abierta no cíclica; sino, también, que los reactivos utilizados para la reducción y las condiciones de la reacción no modifiquen los FOS, que los productos de la reacción sean separables de la mezcla (o no se logra el objetivo de concentrar, sino solo modificar la naturaleza de la impureza) y que, si alguno permaneciese en los FOS, aunque fuera en muy pequeña cantidad, no introduzca propiedades indeseables, a los efectos del uso ulterior de los FOS de mayor pureza. Así, por ejemplo, la reducción de la glucosa puede realizarse en atmósfera de hidrógeno, en presencia de catalizadores como el níquel Renay. En este caso se produce el hexa alcohol (sorbitol), como se hace en la Planta de Camagüey, difícil de separar de su mezcla con los FOS. Además, la presencia de níquel finamente dividido, utilizado como catalizador, puede contaminar los FOS.

La reducción también puede lograrse electrolíticamente, sin que aparezcan contaminantes; pero, de nuevo, se sustituye el problema de separar la glucosa con el de separar el sorbitol, de similar complejidad. El uso de los agentes reductores usuales como las amalgamas de sodio o de aluminio, evidentemente, actúan sobre los FOS y los contaminan.

Otras opciones de reacciones químicas

Pudieran existir otras reacciones químicas (19), que podrían utilizarse para concentrar los FOS o, al menos, para eliminar la glucosa, entre ellas se encuentran la formación del compuesto de adición de la glucosa con el cloruro de sodio $[(C_6H_{12}O_6)_2.NaCl.H_2O]$, que forma con facilidad grandes cristales separables por filtración.

También pudiera explorarse la solubilidad de las sales que forman los carbohidratos con la cal, como es el caso de los sacaratos de calcio y del complejo fructosa/cal poco solubles. Tampoco podría excluirse que una acidificación controlada en pH y temperatura, en presencia de un alcohol, pueda no eliminar, sino convertir a las "impurezas" en más oligosacáridos, aunque no sean todos del tipo de los FOS originales y elevar su concentración a más del 90 %.

Se abren nuevas posibilidades de concentrar los FOS por vía química, no descritas anteriormente en la literatura, que ahorran tiempo y pudieran ser alternativas prometedoras.

CONCLUSIONES

1. Los FOS desarrollados presentan una pureza del 55 % y contienen, principalmente, glucosa (~22 %), fructosa (~3 %) y sacarosa (~20 %); se requiere alcanzar una pureza superior al 90 %.
2. La eliminación de glucosa, por reducción, es viable debido a su alta capacidad reductora, a diferencia de la 1-Kestosa y la sacarosa, cuyas propiedades reductoras son nulas o muy bajas.
3. La hidrólisis previa de la sacarosa, que genera más glucosa, permite aumentar la pureza de los FOS hasta más del 80 %.
4. El uso de reactivos de reducción presenta problemas de contaminación y dificultad para separar los productos de reacción de los FOS.
5. Se recomienda explorar la formación de sales insolubles con cal o cloruro de sodio para eliminar impurezas sin afectar los FOS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cano, R. Probiotics and the Microbiome: Mechanisms, Strain Selection, and the Future of Rational Formulation Design. Revista Anales de la Academia de Ciencias de Cuba. 2924. No. 4. ISSN 2304-0106.

2. Nobre, C. *et al.* Fructooligosaccharides production and the health benefits of prebiotics, in Current
3. Pérez, E. *et al.* WO2014044230A1. Método de obtención de 1-kestosa. Solicitada el 18 de septiembre del 2013 por el Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología. Concedida el 27 de marzo del 2014.
4. Capote, O. *et al.* Métodos analíticos por polarimetría y HPLC: correlaciones en una mezcla de fructo-oligosacáridos con 55 % de pureza. Revista ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar. 2022. No. 2, página 36. ISSN: 0138-6204.
5. Patente china CN1974779A. Método para preparar FOS granular. Solicitada por Jiangmen Liangzi Hi-tech Bioengineering Co. Ltd el 28 de noviembre del 2006. Concedida el 6 de junio del 2007.
6. Hidano, T. *et al.* Patente de EE.UU. 5463038. Método para producir cristales de 1-kestosa. Solicitada por la Federación de Houkuren de Asociaciones Agrícolas Cooperativas el 4 de septiembre de 1992. Concedida el 31 de octubre de 1995.
7. Gramblicka, M. and Polakovic, M. Adsorption equilibria of glucose, fructose, sucrose, and fructooligosaccharides on cation exchange resin. 2007. *J. Chem. Eng. Data*. Number 2, page 345.
8. Kuhn, R. Purificación de oligosacáridos a través de columnas de lecho fijo de zeolitas. Disertación para la obtención de la Maestría. Facultad de Ingeniería en Alimentos, Universidad de Campiñas (UNICAMP), Brasil, 2006. 95 páginas.
9. Kuhn, R. and Maugeri, F. Purification of fructooligosaccharides in an activated charcoal fixed bed column. *New Biotechnology*. 2010. Number 6.
10. Vanková, K. and Polakovic, M. Optimization of single-column chromatographic separation of fructooligosaccharides. *Process Biochemistry*. 2012, 45, page 1325.
11. Li, W.; Li, J.; Chen, T. and Chen, C. Study on nanofiltration for purifying fructo-oligosaccharides. I. Operation modes. *Journal of Membrane Science*. 2004, 245, page 123.
12. Zulhaj, R. *et al.* Separation of Fructose and Glucose via Nanofiltration in Presence of Fructooligosaccharides. *Membranes*. 2020, 10, page 298.
13. Nobre, C. *et al.* Strategies for the production of high-content fructo-oligosaccharides through the removal of small saccharides by co-culture or successive fermentation with yeast. *Carbohydr. Polym.* 2016, 136, page 274.
14. Honig, P. *Chapter 1. Chemical properties of sucrose, and Chapter 3. Physical and Chemical properties of the reducing sugars. En: Principles of Sugar Technology*. Vol. 1, 1st. edition, Elsevier, Amsterdam, Houston, NY and London, 1953. 767 pages.
15. Vajda, O. y Sáenz, T. *Capítulo 3. Carbohidratos. Propiedades y reacciones químicas. En: Química de los alimentos*. Tomo 1. 1^a edición. Editorial Científico – Técnico, La Habana, Cuba, 1976. 522 páginas.
16. Nenitsesku, C. *Capítulo IV. Sección 2. Carbohidratos. En: Química Orgánica (1^a edición en ruso)*. Tomo II. Editorial Literatura Extranjera, Moscú, URSS. 1963. 1 047 páginas.
17. ISO (International Sugar Organization). *Sugar Year Book (2023)*. Canada Square, Canary Wharf, London, E14 5AA, UK. ISBN: 978-92-990045-9-3.
18. Gonzalez, D.; Teixeira, J. y Nobre, C. *Chapter 11. Methods Applied to the Purification of Prebiotic Fructo-Oligosaccharides, pages 119 to 128. En Extraction, Characterization, and Functional Assessment of Bioactive Compounds*. niversities of Vigo, Spain, and Campinas, Brazil. 1st. edition, Springer Science + Business Media, LLC, part of Springer Nature, 1 New York Plaza, New York, NY 10004, U.S.A. 2024. ISBN 978-1-0716-3941-2ISBN. 182 pages.
19. Arias, S. y López, D. Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimentaria. *Lampsakos*. 2019, 22, página 123. DOI:10.21501/21454086.3252.