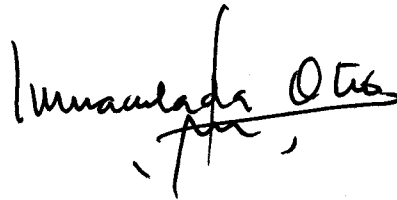


UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

* / 608

**"Optimización de la conservación de la semilla de girasol.
Procesos de extracción y refinación de su aceite"**

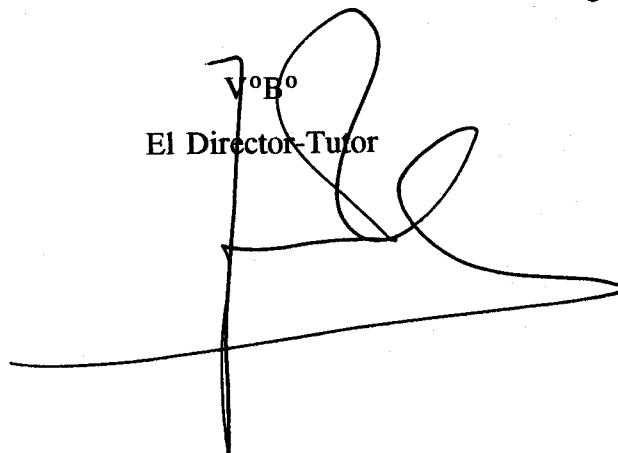
Trabajo presentado por la licenciada INMACULADA OTERO MATEOS para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.



Fdo: Inmaculada Otero Mateos

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE QUIMICA
BIBLIOTECA

Vº Bº
El Director-Tutor



Fdo: Dr. D. Juan Pereda Marín
Catedrático de Ingeniería Química del
Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

al

170

57

con

Sevilla,

11 de 1860
Reusaff 11

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. Juan Pereda Marín, por sus valiosas orientaciones y tener la amabilidad de dirigir esta Tesis.

A D. Juan Luis Casimiro-Soriguer Escofet, jefe de la división de Aceites de la factoría de Aceprosa en Sevilla, por su continua dedicación durante la dirección de esta Tesis.

A la dirección de la empresa Aceprosa, por las facilidades dadas para la realización de esta Tesis, especialmente a D. Manuel Gómez Ojeda, gerente industrial de la factoría de Sevilla.

A D. Vicente Benavent Chafer, jefe de laboratorio de Aceprosa (Sevilla), por sus apreciadas sugerencias para la realización de los análisis, así como al resto del personal de laboratorio y de fábrica.

A Dr. D. Fernando Romero Guzmán, por sus valiosas sugerencias, así como al personal del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla.

A la Dra. D^a M^a Victoria Ruiz Méndez, por sus inestimables orientaciones.

Por último, al CICYT por la concesión del proyecto ALI-0999-91, así como al Ministerio de Educación y Ciencia por concederme una beca OPI para la realización de la presente Tesis.

INDICE

| | |
|--|--------|
| 1. INTRODUCCION | pg 1 |
| 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS | |
| 2.1. La semilla de girasol | pg 4 |
| 2.2. El aceite de girasol | pg 5 |
| 2.3. Almacenamiento de semilla | pg 26 |
| 2.4. Extracción de aceite crudo | pg 33 |
| 2.5. Almacenamiento de aceite crudo | pg 36 |
| 2.6. Refinación | pg 37 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | |
| 3.1. Objetivos del trabajo | pg 40 |
| 3.2. Plan de trabajo | pg 40 |
| 3.3. Métodos analíticos | pg 42 |
| 3.4. Aparatos utilizados | pg 50 |
| 3.5. Muestras y dispositivos experimentales | |
| 3.5.1. Calidad del aceite extraído..... | pg 51 |
| 3.5.1.1. Influencia de la calidad de las materias primas: ensayos de extracción industrial | |
| 3.5.1.2. Influencia de las condiciones de almacenamiento del aceite crudo sobre su calidad | |
| 3.5.2. Calidad del aceite refinado..... | pg 69 |
| 3.5.2.1. Ensayos previos de refinación | |
| 3.5.2.2. Etapa de decoloración | |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSION | |
| 4.1. Evolución de compuestos de alteración durante la extracción | pg 81 |
| 4.2. Almacenamiento de semilla de girasol. Influencia de condiciones de almacenamiento | pg 95 |
| 4.3. Almacenamiento de aceite crudo de girasol | pg 111 |

| | |
|--|--------|
| 4.4. Control de alteración durante las etapas de refinación | pg 128 |
| 4.5. Estudio de la etapa de decoloración: influencia de las condiciones de operación | pg 134 |
| 4.6. Estudio de la decoloración: influencia de las tierras de blanqueo | pg 146 |
| 5. CONSIDERACIONES FINALES | |
| 5.1. Influencia del almacenamiento de la semilla | pg 154 |
| 5.2. Influencia de la etapa de extracción.. | pg 154 |
| 5.3. Influencia del almacenamiento de aceite crudo | pg 155 |
| 5.4. Influencia de las etapas de refinación | pg 156 |
| 6. CONCLUSIONES | pg 157 |
| 7. BIBLIOGRAFIA | pg 159 |

1. INTRODUCCION

El procesamiento de la semilla de girasol tiene gran importancia en nuestro país, donde su aceite ocupa el segundo lugar en importancia, tanto de fabricación como de consumo. Sin embargo, éste no ha sido un tema de estudio preferente en España.

La semilla de girasol presenta como principal problema su almacenamiento, ya que, durante el mismo, el aceite crudo obtenido de la semilla sufre alteraciones, observadas en datos industriales, que tienen a la humedad del grano como factor determinante.

La campaña de girasol empieza en la zona Sur de España a finales del mes de Julio, terminando normalmente en Septiembre. Sin embargo, en la zona Centro se puede dilatar hasta Diciembre, con el consiguiente aumento en la humedad de la semilla recogida en época y zonas más lluviosas que el Sur. El problema del almacenamiento de semilla con humedad es importante tanto desde un punto de vista de calidad del aceite como desde un aspecto económico, ya que la semilla húmeda se autocombustiona con mucha facilidad, con las consiguientes implicaciones económicas. Por otra parte, el grano que ha sufrido una situación de este tipo experimenta una gran alteración, rápidamente observable por un aumento de la acidez y del color del aceite crudo obtenido.

Cuando la semilla de girasol se somete a las operaciones de acondicionamiento y extracción propiamente dichas, sufre roturas y calentamientos que presumiblemente deben de provocar alteraciones que hasta el momento no han sido caracterizadas y que sí han sido objeto de estudio en el presente trabajo, dada la importancia que tiene la aparición de compuestos alterados en la calidad del aceite. Por otra parte, el

aceite crudo que sale de la planta de extracción puede llevar sólidos en suspensión (finos) que no son retenidos en la etapa de filtrado, además de otros componentes que están disueltos en el aceite a la temperatura de filtración (80 °C). Durante el almacenamiento se produce un enfriamiento del aceite crudo, produciéndose una decantación tanto de los finos como de los otros componentes que se insolubilizan al bajar la temperatura y que, al depositarse en el fondo de los depósitos, forman lo que se conoce como "fondos de tanque", que provocan cambios en los parámetros de calidad del aceite, como es el aumento de acidez y de color, entre otros.

Tanto el primer punto expuesto, referente a la conservación de semillas de girasol, como el relativo al almacenamiento de aceite crudo, son temas poco tratados en la bibliografía española, mientras que abunda, sobre todo en el primer caso, bibliografía de Europa oriental. Debido a ello, en el presente trabajo se han realizado dichos estudios principalmente con semilla de producción nacional y de importación, en los casos en que no se pudo conseguir semilla nacional, debido a la sequía.

Estas alteraciones del aceite crudo de girasol, tanto en el caso del almacenamiento de semilla como en el del propio aceite, son a veces subsanables durante el proceso de refinación, pero no en su totalidad. Esto es lo que sucede, por ejemplo, con ciertos compuestos de elevada polaridad que se producen por oxidación y por efecto de la temperatura, mientras que la hidrólisis da lugar a ácidos grasos libres que sí se eliminan casi totalmente durante la refinación. Sin embargo, debe procurarse minimizar la alteración, en primer lugar por el alto coste económico que conlleva,

tanto en concepto de eliminación de sustancias indeseables como de pérdidas de producto y, en segundo lugar, por la necesidad de aumento de calidad en el producto final destinado al consumo humano. Por tanto, es importante intentar mejorar los procesos de refinación, en general, para obtener aceites refinados de alta calidad.

Por todo ello, la principal finalidad de este trabajo es el estudio de las variables que más afectan durante todos los pasos del procesamiento de las semillas de girasol, tanto en su almacenamiento como en la extracción y refinación, a la aparición y evolución de las alteraciones antes mencionadas, así como el estudio de éstas en más profundidad. Esto permitirá por tanto el control de dichas variables a escala industrial, con la consiguiente mejora en la calidad del producto, así como la minimización de pérdidas económicas.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1. LA SEMILLA DE GIRASOL

El aceite de girasol se extrae de las semillas de *Helianthus annuus*, planta de la familia de las compuestas originaria de Méjico (1). En el pasado se cultivaba sólo como planta ornamental, pero actualmente se considera como una de las mejores materias primas oleícolas debido a las excelentes propiedades de su aceite, entre otras:

- alto factor de digestibilidad (97%)
- gran cantidad de tocoferol (vitamina E)
- alto nivel de ácidos grasos poliinsaturados, sobre todo el ácido linoléico (en torno al 68% del total de ácidos grasos) y que es uno de los esenciales para el organismo humano.

La composición media de una semilla de girasol es la siguiente (1):

- grano: 60-70%
- cáscara: 30-40%

La riqueza grasa de las distintas variedades del girasol oscila entre el 28 y el 50%, sin cáscara. Esta también tiene grasa, aunque nunca en menor cantidad del 0,5% (1), que en su mayor parte está en forma de ceras (ésteres de ácidos grasos con alcoholes grasos de cadena larga). Estas ceras provocan problemas en la refinación del aceite, haciendo necesario un descerado efectivo para eliminar la turbidez causada por ellas.

El aceite de girasol ocupa el tercer o cuarto lugar, según campañas, entre los aceites vegetales producidos en el Mundo, compartiendo puesto con el

aceite de colza, y siempre en un orden de la mitad de producción que el aceite de soja, que es el segundo tras el aceite de palma (tabla I) (2).

El principal productor de semillas de girasol es la antigua URSS, con más de la cuarta parte de la producción mundial (fig. 1, tabla II), de donde pasó a otros países de la Europa del Este, donde es un cultivo muy extendido al haberse conseguido variedades con gran resistencia a las condiciones climáticas extremas y una conservación muy buena de las semillas durante periodos prolongados de tiempo.

En cuanto a la producción en España, se trata actualmente de la principal semilla oleaginosa en producción y en consumo de su aceite (tabla III).

2.2. EL ACEITE DE GIRASOL

2.2.1. COMPOSICION

2.2.1.1. Glicéridos:

Los aceites vegetales en general, y el de girasol en particular, están básicamente formados por triglicéridos, que son ésteres de ácidos grasos con la glicerina. La reacción de formación del triglicérido, conocida como esterificación, es de tipo reversible; cuando esto ocurre, se producen ácidos grasos libres mediante la reacción de hidrólisis (fig. 2) (3).

Los ácidos grasos pueden ser iguales o diferentes entre sí, dando lugar a un triglicérido simple o a uno mixto, respectivamente. En la Naturaleza, los ácidos grasos tienen tendencia a disponerse de modo que los más insaturados suelen esterificar la posición 2 de la

**Tabla I.- Utilización mundial de grasas y aceites
(millones de t)**

| | 1993-1997 | 2008-2012 |
|-------------|-----------|-----------|
| Palma | 15.355 | 29.800 |
| Soja | 17.858 | 25.130 |
| Colza | 10.089 | 15.550 |
| Girasol | 8.355 | 12.048 |
| Sebo/Girasa | 6.956 | 8.055 |
| Lardo | 5.723 | 7.712 |
| Manteca | 6.034 | 6.899 |
| Algodón | 4.223 | 5.934 |
| Maní | 4.238 | 5.740 |
| Palmiste | 1.982 | 3.509 |
| Coco | 3.000 | 3.275 |
| Maiz | 1.680 | 2.749 |
| Oliva | 2.009 | 2.127 |
| Pescado | 1.196 | 1.331 |
| Sésamo | 707 | 940 |
| Lino | 644 | 884 |
| Ricino | 449 | 549 |

**Tabla II.- Principales países productores de semilla
de girasol (millones de t)**

| | 1993/94 | 1994/95 | 1995/96 |
|-----------------|---------|---------|---------|
| UE-15 | 3,62 | 4,06 | 3,45 |
| EUROPA DEL ESTE | 2,43 | 2,47 | 2,74 |
| Ex-URSS | 5,25 | 4,42 | 5,40 |
| EEUU | 1,17 | 2,15 | 2,00 |
| ARGENTINA | 4,00 | 5,45 | 5,00 |
| CHINA | 1,34 | 1,43 | 1,50 |
| INDIA | 1,40 | 1,41 | 1,40 |
| TURQUIA | 0,82 | 0,74 | 0,70 |
| OTROS | 1,35 | 1,50 | 1,50 |
| TOTAL | 21,36 | 23,65 | 23,72 |

PRINCIPALES PRODUCTORES DE SEMILLA DE GIRASOL (1995/1996)

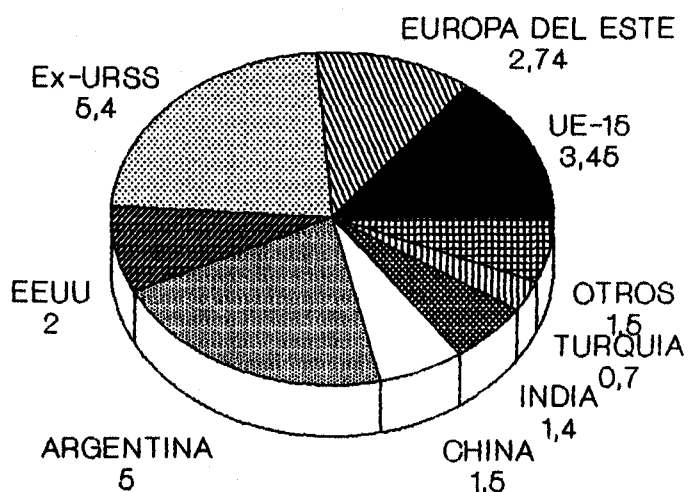


FIG. 1

Tabla III. – Evolución de la producción de principales semillas oleaginosas en España (t)

| | 1990/93 | 1994 | 1995 |
|---------|---------|---------|---------|
| GIRASOL | 595.235 | 299.208 | 132.957 |
| ALGODON | 190.667 | 102.071 | 77.197 |
| COLZA | 831 | 24.053 | 17.112 |
| SOJA | 2.137 | 3.578 | 467 |
| CARTAMO | 406 | 70 | 55 |

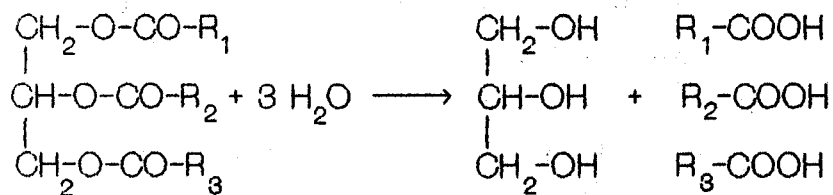


FIG. 2

Tabla IV. - Composición de ácidos grasos del aceite de girasol

| Nom. Común | Nom. Abrev | %A. Grasos |
|--------------|------------|------------|
| Láurico | C 12:0 | <0,1 |
| Mirístico | C 14:0 | <0,1 |
| Palmitico | C 16:0 | 5-8 |
| Palmitoleico | C 16:1 | <0,2 |
| Estearico | C 18:0 | 3-7 |
| Oleico | C 18:1 | 15-85 |
| Linoleico | C 18:2 | 50-72 |
| Linolénico | C 18:3 | <0,2 |
| Aráquico | C 20:0 | <0,6 |
| Gadoleico | C 20:1 | <0,3 |
| Behénico | C 22:0 | <1 |

glicerina (4). Las distintas posiciones de los ácidos grasos en un triglicérido mixto da lugar a isómeros geométricos, ópticos y de posición (3).

Al hablar de la reacción de hidrólisis, se ha dicho que se producen ácidos grasos libres; si esta reacción se completase de forma total, daría lugar a ácidos grasos libres y glicerol, pero si esto no sucediera, se formarían además glicéridos parciales, es decir, mono- y diglicéridos. La formación de este tipo de compuestos también tiene un orden de prioridad, al igual que ocurría en la esterificación de los ácidos grasos: los monoglicéridos prioritarios son los que tienen esterificadas las posiciones 1 y 3 de la glicerina, mientras que los diglicéridos prioritarios son los 1,2- y 2,3-diglicéridos (3). Del mismo modo que sucedía en el caso de los triglicéridos, aquí también se dan las isomerías.

2.2.1.2. Ácidos grasos:

Son cadenas con un número generalmente par de átomos de carbono que, para el caso del girasol, oscila entre 12 y 22, de tal modo que su biosíntesis se realiza por adición o pérdida de dos átomos de carbono. Cuando hay dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos, éstos empiezan siempre en el carbono noveno, y los demás se van introduciendo siguiendo la misma secuencia: con un grupo metileno entre cada doble enlace (5). Los ácidos grasos poliinsaturados son muy importantes, principalmente los ácidos linoleico y linolénico (18:2 y 18:3, respectivamente), siendo el primero un ácido graso esencial.

En la fig. 3 se observa el mecanismo de oxidación de un ácido graso monoinsaturado, y en la fig. 4 se

muestra la influencia de la existencia de otro doble enlace en dicho mecanismo, con el consiguiente aumento de productos de oxidación (6).

La composición típica en ácidos grasos del aceite de girasol se muestra en la tabla IV.

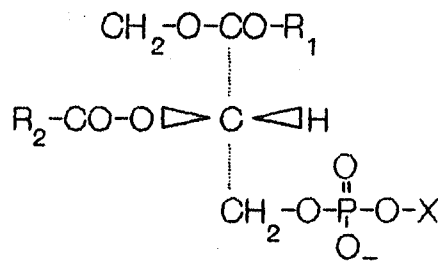
2.2.1.3. Fosfolípidos:

Son compuestos de tipo glicerídico en los que las posiciones 1 y 2 del glicerol están esterificadas con ácidos grasos, y la posición 3 con un fosfato (fig. 5). Dependiendo del radical que se fije en la posición X, variará el nombre del fosfolípido (fig. 6). Este tipo de compuestos son sinergistas con los tocoferoles en su actividad antioxidante (7,8). Forman parte de lo que técnicamente se conoce como "gomas".

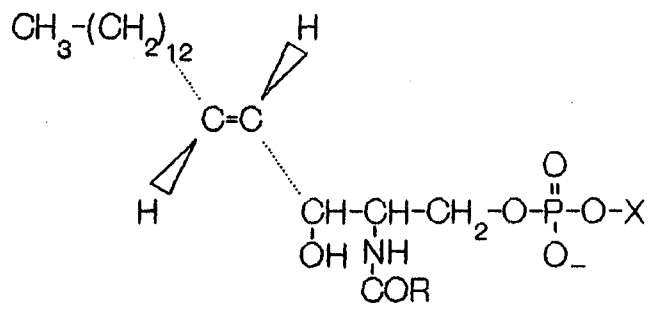
2.2.1.4. Esteroles:

Son parte importante del insaponificable del aceite, es decir, de la fracción que no puede sufrir la reacción de saponificación. El insaponificable engloba a una gran variedad de compuestos, entre otros hidrocarburos, fenoles, clorofilas y carotenoides.

Los esteroles son compuestos cíclicos, con estructura del tipo ciclopentano-perhidrofenantreno como la mostrada en la fig. 7. Son característicos en gran medida de cada aceite, siendo la composición media de esteroles del aceite de girasol la de la tabla V (9). En ella se aprecia que el mayoritario es el β -sitosterol, que es el esteroles que está siempre en mayor cantidad en todos los aceites vegetales. El girasol no tiene un esteroles característico que pudiera utilizarse para la identificación de dicho aceite.

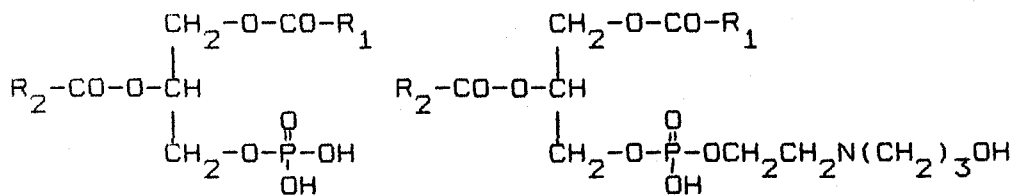


GLICEROFOSFOLIPIDO



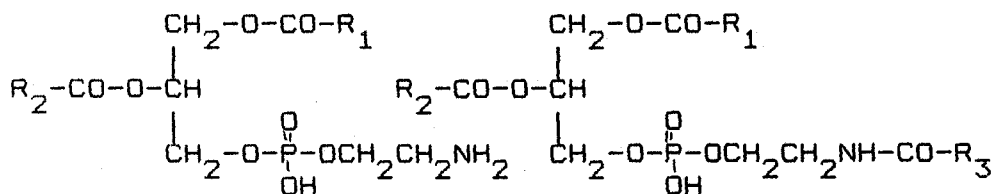
ESFINGOFOSFOLIPIDO

FIG. 5



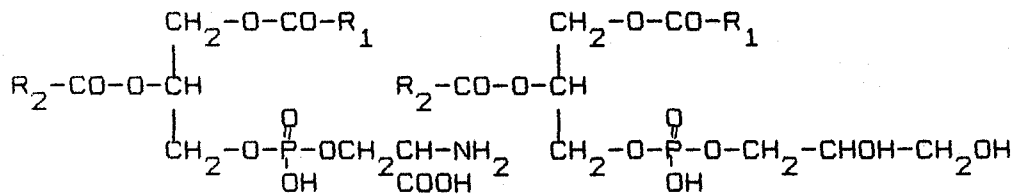
I. ACIDO FOSFATIDICO

II. FOSFATIDIL COLINA
(LECITINA)



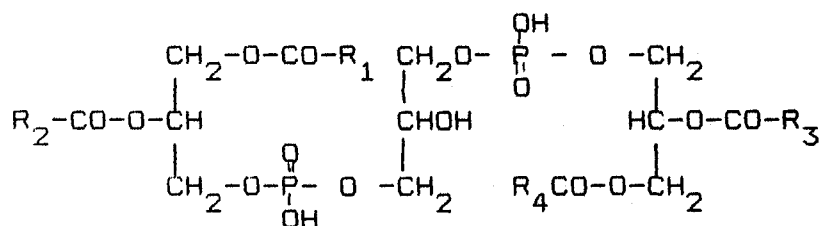
III. FOSFATIDIL
ETANOLAMINA

IV. N-ACIL FOSFATIDIL
ETANOLAMINA

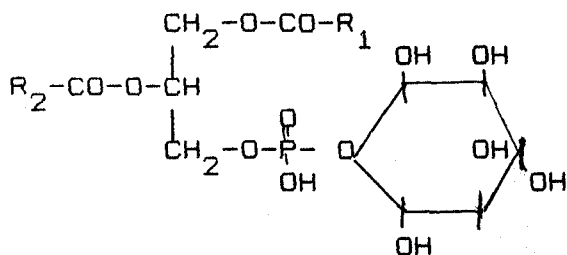


V. FOSTATIDIL SERINA

VI. FOSFATIDIL GLICEROL

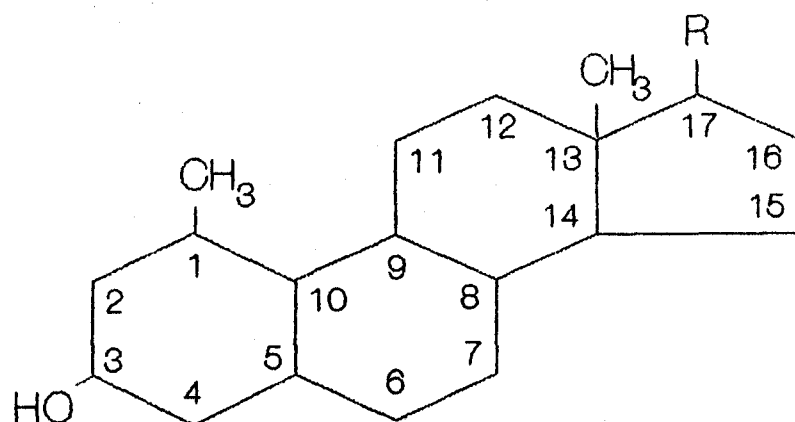


VII. DIFOSFATIDIL GLICEROL (CARDIOLIPINA)



VIII. FOSFATIDIL-MIO-INOSITOL

FIG.6



| | | |
|----|---|---------------------|
| R: | $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | COLESTEROL |
| | $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | β -SITOSTEROL |
| | $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | ESTIGMASTEROL |

FIG. 7

Tabla V. – Composición de esteroides del aceite de girasol (%)

| | |
|---------------------------|-----------|
| Colesterol | <0,5 |
| Campesterol | 6,5-10,5 |
| Estigmasterol | 6,0-12,5 |
| β -Sitosterol | 55,0-67,5 |
| Δ -7-estigmasterol | 16,0-26,0 |

2.2.1.5. Tocoferoles:

También forman parte del insaponificable del aceite, y su función principal es la de actuar como antioxidantes naturales. Hay tres tipos: el α -, β - y γ -tocoferol, siendo el α -tocoferol el representado en la fig. 8. Estos compuestos permanecen en el aceite crudo, y desaparecen casi en su totalidad durante la refinación (10,11), por lo que para estabilizar el aceite es necesario adicionar sustancias antioxidantes.

2.2.1.6. Pigmentos:

Principalmente son de dos tipos:

a) Carotenos: son los responsables de la coloración amarillo-rojiza en los aceites vegetales. Estructuralmente se trata de grupos isoprenoides o cadenas hidrocarbonadas de alta insaturación, que se unen en distintas configuraciones cíclicas y no cíclicas. La estructura del β -caroteno se muestra en la fig. 9.

b) Clorofilas: son los compuestos responsables de la coloración verdosa de ciertos aceites vegetales, como es el caso del oliva. Este pigmento no tiene mucha importancia en el caso del aceite de girasol, en el que tienen gran relevancia los carotenos.

2.2.1.7. Ceras:

Se trata de ésteres de ácidos grasos (20 a 28 átomos de carbono) y alcoholes grasos de cadena larga (22 a 30 átomos de carbono). En el caso del girasol, se encuentran presentes en la cáscara, siendo uno de los aceites con una mayor proporción de ceras, sobre todo

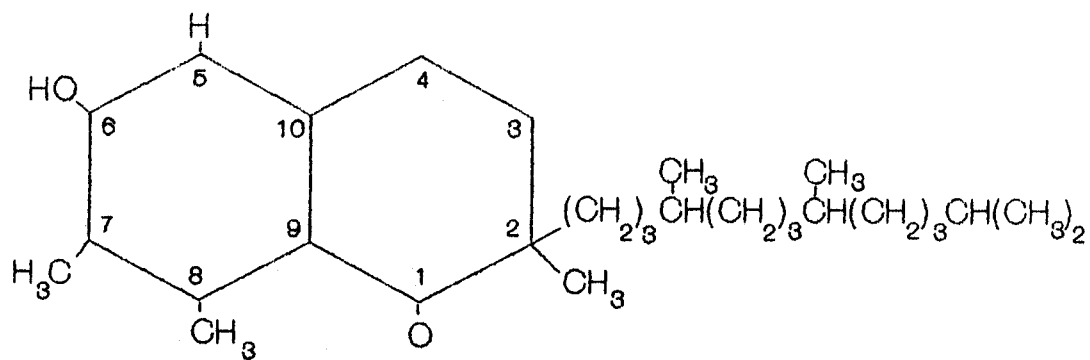


FIG. 8

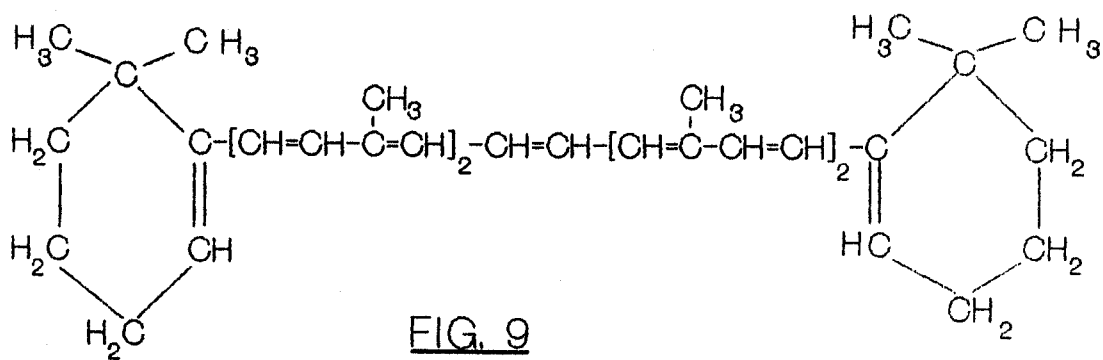


FIG. 9

cuando no se ha hecho un buen descascarillado previo a la extracción. En los aceites crudos de girasol se encuentran en un intervalo de 200 a 3500 ppm (12), mientras que después del descerado pasan a estar en unas cantidades inferiores a 80 ppm (13).

Hasta aquí una composición general del aceite de girasol en su estado natural. Sin embargo, cuando éste sufre alteración, se forman otros compuestos.

2.2.2. ALTERACIONES: FORMACION DE COMPUESTOS

Básicamente y en general, un aceite o grasa puede sufrir tres tipos de alteraciones a lo largo de su procesado:

- Hidrolítica
- Térmica
- Oxidativa

que se van a estudiar seguidamente.

Los compuestos polares presentan el problema, en el aceite crudo, de no poderse eliminar en su totalidad durante la refinación. Sólo los ácidos grasos libres procedentes de la alteración hidrolítica pueden ser retirados del aceite en un porcentaje importante (14). Debido a que el aceite de girasol es mayoritario en ácidos grasos poliinsaturados, y que la presencia de dobles enlaces conjugados favorece la autooxidación, la tendencia a sufrir alteraciones oxidativas es alta, con lo cual, al no poder ser eliminados totalmente durante la refinación y ser un proceso en cadena, la estabilidad del aceite será probablemente más baja.

2.2.2.1. Alteraciones hidrolíticas:

El esquema de este proceso se muestra en la fig. 2. Las alteraciones hidrolíticas se caracterizan por una reducción de peso molecular en el compuesto de alteración (diglicérido o monoglicérido) con respecto al no alterado (triglicérido), por pérdida de radicales.

Los ácidos grasos libres tienen gran influencia sobre otro tipo de alteraciones, debido a su actividad prooxidante (15). Este efecto se ve potenciado al aumentar el número de insaturaciones, como es el caso de la familia de ácidos grasos insaturados de 18 átomos de carbono (oleico, linoleico, linolénico).

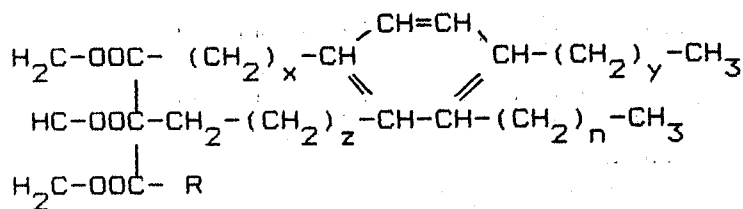
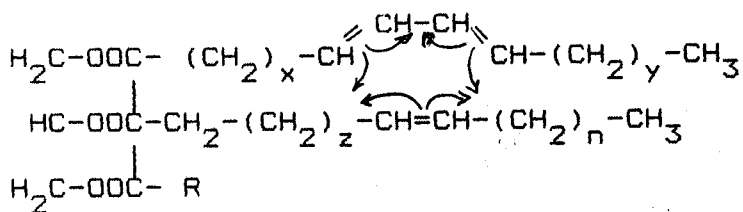
2.2.2.2. Alteraciones térmicas:

Este tipo de alteraciones se dan debido a las temperaturas altas que se utilizan en el proceso, originando la formación de tres tipos principales de compuestos:

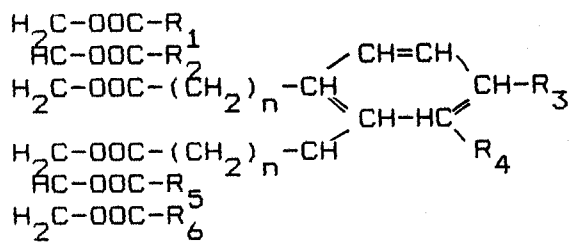
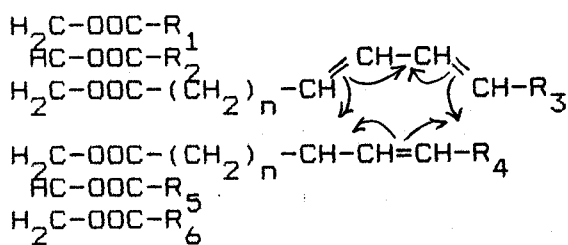
- dímeros
- polímeros
- monómeros cíclicos

además de dar lugar a aldehidos y cetonas, que se producen por termolisis pero que representan una parte poco significativa de las alteraciones térmicas. En cuanto a los compuestos de alteración más usuales, los dímeros y los polímeros se forman por interacciones inter-cadenas, mediante condensaciones de Diels-Alder (fig. 10) y puentes carbono-carbono (fig. 11). Por otra parte, los monómeros cíclicos se forman por reestructuración molecular (fig. 12).

En todos estos casos, el triglicérido que se



A) DIMERO DE DIELS-ALDER INTRAMOLECULAR



B) DIMERO DE DIELS-ALDER INTERMOLECULAR

FIG. 10

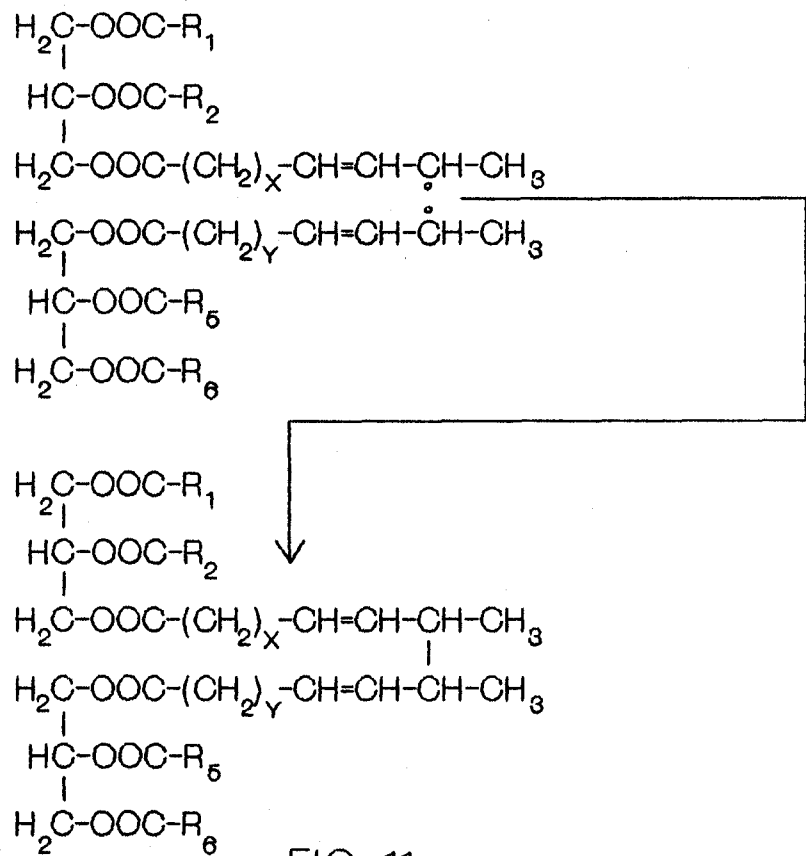


FIG. 11

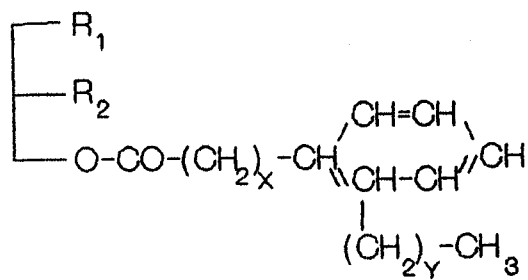
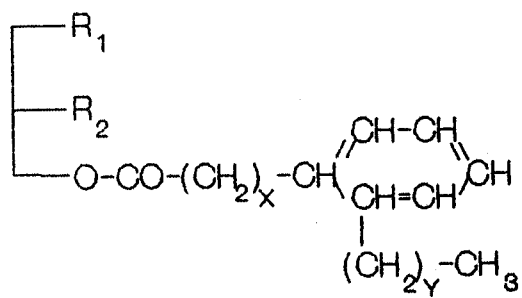


FIG. 12

dimeriza, se polimeriza o sufre una ciclación experimenta un aumento en su peso molecular.

2.2.2.3. Alteraciones oxidativas:

Se producen por la acción del oxígeno atmosférico sobre las insaturaciones de los ácidos grasos y glicéridos, que son centros activos para la oxidación. Al igual que sucedía con los compuestos resultantes de la alteración térmica, aquí también se observa un aumento en el peso molecular con respecto a los compuestos no alterados.

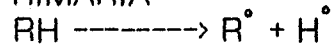
La oxidación se produce mediante un mecanismo vía radicales libres (16) que se muestra en la fig. 13, y que se ve catalizado por la luz, por otros peróxidos del medio y por metales.

Debido a que se trata de un proceso vía radicales libres, en la fase de terminación se producen roturas y recombinaciones que dan lugar a un gran número de compuestos, entre los que se encuentran alcanos, alquenos, alcoholes, aldehidos y cetonas (17,18). Estos últimos están directamente relacionados con las propiedades organolépticas del aceite, ya que un aumento en el contenido de este tipo de compuestos se correlaciona con la aparición de síntomas de rancidez (19), que sin embargo es difícilmente correlacionable con parámetros medidos química o físicamente, como son el índice de peróxidos o la absorción en el ultravioleta, aunque hay estudios referidos a ello (20).

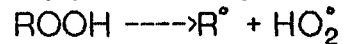
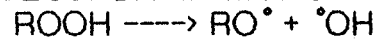
El principal mecanismo de formación de compuestos volátiles se muestra en la fig. 14. Cuando los compuestos que sufren este proceso de oxidación tienen

A) INICIACION

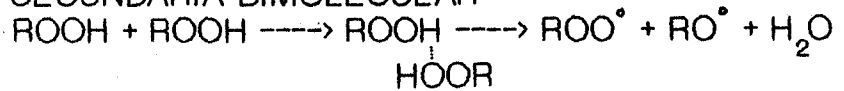
A.1) PRIMARIA



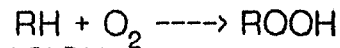
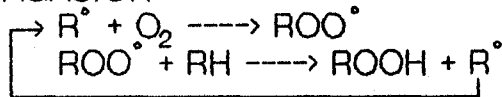
A.2) SECUNDARIA MONOMOLECULAR



A.3) SECUNDARIA BIMOLECULAR



B) PROPAGACION



C) TERMINACION

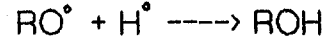
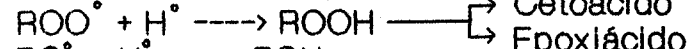
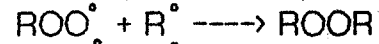
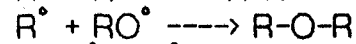


FIG. 13

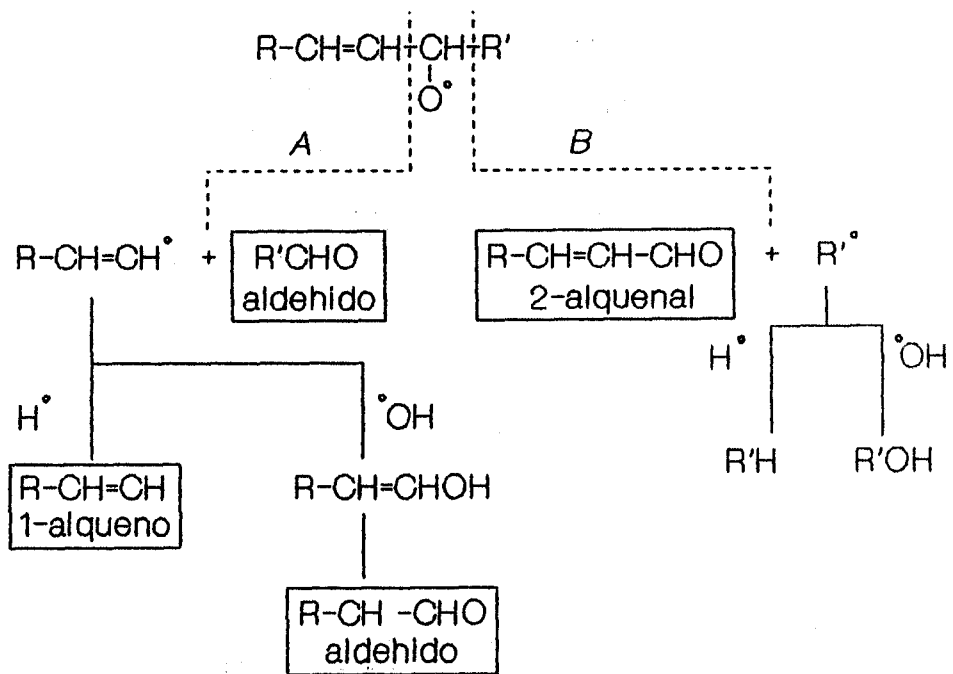


FIG. 14

más de una insaturación, las reacciones posibles se hacen más complejas, debido a que se produce una resonancia de los dobles enlaces, con lo cual se multiplica el número de centros activos para que se produzca el inicio de la reacción radicalaria. Este hecho se debe principalmente a que el grupo metileno que se encuentra entre las insaturaciones en los ácidos grasos poliinsaturados es muy activo, de modo que éstos son los primeros que se oxidan, siendo a su vez catalizadores para la oxidación de los monoinsaturados (21). En las fig. 3 y 4 se muestra de forma comparativa la etapa de iniciación en el ácido oleico (18:1) y en el ácido linoleico (18:2).

2.3. ALMACENAMIENTO DE SEMILLA

2.3.1. GENERALIDADES (22)

Las semillas oleaginosas son capaces de soportar largas temporadas de almacenamiento con relativamente poca degradación del aceite que contienen, siempre que se procuren mantener unas buenas condiciones de conservación. Sin embargo, cuando se dan condiciones inadecuadas de temperatura y humedad, se producen problemas en el almacenamiento, que pueden llegar a ser tan graves como para hacer que dicha semilla sea inutilizable para beneficiar el aceite que contiene.

Durante el almacenamiento en las condiciones habituales, se produce la germinación de las semillas. Es decir, a pesar de haber sido recolectadas, poseen aún una intensa actividad biológica, debido a que sus constituyentes, esto es, proteínas, carbohidratos y grasa, son la reserva energética de la planta en germinación, y no cesa su actividad respiratoria.

La alteración de las semillas oleaginosas va acompañada de dos efectos fácilmente observables:

19.- Consumo de oxígeno: se debe a la actividad fisiológica (respiración), que está influida por diversas causas. Mientras en semillas sanas con poca humedad se produce una liberación de menos de 0,1 cm³ de CO₂ por gramo de semilla y día, en semillas alteradas con alta humedad puede llegar a valores iguales o superiores a 5 cm³.

20.- Desprendimiento del calor de respiración: este efecto puede llegar a ser tan importante que, al margen de la alteración que se puede provocar en el aceite debido a su alta temperatura, la semilla puede quedar carbonizada, teniendo por tanto que ser desechada para su utilización.

El factor considerado como más importante sobre la alteración de las semillas oleaginosas es la humedad, pero no tanto la correspondiente a la semilla en sí misma, sino la humedad del aire en los intersticios de los granos (23, 24). Igualmente, se han realizado estudios comparativos de influencia de la humedad ambiente sobre la alteración de la semilla (25, 26, 27, 28, 29).

Si la semilla tiene una humedad más alta de la adecuada (estos niveles de humedad son característicos de cada tipo de semilla), se recomienda que se someta a secado previo antes de su procesamiento, y dicho secado puede influir en sus características y en las del aceite (30, 31).

Otro factor que puede resultar importante en la alteración de la semilla es la temperatura durante el

almacenamiento. Hay estudios en los que se ha observado que, como en otros vegetales, tiene importancia en la velocidad de consumo de oxígeno (32, 33).

Hasta ahora se ha hablado de dos factores que afectan a la alteración: humedad y temperatura. Sin embargo, otro factor importante son las enzimas y los microorganismos, aunque están interrelacionados con los factores anteriores. En las semillas hay una humedad crítica en torno a la cual se favorece la actividad enzimática de las lipasas; en cuanto al crecimiento de los microorganismos, hay estudios según los cuales empieza a tener gran relevancia a partir de dicho valor crítico (34) y en otros es de importancia para valores inferiores a él (35). Por otra parte, se ha detectado que a temperaturas superiores a 50-55 °C se produce la muerte térmica de los mohos más comunes de linaza y girasol (36), aunque a partir de dichas temperaturas la alteración es tan grande que este aspecto pierde importancia.

Actualmente se siguen realizando estudios sobre los mecanismos de acción de las enzimas responsables de la alteración enzimática (37): existe una actuación secuencial de enzimas lipolíticos y oxidativos. Entre los primeros se pueden citar las lipasas, fosfolipasas y glicosíldiglicéridolipasas, que originan los ácidos grasos libres a partir de triglicéridos, fosfolípidos y glicolípidos, respectivamente. En cuanto a los enzimas responsables del proceso oxidativo de los ácidos grasos libres, se denominan lipoxigenasas y actúan formando hidroperóxidos que a su vez se descomponen en una gran variedad de compuestos (fig. 15).

La alteración de semillas oleaginosas rotas se favorece debido a que de ese modo se facilita el ataque

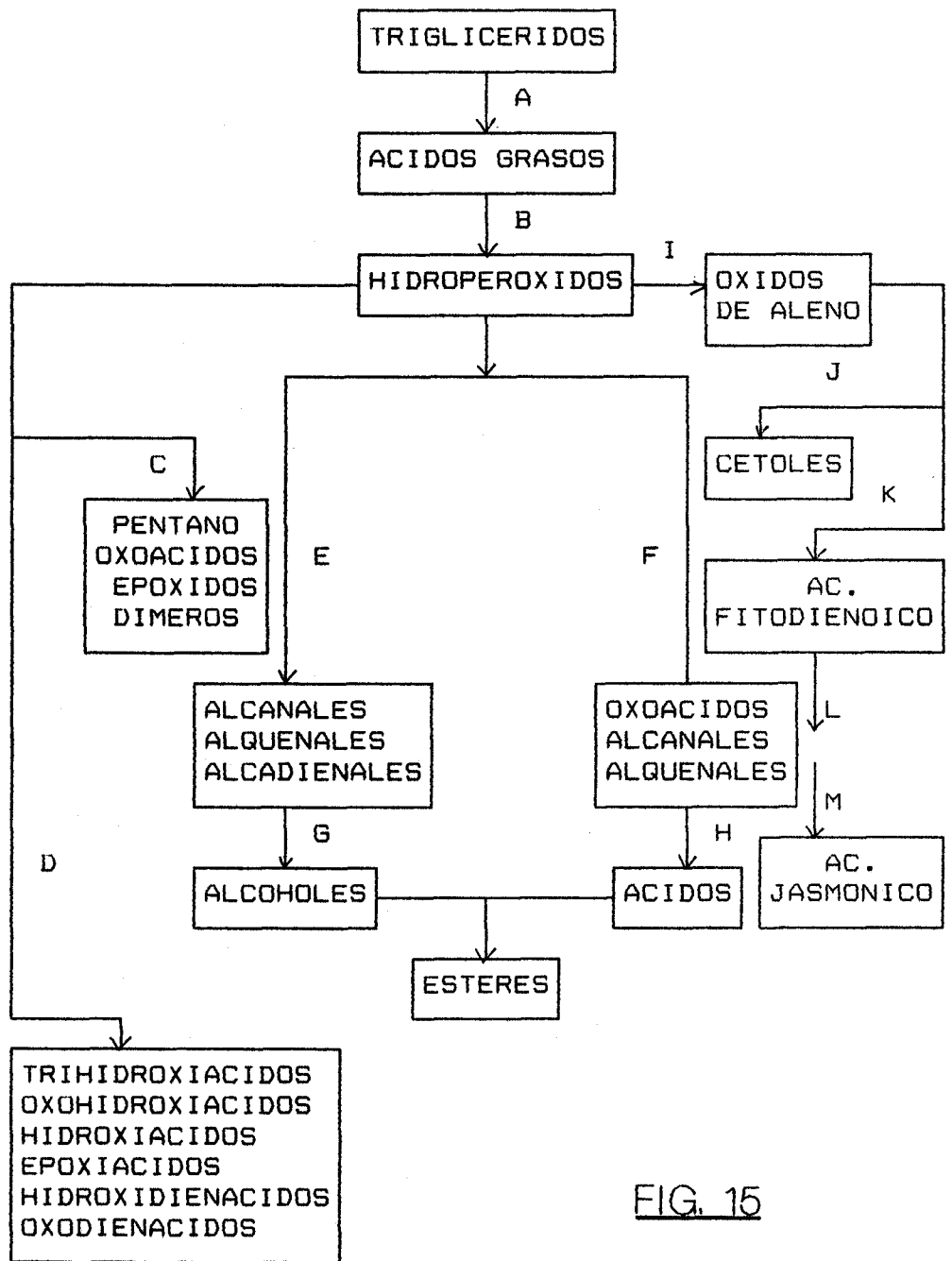


FIG. 15

- A: LIPASAS
- B: LIPOXIGENASA
- C: LIPOXIGENASA ANAEROBICA
- D: LIPOXIGENASA AEROBICA
- E: LIPOXIGENASA
- F: HIDROPEROXIDO LIASA
- G: ALCOHOL DESHIDROGENASA
- H: ALDEHIDO DESHIDROGENASA
- I: HIDROPEROXIDO DEHIDRASA
- J: HIDROLISIS NO ENZIMATICA
- K: OXIDO DE ALENO CICLASA
- L: ACIDO CETOFITODIENOICO REDUCTASA
- M: REACCIONES DE β -OXIDACION

de microorganismos, la alteración enzimática y la oxidación del aceite contenido en la semilla. Por esta razón, las semillas descascarilladas se conservan peor que las que aún tienen la cáscara, y las partidas peor que las enteras. Este efecto de alteración por rotura se intensifica si se producen finos en lugar de cortes limpios.

Se han realizado estudios sobre los efectos de la oxidación en la conservación de semillas en atmósferas modificadas, usando hidrógeno en el caso del algodón (38); nitrógeno y vacío en soja (39); nitrógeno en cereales y semillas oleaginosas en general (40); CO₂ en girasol (32); y nitrógeno o vacío en maní descascarillado (41, 42). Como conclusiones parece que resulta ventajoso el uso de estas atmósferas, ya que se consigue una estabilización de las variables (principalmente de la acidez), y sus costes de instalación y mantenimiento son bajos, además de resultar un método barato desde el punto de vista energético tanto en valores absolutos como comparando con el tratamiento de frío alternativo en el caso del maní, y consiguiendo la eliminación de plagas.

Se ha comprobado que una alteración profunda de las semillas durante el almacenamiento dificulta su posterior manipulación mecánica, conduciendo a bajos rendimientos e incluso a la alteración del aceite.

2.3.2. SEMILLA DE GIRASOL

La semilla de girasol es un material higroscópico (26), siendo esta característica más acusada en el caso de semillas biológicamente dañadas por hongos (27). La aparición de este tipo de plagas se relaciona directamente con el aumento de humedad; por otra parte,

ambos factores están relacionados con un aumento de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo obtenido a partir de la semilla (25, 26, 28, 43, 44).

La humedad crítica para la semilla de girasol, a partir de la cual se dan problemas durante el almacenamiento, está en torno al 7% para una temperatura de 20 °C (44), ya que en esas condiciones se observa que el contenido en ácidos grasos libres se mantiene constante, a la vez que decrece la población de hongos.

Igualmente, se ha podido detectar un aumento en el contenido de aflatoxina en la semilla, aunque en atmósferas controladas de alto contenido en anhídrido carbónico este efecto se ve disminuido (45).

Otro factor influyente en la evolución de la semilla es la temperatura, aunque en menor medida que la humedad (32). Se observa que a menor temperatura (20°C), la humedad de la semilla se mantiene, mientras que a 44°C tiende a disminuir; el valor de los peróxidos es mayor a mayor temperatura, y el efecto más acusado se aprecia en el contenido de ácidos grasos libres, ya que a 20°C se mantiene más que a 44°C. Estos efectos se ven potenciados al usar atmósferas de alto contenido en anhídrido carbónico.

En la semilla de girasol almacenada durante un largo periodo de tiempo se observan cambios en la composición de los esteroides (46), principalmente una disminución del δ -5-avenasterol y del δ -7-estigmastenol, después de diez meses de almacenamiento, con respecto a la semilla fresca.

2.3.3. OTRAS SEMILLAS

Los efectos que la alteración globalmente considerada tiene sobre el aceite de las semillas se ha estudiado desde hace mucho tiempo debido a la gran importancia del tema desde un punto de vista industrial.

Hay artículos referentes a semillas de algodón (47), soja (48, 49, 50, 51) y cacahuete (52), todas ellas almacenadas con alta humedad, en los que se expone que no se ha detectado pérdida en el contenido total de grasa. En el aceite de semillas de algodón y cacahuete se ha observado un aumento en la conjugación diénica, directamente relacionada con la oxidación (53).

La bibliografía sobre la semilla de soja es muy extensa, probablemente por ser el primer cultivo oleaginoso en importancia a nivel mundial, incidiendo igualmente en el estudio de la influencia de los distintos niveles de humedad (54). En la referencia anterior se llega a la conclusión de que el contenido óptimo de humedad para una buena conservación del haba de soja se encuentra en torno al 13%. En relación al efecto que la humedad tiene sobre la semilla de soja almacenada, se ha podido observar que a mayor humedad se produce un aumento de la acidez, del contenido en fósforo y de los compuestos volátiles (33, 55). Estos compuestos volátiles están directamente relacionados con el aroma y el sabor, lo cual explica la especial tendencia de la semilla de soja a la reversión del sabor (56). De todos los efectos observados, el de incremento de la acidez es el más importante.

Otro factor a tener en cuenta es el grado de madurez de la semilla al ser almacenada. En el caso de la soja, se ha observado que, en habas más inmaduras,

existe una menor actividad de la lipoxigenasa, y dan lugar a un aceite crudo de color más verde y con mayor acidez que en semillas maduras (57, 58). Los estudios recopilados se centran, por tanto, principalmente en el color, acidez y productos de oxidación.

Por otra parte, se ha detectado la presencia de productos de alteración coloreados que son difícilmente eliminables durante la refinación, influyendo además en la estabilidad (59). Esto es especialmente importante en el caso de la soja, debido a que tiene un alto contenido en ácido linolénico (18:3), con lo cual tiene muchos centros activos susceptibles de recibir el ataque del oxígeno atmosférico.

Para prevenir el deterioro durante el almacenamiento, además de trabajar con atmósferas inertes a la oxidación, como se ha expuesto anteriormente, también se ha planteado la posibilidad de calentar en microondas la semilla de algodón (60). De este modo se consigue la disminución de la humedad, manteniendo la calidad tanto del aceite como de las proteínas, mientras que en la semilla no sometida al calentamiento con microondas se produce una degradación de dichas proteínas además de un aumento de la acidez.

2.4. EXTRACCION DE ACEITE CRUDO

El proceso de extracción del aceite de girasol, a diferencia de la refinación, suele realizarse siempre de una misma forma, con ligeras variaciones dependiendo del material de entrada. Quizá por ello existen pocas referencias bibliográficas sobre la extracción, aunque sí se han publicado artículos sobre los mejores disolventes, como hexano, diclorometano, alcoholes, acetona, ácido acético y mezclas de ellos (32,58),

aunque suele ser habitual el uso de hexano a nivel industrial.

En general, durante el procesado de los aceites, hay que tener una especial vigilancia sobre los siguientes factores, determinantes en la evolución de las posibles alteraciones, para así conseguir un producto de máxima calidad y buena estabilidad (61):

- Metales: actúan como fuertes agentes prooxidantes, aunque se encuentren en cantidades mínimas. Por ello, es importante seleccionar adecuadamente los materiales de construcción de los aparatos, evitando especialmente el hierro y el cobre.
- Temperatura: debe controlarse debido a que los valores altos provocan un aumento rápido de la velocidad de oxidación, además de inducir la aparición de productos de polimerización, entre otros. Sin embargo, durante el proceso de extracción no se llegan a usar temperaturas muy altas debido al bajo punto de ebullición del hexano.
- Luz: es conocido su efecto prooxidante, especialmente la ultravioleta y zonas cercanas al ultravioleta.
- Oxígeno: este factor, unido a la temperatura, provoca fuertes oxidaciones, lo que puede ser evitado usando vacío para su eliminación.

La etapa más determinante del proceso en cuanto a su importancia en el resultado del aceite crudo parece ser el calentamiento previo a la extracción (62), que, en el caso del aceite de girasol, se realiza

inmediatamente antes del prensado. La importancia de este calentamiento (cocción) radica en que, mediante él, se consigue la inactivación de los enzimas que provocan el deterioro del material graso, que son lipasas y lipoxigenasas principalmente, y que, tras ser activadas en ciertas condiciones de temperatura y humedad, catalizan la descomposición del aceite mediante procesos hidrolíticos y oxidativos. Esta degradación provoca pérdidas importantes en los rendimientos de la refinación.

Por ello, es necesario controlar especialmente la temperatura a que se somete la semilla de girasol antes de prensada. La inactivación de las lipasas y lipoxigenasas se produce a partir de los 60-70 °C, pero, debido a que la velocidad de inactivación se incrementa rápidamente con la temperatura, debe realizarse un calentamiento en torno a 90-100 °C, especialmente en medio acuoso, por lo que se realiza una inyección de vapor directo. Por otra parte, con el calentamiento anterior se consigue acondicionar la semilla para facilitar el prensado y la extracción del aceite, debido a que disminuye la viscosidad y aumenta la solubilidad.

A pesar de lo anteriormente expuesto, se cita en toda la bibliografía que el punto más importante para conseguir un aceite crudo de buena calidad, y por tanto también un buen aceite refinado, es la optimización del cosechado, recolección y sobre todo, conservación de la semilla, ya que, si se parte de materiales dañados y rotos, se facilita mucho la acción de los enzimas hidrolíticos y oxidativos.

Otro aspecto importante para conseguir una buena calidad de aceite crudo, en el caso de las semillas con

alto contenido en grasa, como le ocurre a las de girasol, es el separar el procedente de prensada del procedente de extracción con disolvente (63), dado que en el proceso de extracción por prensado el aceite obtenido tiene menor alteración que el de extracción, ya que experimentalmente se observan menores niveles de ácidos grasos libres, así como de peróxidos, aunque sin embargo tiene menor estabilidad, debido a que en la extracción con disolvente también se extraen compuestos minoritarios que tienen efecto antioxidante o son sinergistas con ellos. Sin embargo, la separación de los aceites de prensa y extracción no suele realizarse en la industria de forma generalizada.

2.5. ALMACENAMIENTO DE ACEITE CRUDO

Los aceites vegetales crudos tienen cierta estabilidad frente a la oxidación en su almacenamiento debido a la existencia de antioxidantes naturales (tocoferoles) en el propio aceite. Sin embargo, una norma general para el almacenamiento de aceites crudos es que se encuentren libres de residuos de la torta de extracción, ya que contienen cantidad suficiente de agua como para provocar procesos hidrolíticos, con la consiguiente subida de la acidez libre (22).

Otro factor influyente en la alteración de los aceites es la presencia de trazas metálicas, como en el caso de la semilla de colza (64), en la que se ha observado que la existencia de iones hierro y cobre, entre otros, afectan a la velocidad de oxidación, medida a partir de la disminución del contenido en ácido linolénico.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que, para la obtención del aceite crudo, la semilla ha sido

sometida a distintos calentamientos, que provocan alteración (65, 66), aunque el deterioro es mucho más profundo durante los procesos de refinación, en los que las temperaturas de trabajo son considerablemente más elevadas que en los de la extracción (67, 68, 69, 70). Por esta razón, abundan los trabajos sobre almacenamiento de aceites refinados (71, 72, 73) y no sobre aceites crudos, aunque este aspecto tiene importancia ante la posibilidad de que el aceite crudo no sea inmediatamente refinado. Por ello, se aconseja la utilización de nitrógeno durante el almacenamiento de los aceites crudos en general (62), especialmente si esta dosificación del inerte se realiza en forma de inyección en el interior de la masa de aceite en vez de introducirlo para que sólo ocupe el espacio libre de cabeza en el tanque.

2.6. REFINACION

Existe mucha bibliografía sobre el proceso general de refinación (74, 75, 76). Es un proceso en el que existen muchas variaciones, principalmente en función del tipo de aceite que se esté refinando, ya que existen aceites que pueden ser sometidos a refinación física, como es el caso del aceite de oliva, mientras que otros deben ser refinados mediante refinación alcalina, es decir, con el proceso de neutralización con un álcali como la sosa en vez de destilar los ácidos grasos libres en el proceso de desodorización, junto con los demás compuestos que se eliminan en esta etapa (74).

Por otra parte, dentro de la refinación química existen diferencias en las concentraciones de sosa, tiempos de contacto y temperaturas usados, dependiendo del tipo de proceso empleado en cada industria.

También existen diferencias en la etapa de decoloración, ya que varían la temperatura, tiempo de contacto, vacío empleado y diseño del aparato. Además, existen métodos en los que se introduce nitrógeno para conseguir agitación, mientras que otros lo hacen mecánicamente. Sobre este punto hay poca bibliografía (78), aunque se conoce que se producen ligeras diferencias según el método de decoloración. Sin embargo, esta etapa es objeto de muchos estudios, debido a que se ha intentado siempre mejorar la calidad de las tierras decolorantes, incluyendo la adición de sustancias catalizadoras de la decoloración, como es el caso de la sílica gel (79, 80). Igualmente, se han realizado estudios sobre la influencia que la decoloración tiene sobre los compuestos de oxidación, y no sólo sobre el color, que es lo que se suele controlar a nivel industrial (81, 82).

La mayor innovación de los últimos tiempos se ha realizado introduciendo la desodorización con nitrógeno como gas de arrastre. La desodorización con nitrógeno podría aportar las siguientes ventajas frente a la desodorización clásica (83):

1º.- Disminución en el consumo energético, debido a que no es necesaria la producción de vapor al no haber inyección de vapor directo y al menor consumo del grupo de vacío.

2º.- Disminución del consumo de agua.

3º.- Minimización de problemas de contaminación ambiental, por disminuir la cantidad de aguas residuales que deben ser tratadas.

4º.- Mayor calidad en la recuperación de subproductos, al obtenerse destilados de mayor pureza.

5º.- Mayor calidad en el aceite refinado.

6º.- Mayor estabilidad del aceite

desodorizado, porque se destila mayor cantidad de insaponificable.

70.- El nitrógeno es el más barato entre todos los gases inertes, por ser un subproducto de la fabricación de oxígeno.

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes:

19.- La utilización del nitrógeno es poco flexible, de modo que, cuando hay que desodorizar aceites difíciles, en el caso del uso de vapor de agua se soluciona bajando la producción e introduciendo más vapor, que se elimina por condensación en los barométricos y junto con los subproductos condensados, mientras que en el caso del gas inerte éste no puede pasar de un límite, ya que se ve limitada la cantidad a usar por los equipos de vacío, al no poder ser eliminado y salir por el eyector de cola, que se colapsa en el caso de que el flujo de gas sea demasiado alto.

20.- Para la implantación de este sistema es necesario tener equipos muy avanzados.

30.- Con los equipos actuales de desodorización clásica, que necesitan mucha menor cantidad de vapor de agua (en torno al 0,5% frente al 3% de los antiguos), no está muy justificado el uso de nitrógeno desde un punto de vista económico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Se ha pretendido realizar un estudio global de los factores que afectan de forma más importante a la calidad de los aceites crudo y refinado, y como consecuencia de ello, se ha visto igualmente la influencia que sobre el aceite crudo tiene la correcta conservación de las semillas de girasol durante su almacenamiento.

3.2. PLAN DE TRABAJO

En una primera etapa se ha estudiado la evolución de los compuestos de alteración del aceite a lo largo del proceso de extracción a escala industrial, para intentar determinar las etapas más influyentes en la aparición de compuestos alterados, tanto por procesos oxidativos como térmicos e hidrolíticos.

En función de los resultados obtenidos, se ha estudiado la influencia que sobre el aceite crudo extraído tienen las condiciones de almacenamiento de la semilla de girasol, ya que se observaron diferencias importantes en los niveles de alteración, no sólo en función del propio proceso de extracción, sino también de la calidad de la semilla de entrada. Para llevar a cabo esta parte del trabajo, se comenzó por caracterizar la alteración hidrolítica que se producía durante el almacenamiento prolongado de la semilla de girasol en almacenes horizontales. A continuación, se estudió el almacenamiento en cámaras de condiciones controladas, en las que se varió temperatura y humedad, y estos resultados fueron comparados con la evolución que sufrió la alteración de semilla almacenada en laboratorio, empleando, en unos casos, corriente de nitrógeno y, en otros, atmósfera de aire. Para esta

prueba se emplearon dos tipos de semilla con el fin de poder comparar comportamientos, Por un lado se usó semilla ucraniana con un nivel de humedad bastante inferior al crítico, y, por otra parte, se empleó semilla de producción nacional procedente de la zona centro de España con un nivel de humedad muy superior al 7%.

A la vista de los resultados obtenidos en laboratorio, se realizó el seguimiento de 400 Tm de semilla seca almacenada en un silo, usando corriente de nitrógeno de calidad industrial.

Como consecuencia de los estudios anteriores, se llegó a la conclusión de que, para asegurar una buena calidad en el aceite crudo, es necesario almacenar dicho aceite en las mejores condiciones posibles, para lo que hay que determinar previamente la influencia que en la conservación puede tener la presencia de los sedimentos que acompañan al aceite cuando éste no se filtra, y que están formados fundamentalmente por finos procedentes de la harina, así como por ceras y agua. Dado que presumiblemente podían producirse reacciones tanto de hidrólisis como oxidativas que introducen una variabilidad incontrolada a escala industrial, se procedió en principio a estudiar en el laboratorio la influencia que sobre el aceite crudo pudieran tener distintos porcentajes de fondos. Posteriormente, y en base a los resultados anteriores, se procedió a llevar a cabo el mismo estudio anterior pero esta vez a escala industrial, en tanques de 18 t de capacidad. Por último, se realizó un estudio combinado de la influencia de los sedimentos junto con la introducción de una corriente de nitrógeno para disminuir la alteración oxidativa.

Por último, se plantearon ensayos destinados a caracterizar los factores más influyentes sobre la calidad del aceite refinado de girasol, para lo cual, en una primera fase se procedió a controlar el funcionamiento de la planta de refinación mediante análisis de los productos de entrada y salida en las distintas etapas, con el fin de poder tener una referencia del comportamiento de los aceites en la planta en que se iban a realizar las pruebas. Una vez realizado este trabajo, se llegó a la conclusión de que la etapa más influyente en la calidad del aceite refinado era la decoloración, por lo que se procedió a realizar la optimización en dos partes. En principio se tomaron sólo tres parámetros para variar, que fueron porcentaje de tierras, temperatura y vapor directo de agitación. Durante la segunda parte del trabajo se fijaron todos estos parámetros y lo que se varió fue el tipo de tierras.

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. HUMEDAD DE LA SEMILLA

Para su determinación se sigue el método expuesto en la norma AOCS Ai-75 (84). El método de ensayo es el siguiente: se pesan 10 g de semilla con aproximación de 0,1 g en una cápsula de aluminio previamente tarada. Tras someterlo a secado en estufa a 105 °C durante dos horas, se deja enfriar en desecador y se pesa.

El contenido de humedad de la muestra se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Humedad} = 100 \times (H - S) / H$$

siendo: H, peso de semilla húmeda y S, peso de semilla seca.

3.3.2. GRADO DE ACIDEZ

El método usado para realizar esta determinación es el expuesto en la norma UNE 55.011-73 (85).

Se denomina grado de acidez al porcentaje de ácidos grasos libres de un aceite, expresados como ácido oleico.

El método analítico es el siguiente: en un matraz erlenmeyer de 250 ml se pesan, con aproximación de 0,01 g, de 5 a 10 g de grasa previamente seca y filtrada. Disolver la en 50 ml de mezcla al 50 % en volumen de etanol absoluto y éter etílico, añadiendo 5 ml de disolución alcohólica de fenolftaleína al 1 %. Valorar con NaOH 0,5 N (o con NaOH 0,1 N para acideces inferiores a 2, como es el caso de los aceites refinados), hasta viraje del indicador.

El cálculo del grado de acidez se realiza mediante la expresión:

$$\text{Grado de acidez} = 28,2 \times V \times N / P$$

donde: V es el volumen gastado de NaOH en ml, N es la normalidad exacta de NaOH, y P es el peso de muestra en gramos.

3.3.3. INDICE DE PEROXIDOS

Se denomina Índice de Peróxidos a los miliequivalentes de oxígeno activo contenidos en un kilogramo de grasa, calculados a partir del yodo liberado del yoduro potásico, operando en las condiciones que se indican en la metódica correspondiente a la norma UNE 55.023-73 (86).

Para la realización de este análisis se sigue el procedimiento siguiente: en un matraz con cierre esmerilado se pesa la cantidad de grasa necesaria, según la tabla expuesta en la norma, y que depende del índice de peróxidos presupuesto para la muestra. Esta se disuelve en 10 ml de cloroformo, se añade rápidamente 15 ml de ácido acético glacial y 1 ml de disolución acuosa saturada de yoduro potásico. Tras agitar el matraz cerrado durante un minuto, se conserva en oscuridad durante cinco minutos. Pasado este tiempo, se agregan 75 ml de agua destilada, se añaden unas gotas de solución indicadora de almidón al 1 % en agua destilada, y se valora con una disolución de tiosulfato sódico 0,002 N, para aceites de índices inferiores o iguales a 20, y 0,01 N para índices más elevados.

El cálculo del Índice de Peróxidos se realiza mediante la siguiente expresión:

$$I.P. = (V \times N \times 1000) / P$$

donde: V es el volumen ,en ml, de tiosulfato sódico consumido en la valoración, N es la normalidad exacta del tiosulfato y P es el peso ,en gramos, de muestra.

3.3.4. INDICE DE p-ANISIDINA

Este método analítico, expuesto en la norma UNE-55.127-81, constituye una determinación del contenido en aldehidos de la materia grasa analizada, principalmente de alqueno-2-al.

En un matraz aforado de 25 ml se pesan, con precisión del miligramo, entre 0,5 y 4,0 g de muestra previamente filtrada. Se disuelve en isoocetano y se enrasa con dicho disolvente. Medir en el

espectrofotómetro la absorbancia A_b de dicha solución a 350 nm en cubeta de 1 cm de paso, usando como comparación una cubeta pareada llena con el mismo disolvente. A continuación, tomar 5 ml de la solución anterior y depositarla en un tubo de ensayo con rosca, donde se añadirá 1 ml de disolución de p-anisidina, preparada según la norma; simultáneamente, tomar 5 ml de disolvente y añadirle igualmente 1 ml de disolución de p-anisidina. Agitar ambos tubos y, después de transcurridos 10 minutos exactamente, medir la absorbancia A_m a 350 nm de la disolución del tubo de ensayo con muestra frente a la del otro tubo.

El cálculo del índice de p-anisidina se realiza mediante la siguiente expresión:

$$I.A. = 25 \times (1,2 \times A_m - A_b) / m$$

siendo: A_m , la absorbancia de la disolución de materia grasa después de reaccionar con la p-anisidina; A_b , la absorbancia de la disolución de materia grasa; m, masa, en gramos, de la muestra pesada.

3.3.5. INDICE DE TOTOX

Este índice es indicativo del estado de oxidación global del aceite, es decir, tanto de los compuestos primarios de oxidación como de los secundarios. Para su cálculo se emplea la expresión:

$$I.T. = 2 \times I.P. + I.A.$$

3.3.6. ABSORCION ESPECTROFOTOMETRICA ULTRAVIOLETA

Este método se fundamenta en la medida espectrofotométrica ultravioleta del coeficiente de

extinción a las longitudes de onda 232 y 270 nm representados por k_{232} y k_{270} , respectivamente. Ambos coeficientes se emplean como criterio de calidad de los aceites.

Para su determinación se ha seguido la norma UNE 55.047-73, cuyo procedimiento se detalla a continuación.

En una matraz aforado de 10 ml se pesan 40 mg de aceite previamente filtrado, con precisión de 0,5 mg. Disolver con ciclohexano y enrasar. Medir la absorbancia a 232 y 270 nm en cubeta de 1 cm de paso, usando ciclohexano como patrón de comparación.

Los coeficientes de absorción se calculan mediante la expresión:

$$k_{\lambda} = A_{\lambda} / c$$

siendo: k_{λ} la extinción específica a la longitud de onda λ , A_{λ} la absorbancia leída en el espectrofotómetro, y c la concentración de la disolución en g/100 ml.

3.3.7. ESTABILIDAD

La estabilidad se define como el tiempo que tarda una muestra de grasa en llegar a un valor de Índice de peróxidos de 100 meq O/kg grasa, después de inducir su oxidación mediante aireación en condiciones controladas. Tradicionalmente se ha empleado el método del oxígeno activo o método A.O.M., aunque actualmente se suele emplear el método Rancimat.

Se basa en la oxidación de la muestra grasa

mediante aire en condiciones controladas, recogién dose los productos volátiles formados en un frasco de vidrio con agua. A diferencia de los otros métodos, la detección del punto final se realiza mediante la medida de la conductividad del agua de dicho frasco, ya que, entre los productos formados, se encuentra principalmente el ácido fórmico. Se ha comprobado que el aumento de la conductividad es paralelo al del índice de peróxidos y, por tanto, la conductividad en el punto final equivale a los 100 meq O/kg grasa en el método A.O.M. o del oxígeno activo (89).

Las condiciones empleadas para realizar el análisis han sido las siguientes: se han pesado 5 g de muestra, el flujo de aire empleado fue de 15 l/h y la temperatura del baño termostático en que se tienen introducidos los tubos de muestra fue de $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.8. COLOR

Para la medida de este parámetro se han empleado dos métodos distintos: el colorímetro Lovibond y el espectrofotómetro.

3.3.8.1. Color Lovibond

Se introduce aceite previamente filtrado en una cubeta de cuarzo (de 1 pulgada en el caso de aceites crudos y de 5 1/4 pulgadas para aceites refinados). Se hace pasar una luz a través de la cubeta y se ajusta el color mediante comparación con cristales coloreados, que son rojos, amarillos, azules y neutros. Normalmente, en los aceites de girasol se usan solamente las dos primeras escalas, mientras que los cristales azules hay que introducirlos en el caso de que la muestra corresponda a un aceite muy fresco con

mucha cantidad de clorofila. Los cristales neutros sólo se emplean en aceites alterados.

3.3.8.2. Color espectrofotométrico

Este método se basa en la medida de absorbancias entre 400 y 700 nm. Puede hacerse mediante un barrido o bien midiendo a ciertas longitudes de onda definidas, según indica la norma AOCS Cc 13c-50 (90), frente a CCl_4 .

La expresión empleada para su cálculo es la siguiente:

$$C.E. = 1,29 \times A_{480} + 69,7 \times A_{550} + 41,2 \times A_{620} - 56,4 \times A_{670}$$

3.3.9. COMPUESTOS POLARES TOTALES

Este método consiste en una separación mediante cromatografía de columna de los compuestos producidos por alteración y de los compuestos no alterados, dado que los primeros tienen una polaridad muy superior a los segundos. Para su realización se ha seguido la metódica propuesta por Waliking y Wessels (91).

Se prepara una columna con sílica gel, a la que se le ha ajustado la humedad al 5 %, y mezcla hexano-éter etílico en proporción 87:13 en volumen (en caso de aceites muy alterados debe emplearse de proporción 90:10). Se pesa 1 g de aceite previamente filtrado con aproximación de 0,5 mg, y se hace pasar dicha muestra por la columna preparada usando como disolvente la misma mezcla hexano:éter etílico, y eluyendo con 150 ml de ésta. Es conveniente ajustar el flujo para que todo el eluyente pase en 50-60 minutos. La fracción separada, correspondiente a triglicéridos no alterados

principalmente, se recoge en un matraz previamente tarado. A continuación se hace pasar por la columna 150 ml de éter etílico y se recoge esta segunda fracción, que corresponde a los compuestos alterados, en otro matraz previamente tarado.

Se elimina el disolvente de ambos matraces mediante destilación a vacío en un baño de agua a 60 °C y secado final en estufa de vacío a 40 °C y presión absoluta de 40 torr.

El contenido en compuestos polares totales se calcula mediante la expresión:

$$\% \text{ C.P.} = 100 - (100 \times \text{NP}/m)$$

siendo: NP el peso de compuestos no polares recogidos y m la masa de muestra pesada en gramos.

El contenido en compuestos polares no debe calcularse directamente a partir del peso recogido de éstos, ya que una pequeña parte suele quedar retenida en la columna.

Para comprobar que la separación en la columna ha sido buena, es conveniente realizar una cromatografía de capa fina de ambas fracciones.

3.3.10. COMPUESTOS GLICERIDICOS MENORES

Este análisis consiste en la separación mediante cromatografía líquida de los compuestos alterados recogidos mediante la cromatografía de columna realizada según se explica en el punto 3.3.9.

Para su realización se ha empleado el método

propuesto por Dobarganes, Pérez Camino y Márquez Ruiz (92), que consiste en disolver la fracción más polar en 5 ml de tetrahidrofurano e inyectando 10 μ l en un cromatógrafo líquido. Se usó una concentración de muestra de 5-10 mg/ml, dos columnas 100 y 500 A del PL-gel, de 30 x 0,75 cm d.i. conectadas en serie, un detector de índice de refracción. Como fase móvil se empleó tetrahidrofurano con un flujo de 1 ml/min.

La cuantificación de los distintos grupos de compuestos se realiza mediante cálculo de su porcentaje respecto al área total.

3.4. APARATOS UTILIZADOS

- Espectrofotómetro UV-vis Hitachi Perkin-Elmer 139
- Flowmet I - Chrompack
- Cromatógrafo Perkin-Elmer Sigma 3B
- Integrador Hewlett-Packard 3392 A
- Baño termostático Büchi 461
- Rotavapor Büchi RE 111
- Metrohm Rancimat 679
- Espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 1201
- Agitador Heidolph tipo RZR - 1 (50 Hz)
- Balanza Mettler PE 600
- Balanza Mettler AE 200
- Estufa de vacío Tarma
- Lovibond Tintometer Type D
- Estufa de aire Heraeus
- Cromatógrafo líquido KONIK 500A
- Columnas de 100 y 500 A del PL-gel, de 30x0,75 cm d.i.
- Detector de índice de refracción HP-1037A

3.5. MUESTRAS Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

3.5.1. *CALIDAD DEL ACEITE EXTRAIDO*

3.5.1.1. INFLUENCIA DE LA CALIDAD DE LAS MATERIAS PRIMAS: ENSAYOS DE EXTRACCION INDUSTRIAL

A) TOMA DE MUESTRA:

Para llevar a cabo esta prueba se tomaron muestras a lo largo de cinco ciclos completos de extracción, realizados en diferentes momentos del año (entre Noviembre y Febrero) con el fin de obtener aceites a partir de semillas con distintos grados de alteración inicial, y poder estudiar de ese modo:

a) la influencia que tiene el proceso sobre la calidad del aceite crudo.

b) la influencia de la alteración del grano debido a su mala conservación.

En cada prueba se tomaron muestras en siete puntos del proceso, que son los siguientes (fig. 16):

- muestra 1: semilla de entrada (con impurezas)
- muestra 2: semilla limpia y troceada (entrada al cocedor)
- muestra 3: semilla a la salida del cocedor (entrada a prensas)
- muestra 4: aceite de prensas
- muestra 5: torta a la salida de las prensas (entrada al extractor)
- muestra 6: miscela (líquido que sale del extractor)
- muestra 7: aceite crudo global (procedente de prensas y extracción con hexano)

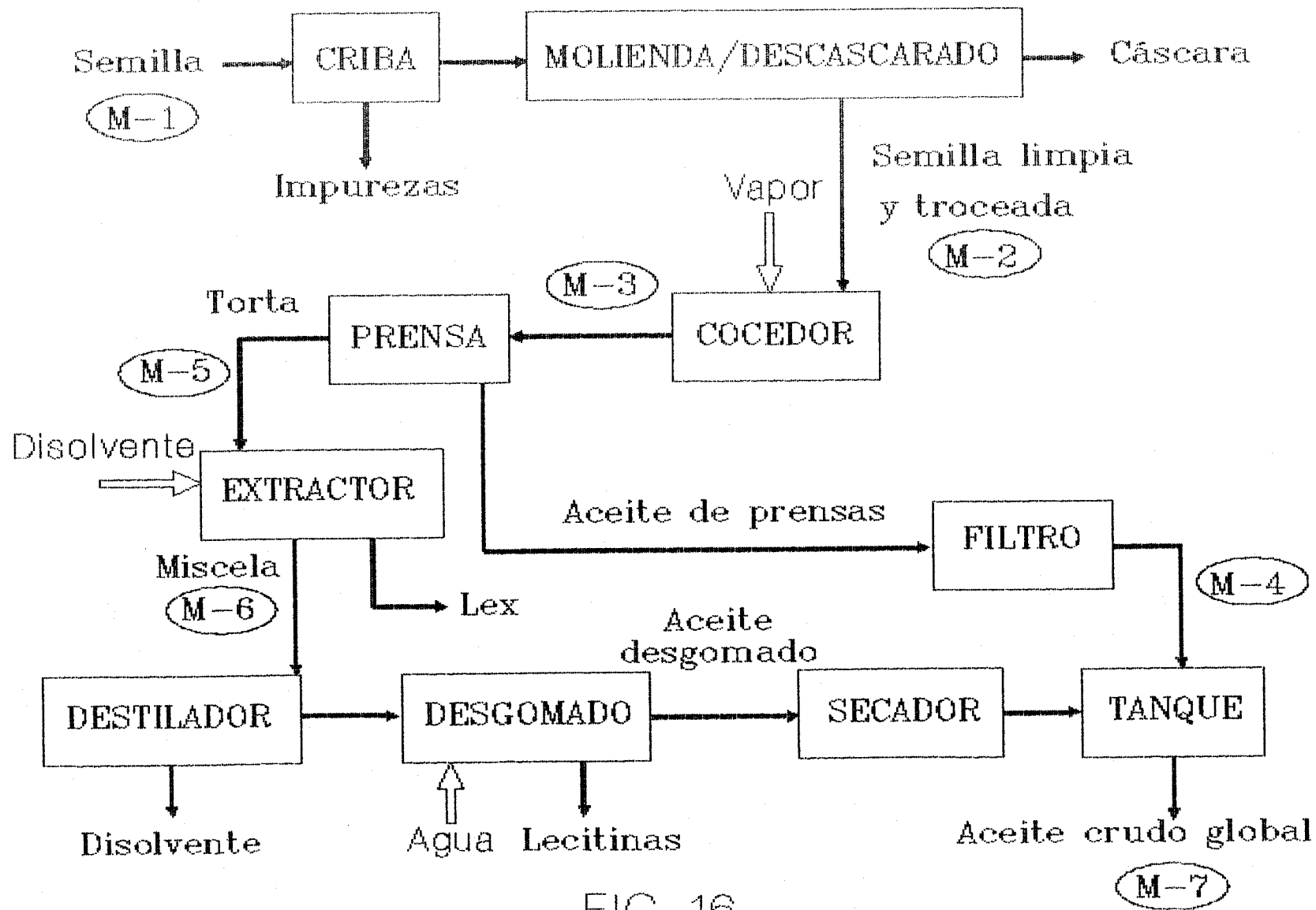


FIG. 16

Para asegurar que las muestras sucesivas se correspondieran en la secuencia del proceso, se tuvieron en cuenta los tiempos de retención de cada aparato a la hora de la toma de muestra.

Las condiciones de operación se mantuvieron aproximadamente constantes durante toda la prueba, y fueron las siguientes:

En el cocedor trabaja a una presión de 8 kg/cm², que es la máxima alcanzable, una temperatura de 95 °C y una presión de vapor directo que está en torno a 0,5 kg/cm², aunque este dato depende de la humedad de la semilla, ya que si el grano no viene extremadamente seco, sólo se somete a calentamiento con vapor indirecto, siendo necesario el vapor directo cuando la humedad es tan baja que requiere un acondicionamiento adicional para facilitar la extracción, lo que suele ocurrir con la semilla procedente de la zona Sur de España, a veces con humedades inferiores al 5%.

La extracción con disolvente se ha realizado en un extractor D'Smet, que trabaja con una temperatura de entrada del hexano de 50 °C.

El aceite crudo procedente de prensas se somete a un proceso de filtración en un filtro Niágara, que trabaja a una presión de 1,5 kg/cm². El aceite crudo procedente de extracción con disolvente es sometido a un proceso de desgomado, que tiene la finalidad de eliminar los fosfátidos hidratables. Este proceso provoca que este aceite crudo final, mezcla de los procedentes de prensas y de extracción, tenga mayor humedad que el aceite de prensas debido a que el proceso de desgomado en el aceite de girasol se hace mediante adición de agua.

B) OBTENCION DEL ACEITE:

En este caso se procedió a la extracción por maceración, con hexano en frío, en los casos de las muestras de semilla de entrada y de semilla limpia y troceada. Sin embargo, en las muestras de semilla acondicionada y de torta a la salida de prensas, se empleó un calentamiento ligero a 30 °C para facilitar la extracción del aceite. La razón de este calentamiento, en el primer caso, es que se trata de semilla a la que se le ha introducido vapor, aunque debido al molido y la cocción tiene el aceite más fácilmente accesible. En el caso de la muestra de torta se empleó calor para la extracción debido a que el aceite residual (en torno al 30% del aceite inicialmente contenido en la semilla) es más difícilmente extraíble.

En todos los casos, la eliminación del disolvente se realizó mediante destilación a vacío a 60 °C y posterior secado en estufa de vacío a 40 °C y presión absoluta de 40 Torr.

C) ANALISIS:

A todas las muestras sólidas se les hizo análisis de humedad (norma UNE 55.020)(84), y a los aceites se les realizó análisis de grado de acidez (norma UNE 55.011-73)(85), índice de peróxidos (norma UNE 55.023-73)(86), índice de p-anisidina (norma UNE 55.127-81)(87), índice de Totox, k₂₃₂ y k₂₇₀ (norma UNE 55.047-73)(88), estabilidad Rancimat, color Lovibond, contenido en compuestos polares totales (91), y contenido en los distintos tipos de compuestos polares mediante HPLC (92).

3.5.1.1.1. Influencia de las condiciones de almacenamiento sobre la calidad de las materias primas

En base a los resultados obtenidos en las pruebas de extracción industrial, se realizó un estudio de conservación de semilla que constó de ensayos de laboratorio y de ensayos industriales.

3.5.1.1.1.1. ENSAYOS DE LABORATORIO

A) MUESTRAS:

A.1) PROCEDENCIA:

Este trabajo se realizó en tres etapas, usando semilla ucraniana en las dos primeras y semilla de producción nacional (zona Norte) en la tercera. La elección de la semilla ucraniana se debió a que se trataba de un grano muy seco, del que se tenía constancia que era secado sistemáticamente antes de su almacenamiento y posterior exportación. Por otra parte, la semilla nacional se escogió dentro de una partida procedente de la zona Norte de España, recogida con mayor humedad, y que no había sido sometida a secado previo.

A.2) PREPARACION:

Para la realización de la prueba se disponía de cuatro depósitos con capacidad para unos 50 kg de semilla cada uno, diseñados como se muestra en la fig. 17, que constaban de una chapa perforada, con orificios de 2 mm de luz que permitía que el nitrógeno que entraba en el espacio inferior se distribuyera de forma homogénea en la masa de semilla. Además, tenían dos pequeños tubos ciegos con termómetros sumergidos en

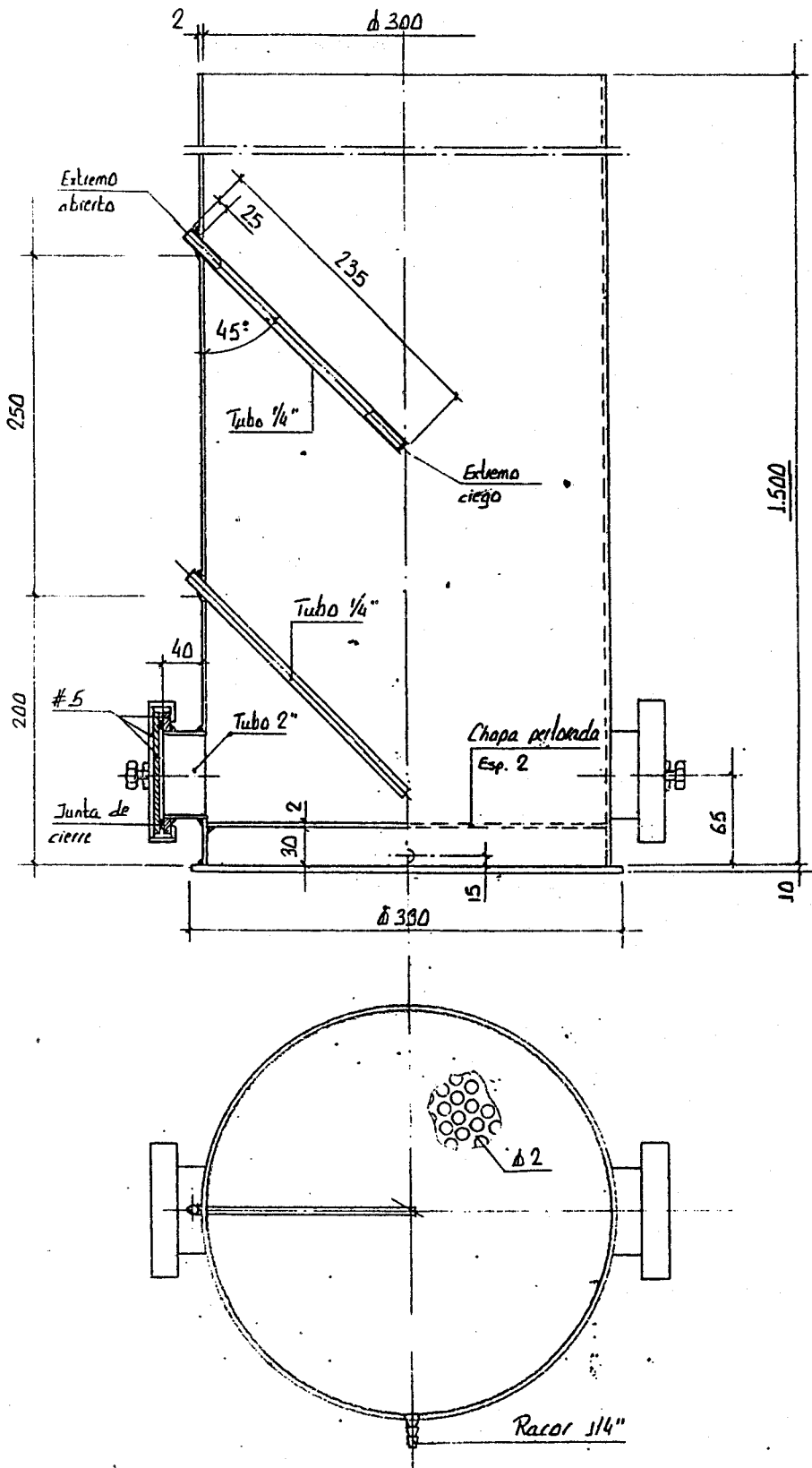


FIG. 17

propilénglicol, situados a la altura de la entrada y del punto medio del tubo, para detectar un posible aumento de la temperatura.

La semilla ucraniana almacenada contenía un 5% aproximadamente de humedad, mientras que en la semilla nacional estaba en torno al 13%. De esta manera se estaba buscando una posible comparación entre los comportamientos de semilla seca y de semilla húmeda en las dos atmósferas citadas, teniendo en cuenta que, según la bibliografía, la semilla tiene una humedad crítica de aproximadamente el 7%.

En el primer año de la experiencia, la semilla de importación fue sometida a dos ensayos paralelos de almacenamiento: por una parte, se destinó a conservación en el laboratorio, con corriente de nitrógeno de calidad para cromatografía con un flujo de 50 ml/min (medida en caudalímetro Chrompack) con una temperatura de unos 20 °C y humedad ambiente del 45%; y por otra parte se realizó una conservación en cámara con un 50% de humedad ambiental y 20 °C, en atmósfera de aire. La elección de las condiciones de la cámara se realizó entre tres cámaras disponibles con condiciones fijadas, ya que estaban destinadas a otros fines, y se escogió la de condiciones más factibles de mantener industrialmente en caso de que se considerara que los resultados podían indicar un buen comportamiento industrial. En ambos casos se realizaron ensayos paralelos en las mismas condiciones para estudiar la posible influencia de los sistemas de almacenamiento industrial de la semilla sobre su calidad, para lo que se incluyó la variable peso. Con este fin, se colocaron en ambos casos pesas de 35 kg, para simular el efecto que tendría una columna de semilla de 0,5 m de altura sobre el grano almacenado. Sin embargo, este estudio se

abandonó al no observarse diferencias significativas en la evolución de la alteración.

En un segundo año, se realizó una prueba de comparación de parámetros en semilla nacional de alta humedad, conservada usando los mismos tubos de muestra, en corriente de nitrógeno y en atmósfera de aire, siendo realizadas ambas pruebas en las mismas condiciones ambientales de laboratorio que se emplearon en el caso de la semilla ucraniana.

A.3) TOMA DE MUESTRA:

Las tomas de muestra se realizaron cada dos semanas, tomando 1 kg de semilla aproximadamente por las bocas inferiores del tubo de almacenamiento, procurando de este modo que no se produjera acumulación de semilla en zonas muertas en la parte inferior.

B) OBTENCION DEL ACEITE:

Para evitar en lo posible el deterioro por calentamiento, se realizó la extracción en frío, moliendo la semilla y sometiéndola a maceración durante un día en hexano. La elección del disolvente se realizó en base a datos bibliográficos (32, 58) y a su mayor disponibilidad, por ser el disolvente habitualmente utilizado a escala industrial. Para su utilización en laboratorio fue sometido a destilación previa, para mayor purificación, controlando periódicamente su pureza mediante una curva de destilación.

Previamente a la extracción en frío, se comprobó que este sistema aportaba menor deterioro a la semilla, pudiendo ser el grado de acidez del orden de 0,3% superior para una misma semilla extractada en caliente

por el método Soxhlet que para extracción por maceración en frío.

C) ANALISIS:

A las muestras de semilla se le realizaron análisis de humedad (84), y a los aceites extraídos se le hicieron análisis de grado de acidez (85), coeficientes de extinción en el ultravioleta a 232 y 270 nm (88), índice de p-anisidina (87) y contenido en compuestos polares totales (91).

3.5.1.1.1.2. ENSAYOS INDUSTRIALES

a) *Estudios preliminares*

Previamente a la prueba industrial de almacenamiento, se realizó un control de evolución de la alteración del aceite contenido en la semilla, procediéndose a controlar ésta en los almacenes horizontales en los que habitualmente se guarda el grano durante toda la campaña. Para ello se utilizaron bolsas de rafia, por ser un material bastante resistente y que no se deteriora en caso de producirse condensación de humedad, y que por otra parte permite aireación del interior sin salida de semilla, para lo que se eligió un tejido con una malla de 1 mm de luz. En ellas se introdujo semilla junto con unas etiquetas adhesivas CelsiStrip-Type A dotadas de un sensor de temperatura capaz de marcar temperaturas comprendidas entre 40 y 71 °C con el fin de asegurarse de que el almacenamiento había tenido lugar en las condiciones habituales. Estas bolsas se mezclaron gradualmente con toda la semilla destinada a ser almacenada para que su distribución en el almacén fuera aleatoria. Además de controlar la temperatura de este modo, se realizó un

seguimiento mediante picas de cobre distribuidas regularmente (15 - 20 picas por almacén, colocadas a diferentes alturas) en las que se introdujo una sonda de temperatura. Mediante un termómetro digital se realizaba semanalmente la lectura de temperaturas para poder detectar un calentamiento localizado de la masa de semilla y poder evitar un incendio con la consiguiente calcinación y pérdida de grano.

b) *Almacenamiento industrial:*

A) MUESTRAS:

A.1) PREPARACION:

Para esta prueba se utilizó un silo industrial cuyo plano se presenta en la fig. 18, en el que se almacenó 400 t de semilla de importación, que fue elegida por ser muy homogénea y de un nivel de humedad inferior a la humedad crítica.

Para realizar el almacenamiento se realizaron unas modificaciones previas en el silo, consistentes en situar un punto de toma de muestra en su parte inferior, consistente en un tubo vertical de 20 cm de diámetro, cerrado mediante una válvula de compuerta que estaba introducido 1 m aproximadamente en el interior del silo. Por otra parte, se introdujeron dos sondas de temperatura en mangueras de goma, situadas una a la altura de la entrada del tubo tomamuestras y otra en la mitad del silo, para poder así localizar rápidamente un posible aumento local de la temperatura debido a un foco de semilla húmeda y realizar un desalojo rápido del grano; esto sin embargo no fue necesario, ya que la introducción de nitrógeno procedente de un tanque criogénico permitía mantener la semilla en temperaturas

Silo almacenamiento Semilla

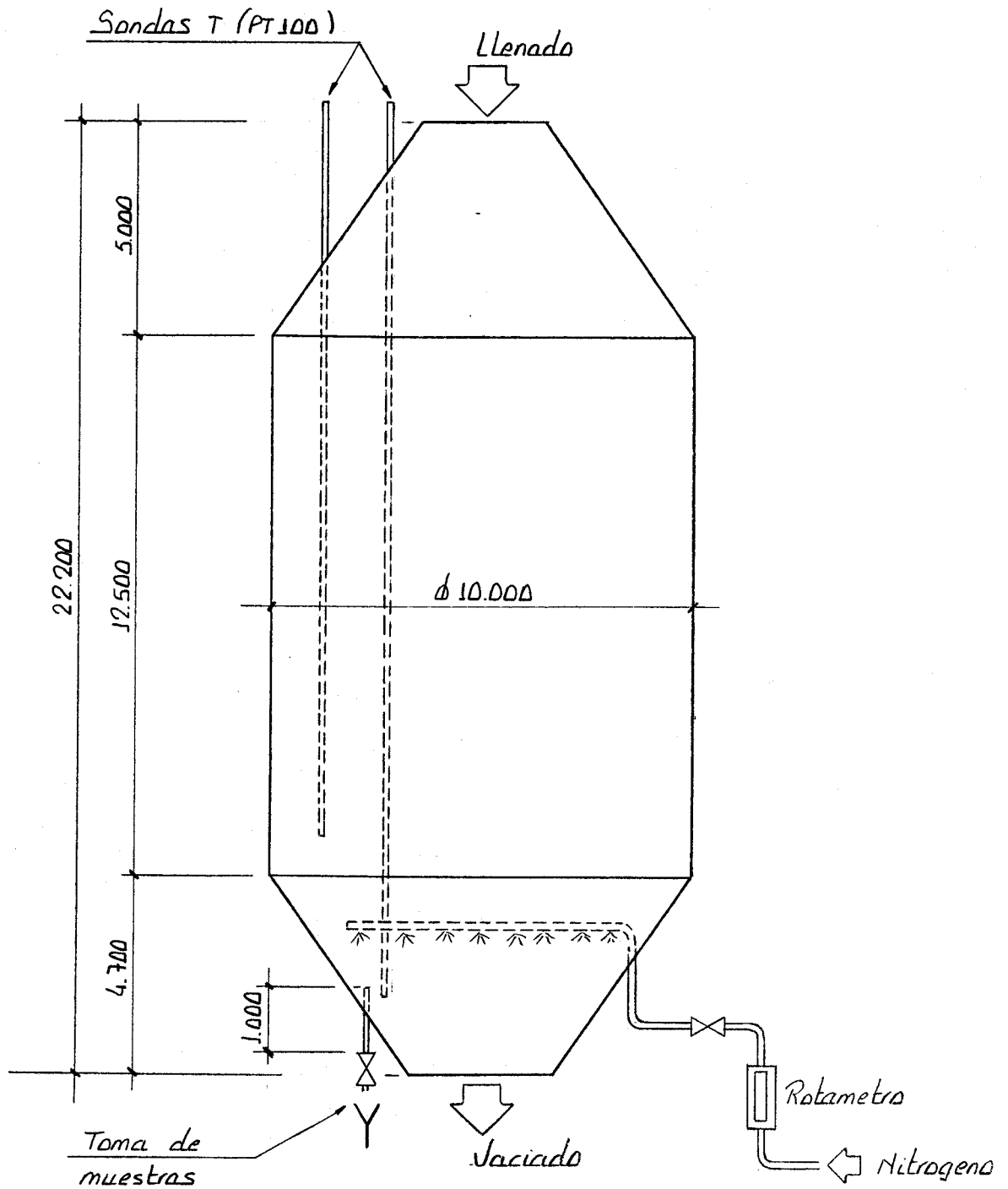


FIG. 18

que rondaban los 11 °C - 14 °C, correspondiendo la mínima y la máxima a las sondas de temperatura situadas en las partes inferior y superior del silo, respectivamente. Igualmente, se procuró hermetizar el silo para evitar fugas del gas, aunque esto no fue posible completamente.

A.2) CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO:

Una vez lleno el silo con las 400 t de semilla, se procedió a introducir un flujo de nitrógeno de unos 1500 l/h durante once días, tiempo que se consideró suficiente para un rápido llenado. A continuación y hasta el final de la prueba, que tuvo una duración total de dos meses, se introdujo un flujo continuo de mantenimiento de unos 500 l/h de inerte.

La introducción del nitrógeno se realizó por la parte inferior del silo, usando para su distribución una tubería, perforada en su parte inferior para evitar taponamientos por semilla, y que se situó horizontalmente.

A.3) TOMA DE MUESTRA Y OBTENCION DEL ACEITE:

Se realizó periódicamente tomando primero 25 kg de semilla que se desechaba para asegurar que la semilla tomada correspondía al interior del silo y no al tubo tomamuestras. A continuación se tomaban otros 25 kg de semilla, que se cuarteaba hasta obtener una muestra de 1 kg aproximadamente, la cual se sometía finalmente a extracción en frío mediante maceración con hexano y agitación mecánica con un agitador de paletas a 280 rpm.

B) ANALISIS:

Los análisis realizados a estas muestras fueron los mismos que los que se hicieron a las muestras de la prueba de almacenamiento en laboratorio.

3.5.1.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL ACEITE CRUDO SOBRE SU CALIDAD

3.5.1.2.1. Ensayos de laboratorio:

A) MUESTRAS:

A.1.) PREPARACION:

Este ensayo se realizó en dos etapas, utilizando en ambos casos los mismos sedimentos de tanque. En la primera parte de la experiencia se realizó una comparación entre conservación de aceite crudo sin fondos y con un 14,4 % en volumen de fondos. La duración de esta primera prueba fue de 83 días, al considerar que este tiempo de almacenamiento sería suficiente para apreciar posibles alteraciones en los aceites, y dado que puede ser una duración normal de conservación en algunos casos. Una vez que se empezó a observar la variación de evolución en ambos aceites, se comenzó la segunda prueba, ahora con otro aceite al no poder ya disponer del mismo de la prueba inicial, que se almacenó con el 1,2 y el 2,4 % de volumen de fondos. La duración de esta segunda prueba fue de 90 días, para que resultara comparativa con los resultados de la primera. La elección de estas proporciones se realizó en base a valores normales en la práctica industrial, usando el de 14,4 % únicamente como referencia, a pesar de no ser un volumen habitual de sedimentos.

Los fondos empleados para ambas pruebas se tomaron de un mismo tanque industrial, y tenían un 23,1 % de acidez, referido como porcentaje de ácido oléico, y un 3 % de humedad.

A.2) CONSERVACION DE LAS MUESTRAS:

La conservación del aceite se realizó en bidones de hierro sin recubrimiento interior, de dimensiones 58,5 cm de diámetro y 87,5 cm de altura, que mantiene una relación de 0,7 entre el diámetro y la altura, del mismo modo que los tanques en los que posteriormente se realizaría la correspondiente prueba industrial.

Los bidones se guardaron en la planta baja de un edificio de fábrica, a resguardo del sol y con una temperatura menos extrema que la del exterior, dado que la prueba transcurrió parcialmente durante los meses de verano.

B) ANALISIS:

A las muestras se le realizaron los análisis habituales de grado de acidez (85), índice de peróxidos (86), índice de p-anisidina (87), coeficientes de extinción a 270 y 232 nm (88) y contenido en compuestos polares totales (91).

3.5.1.2.2. Ensayos industriales:

A) PREPARACION DE LAS MUESTRAS:

Para la realización de esta prueba se emplearon seis tanques como el de la figura 19. Estos tanques, con una capacidad para 18 t de aceite, son de hierro, recubiertos exteriormente con chapa y sin recubrimiento interior. En todos ellos se almacenó un mismo tipo de aceite crudo de girasol durante un periodo de 80 días.

A la vista de los resultados de la prueba preliminar, y dado que el 1,2 % de sedimentos así como

Tanque almacenamiento aceite

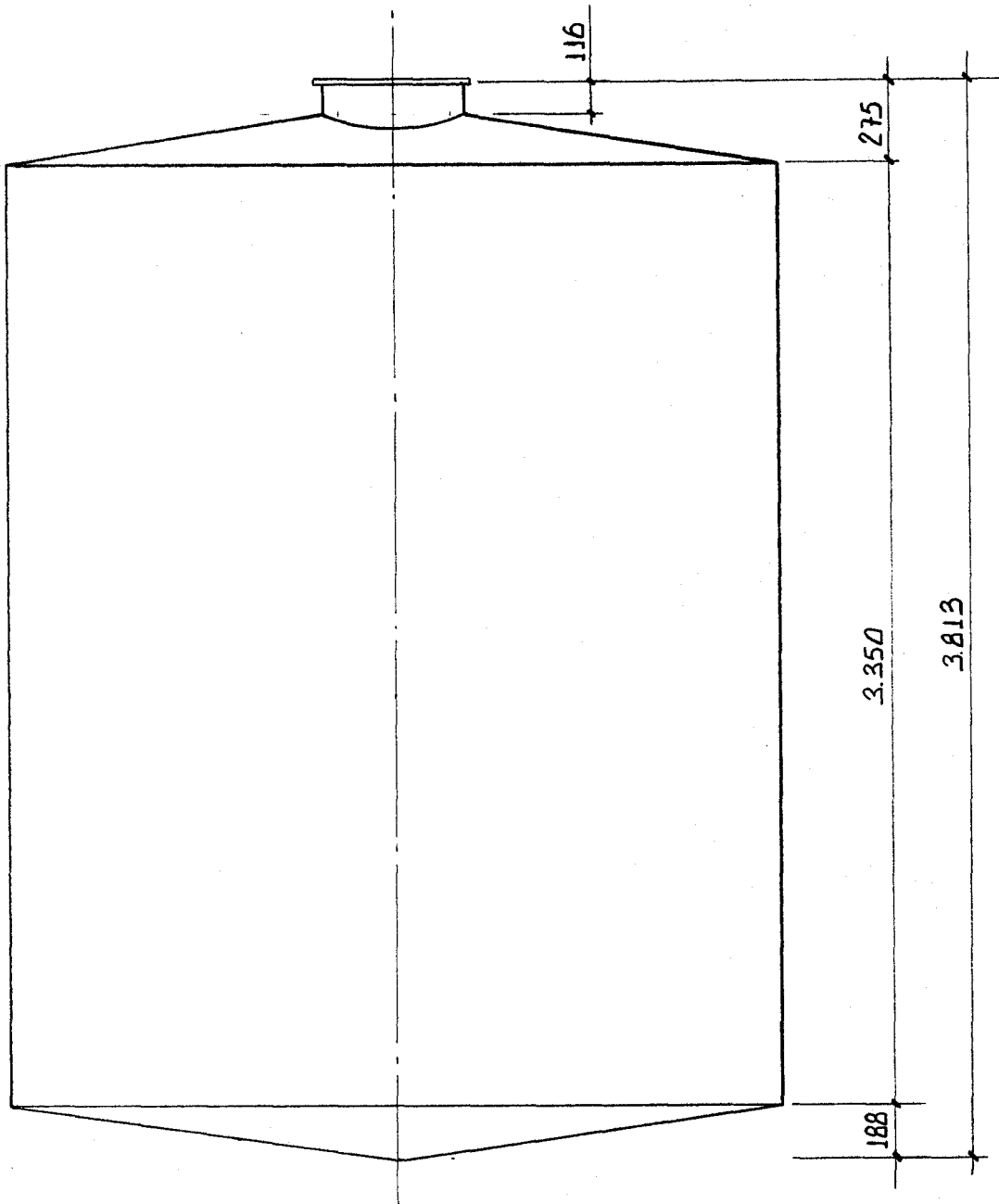


FIG. 19

| | | |
|--------------|------------------------|---------------|
| Radio Int. | 1'37 m. | |
| Perimetro | 8'608 m. | |
| Seccion | 589'64 dm ² | |
| L/cm. altura | 58'96 | = 53'65 Kg/cm |
| Conto | 390 L. | = 355 Kg |

el 2,4 % eran valores normales, se procedió a realizar la segunda fase del trabajo, consistente en un estudio de las evoluciones de los aceites almacenados sin sedimentos y con contenidos del 1,2 % y del 2,4 % comparando la alteración al usar nitrógeno durante el almacenamiento o conservando el aceite en atmósfera de aire. Para esta prueba se emplearon sedimentos con un 11,39 % de humedad y un 12,18 % de grado de acidez, al no disponer de los mismos sedimentos de la prueba preliminar.

El llenado de los tanques se realizó introduciendo primero los fondos por la parte superior, por donde igualmente se introdujo el aceite. A continuación, se procedió a introducir nitrógeno en el espacio de cabeza del tanque, controlando la cantidad introducida mediante un manómetro situado en la parte superior del depósito. El tanque se mantuvo hermetizado a 1,5 bar de presión absoluta, estando dotado de válvulas de seguridad para presión y depresión.

La toma de muestras se realizó mediante un tubo tomamuestras, cogiendo el aceite siempre a unos 50 cm de la boca del depósito, dado que es conocida la estratificación del aceite y por tanto la influencia de la altura correspondiente a la muestra en los resultados analíticos. Se observó, a las pocas horas, que el aceite almacenado con nitrógeno se había clarificado inmediatamente, mientras que el aceite almacenado con aire debió ser sometido a un filtrado más lento que el almacenado en nitrógeno debido a la turbidez presente.

B) ANALISIS:

Las muestras fueron sometidas a pruebas de humedad

(84), grado de acidez (85), índice de p-anisidina (87), coeficientes de extinción a 270 y 232 nm (88), y estabilidad Rancimat y contenido en compuestos polares totales (91).

3.5.2. CALIDAD DEL ACEITE REFINADO

3.5.2.1. ENSAYOS PREVIOS DE REFINACION

A) MUESTRAS:

El objetivo de este estudio era comprobar la evolución de los compuestos producidos por los distintos tipos de alteración (hidrolítica y oxidativa, principalmente) durante las etapas de refinación química con el fin de proceder posteriormente a la optimación de la etapa de decoloración en la planta en la que se realizaron las pruebas. Para ello, se tomaron muestras de diez ciclos de refinación, teniendo en cuenta los tiempos de retención en cada etapa para asegurar así una buena correlación entre las muestras tomadas.

B) CONDICIONES DE OPERACION:

Se mantuvieron aproximadamente constantes a lo largo de toda la prueba:

- Etapa de neutralización: se realiza la neutralización y descerado del aceite crudo, previamente enfriado para formar cristales de ceras, mediante centrifugación en frío del aceite con una disolución de baja concentración en NaOH, junto con ácido fosfórico para realizar el desgomado de los fosfátidos no hidratables. A continuación se realiza un lavado en frío y dos lavados en caliente para la completa eliminación de los jabones formados. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes :

- dosificación de H_3PO_4 : 30 ml/min
- T lavado en frío: 22°C

- Caudal lavado en frío: 350 l/h
- T lavado 1: 85°C
- Caudal lavado 1: 350 l/h
- T lavado 2: 85°C
- Caudal lavado 2: 350 l/h

- Etapa de decoloración: Esta operación se realiza en un sistema D'Smet que se caracteriza por incluir inyección de vapor directo y agitación mediante vapor con bomba Mamut y que trabaja en las siguientes condiciones:

- Tipo de tierras: Gádor-Fulmont
- Dosificación de tierras: 0,15 %
- Temperatura: 105°C
- Presión absoluta: 120 Torr - 140 Torr

- Etapa de desodorización:

- T entrada: 245°C
- T salida: 238°C
- Presión absoluta: 2 Torr
- Vapor directo: 1,4 %

C) ANALISIS:

A todas las muestras se le controlaron los siguientes parámetros: humedad (84), grado de acidez (85), color Lovibond, índice de peróxidos (86), índice de p-anisidina (87), índice de Totox, k232 y k270 (88), estabilidad Rancimat y contenido en compuestos polares totales (91).

3.5.2.2. ETAPA DE DECOLORACION

3.5.2.2.1. Condiciones operativas:

A) TOMA DE MUESTRAS:

Para la realización de esta prueba se ha usado un método de planificación estadística de experiencias, según planteamiento factorial 2^3 (tres variables y dos niveles) propuesto en bibliografía (93), para lo cual se han escogido tres parámetros a variar entre los posibles, esto es, temperatura, porcentaje de tierras y vapor directo, dejando para un posterior estudio la influencia del tipo de tierras. De forma secundaria puede estudiarse aquí también la influencia del tipo de aceite crudo inicial, que es una variable muy importante a tener en cuenta para obtener un buen resultado en las distintas etapas de la refinación, aunque se ha procurado partir de aceites crudos bastante homogéneos. En función de esto, se han tomado doce muestras del modo siguiente (ver fig. 20):

| <u>Muestra</u> | <u>T°C</u> | <u>Vapor</u> | <u>% tierras</u> |
|----------------|------------|--------------|------------------|
| 1 | 95 | Abierto | 0,1 |
| 2 | 95 | Cerrado | 0,1 |
| 3 | 95 | Abierto | 0,3 |
| 4 | 95 | Cerrado | 0,3 |
| 5 | 110 | Abierto | 0,1 |
| 6 | 110 | Cerrado | 0,1 |
| 7 | 110 | Abierto | 0,3 |
| 8 | 110 | Cerrado | 0,3 |
| 9 | 103 | Abierto | 0,2 |
| 9b | 103 | Abierto | 0,2 |
| 10 | 103 | Cerrado | 0,2 |
| 10b | 103 | Cerrado | 0,2 |

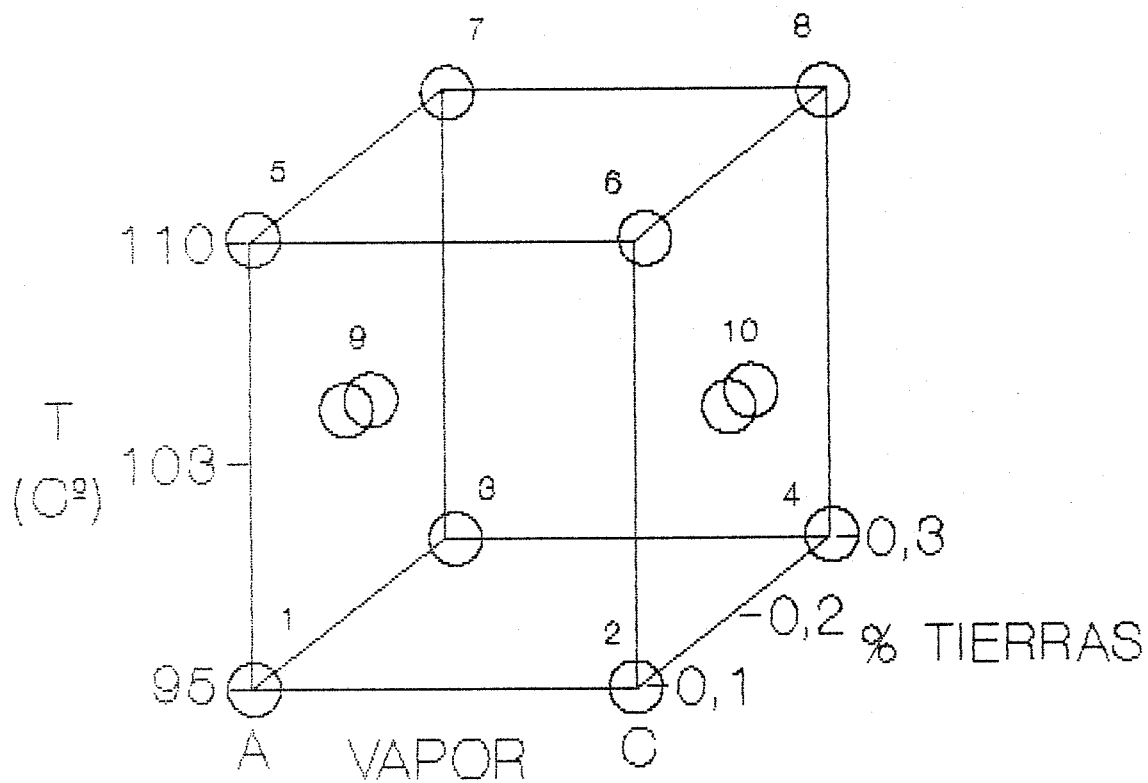


FIG. 20

De cada una de estas muestras se han tomado los correspondientes crudos descerados, neutros secos, y aceites decolorados y aceites desodorizados teniendo en cuenta los tiempos de retención de cada etapa, para poder comparar el funcionamiento del decolorador en función del tipo de aceite de entrada y comprobar los resultados finales a los que se llega dependiendo de los resultados de la decoloración.

B) CONDICIONES DE TRABAJO:

Las condiciones de trabajo empleadas se han escogido en base a los valores habituales con que se trabaja en la planta en la que se han realizado las pruebas.

Para realizar la decoloración se ha empleado un sistema de decoloración D'Smet, que se diferencia de los demás sistemas de decoloración por los siguientes puntos:

- La agitación (transposición de capas) se realiza mediante inyección de vapor directo y con bomba Mamut, sin usar agitadores mecánicos.
- El avance de la masa de aceite se ajusta bien al modelo de flujo pistón, esto es, no se producen zonas muertas.
- La dosificación de tierras no se realiza mediante el sistema Slurry (premezclado de tierras con aceite), sino que se mezcla directamente en el decolorador. Esta modificación corresponde a la dosificación tipo Alfa-Laval para esta planta.

Durante las pruebas de decoloración se ha mantenido constante la presión de trabajo en 140 Torr.

Las tierras empleadas han sido en todos los casos del tipo Gádor-Fulmont. Sus características se exponen en la Tabla VI.

C) ANALISIS:

Se le han realizado los siguientes análisis a todas las muestras: grado de acidez (85), índice de peróxidos (86), índice de p-anisidina (87), índice de Totox, color por espectrofotometría (90), estabilidad Rancimat, k270 y k232 (88), y contenido en compuestos polares (91).

TABLA VI

CARACTERISTICAS DE LAS TIERRAS DE GADOR TIPO FULMONT

Descripción: Es una arcilla montmorillonítica activada. Esta tierra está estudiada para aceites difíciles de decolorar y donde la eliminación de fosfátidos y de pigmentos rojos sea esencial.

Análisis químico orientativo (sobre muestra seca a 105°C):

| | |
|--|-------|
| - Pérdida calc | 6,5% |
| - SiO ₂ | 74,0% |
| - Al ₂ O ₃ | 11,0% |
| - Fe ₂ O ₃ | 2,4% |
| - TiO ₂ | 0,3% |
| - MgO | 2,2% |
| - CaO | 1,4% |
| - Na ₂ O | 0,4% |
| - K ₂ O | 0,2% |
| - SO ₃ | 1,6% |

Características:

- Humedad: inferior al 5%
- Densidad aparente: 360-380 kg/m³
- Granulometría: inferior a 149 µm: 99%
inferior a 74 µm: 89%
- Acidez: pH entre 3,0 y 3,5 (medido en una suspensión en agua al 10%)
- Filtración: 8-9 min (método Gádor)

3.5.2.2.2. Tipo de tierras:

A) TOMA DE MUESTRAS:

Como estudio complementario al efectuado en la decoloración, se realizaron cuatro pruebas con cuatro tipos de tierras diferentes (tres de Gádor y una de Benesa). En cada prueba se tomaron tres muestras de aceite neutro correspondientes a tiempos de funcionamiento del decolorador de 1h, 4h y 8h, con el fin de comprobar que el aceite de entrada al decolorador era homogéneo, y muestras horarias sucesivas del aceite decolorado, sin límite fijo de tiempo, sino hasta agotamiento de los filtros, para comprobar el tiempo de duración de cada tipo de tierra.

Las tierras decolorantes empleadas fueron:

- Muestra 1: Gádor-Fulmont AA
- Muestra 2: Gádor-C40
- Muestra 3: Gádor-Fulmont
- Muestra 4: Benesa

Las características de cada tipo de tierra se detallan en las Tablas VII, VIII y IX, respectivamente.

Las condiciones de trabajo se mantuvieron aproximadamente constantes durante toda la prueba, con los valores siguientes:

- Temperatura: 107°C
- Presión: 130 Torr
- Vapor en decoloración: Abierto
- % tierras: 0,14
- Caudal de aceite: 7900 kg/h

B) ANALISIS:

Los análisis realizados a todas las muestras fueron los siguientes: grado de acidez (85), índice de peróxidos (86), índice de p-anisidina (87), índice de Totox, color por el método espectrofotométrico (90), estabilidad Rancimat, k270 y k232 (88), y contenido en compuestos polares totales (91).

TABLA VII

CARACTERISTICAS DE LAS TIERRAS DE GADOR
TIPO FULMONT-AA

Descripción: Es una arcilla montmorillonítica activada. Es una tierra adecuada para todo tipo de aceites, y en especial para los actuales crudos de oliva obtenidos con los nuevos procesos de extracción, conservación y refinación.

Análisis químico orientativo (sobre muestra seca a 105°C):

| | |
|--|-------|
| - Pérdida calc | 7,6% |
| - SiO ₂ | 69,8% |
| - Al ₂ O ₃ | 13,0% |
| - Fe ₂ O ₃ | 2,3% |
| - TiO ₂ | 0,1% |
| - MgO | 2,2% |
| - CaO | 2,0% |
| - Na ₂ O | 0,3% |
| - K ₂ O | 0,2% |
| - SO ₃ | 2,3% |

Características:

- Humedad: inferior al 8%
- Densidad aparente: 360-380 kg/m³
- Granulometría: inferior a 149 µm: 98%
inferior a 74 µm: 80%
- Acidez: pH entre 3,0 y 4,0 (medido en una suspensión en agua al 10%)
- Filtración: 7-8 min (método Gádor)

TABLA VIII

CARACTERISTICAS DE LAS TIERRAS DE GADOR TIPO C-40

Descripción: Es una arcilla montmorillonítica activada. Es una tierra de utilización general, especialmente indicada para aceites de girasol, soja, colza y semillas en general.

Análisis químico orientativo (sobre muestra seca a 105°C):

| | |
|--|-------|
| - Pérdida calc | 8,8% |
| - SiO ₂ | 68,4% |
| - Al ₂ O ₃ | 11,2% |
| - Fe ₂ O ₃ | 2,0% |
| - TiO ₂ | 0,2% |
| - MgO | 3,6% |
| - CaO | 2,4% |
| - Na ₂ O | 0,5% |
| - K ₂ O | 0,2% |
| - SO ₃ | 2,5% |

Características:

- Humedad: inferior al 10%
- Densidad aparente: 400-420 kg/m³
- Granulometría: inferior a 149 µm: 97%
inferior a 74 µm: 80%
- Acidez: pH entre 3,8 y 4,3 (medido en una suspensión en agua al 10%)
- Filtración: 6-7 min (método Gádor)

TABLA IX

CARACTERISTICAS DE LAS TIERRAS DE BENESA VOLCANSIL DE-200

Descripción: Es una arcilla montmorillonítica activada. Es una tierra de utilización general, especialmente indicada para aceites de girasol, soja, colza y semillas en general.

Análisis químico orientativo (sobre muestra seca a 105°C):

| | |
|--|-------|
| - Pérdida calc | 8,8% |
| - SiO ₂ | 68,4% |
| - Al ₂ O ₃ | 11,2% |
| - Fe ₂ O ₃ | 2,0% |
| - TiO ₂ | 0,2% |
| - MgO | 3,6% |
| - CaO | 2,4% |
| - Na ₂ O | 0,5% |
| - K ₂ O | 0,2% |
| - SO ₃ | 2,5% |

Características:

- Humedad: inferior al 10%
- Densidad aparente: 400-420 kg/m³
- Granulometría: inferior a 149 µm: 97%
inferior a 74 µm: 80%
- Acidez: pH entre 3,8 y 4,3 (medido en una suspensión en agua al 10%)
- Filtración: 6-7 min (método Gádor)

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. EVOLUCION DE COMPUESTOS DE ALTERACION DURANTE LA EXTRACCION

En las tablas X a XXIII se presentan los datos correspondientes a los análisis realizados a las cinco muestras tomada en distintos puntos del proceso de extracción.

En cuanto a la captación de humedad en las distintas etapas, en la tabla X se aprecia que la molienda de la semilla provoca un aumento de esta variable con respecto a la semilla de entrada; por otra parte, la semilla de salida del cocedor tiene una humedad ligeramente inferior a la semilla molida, y esto puede deberse a que ésta es un material más higroscópico que la semilla acondicionada, es decir, la inyección de vapor directo que se hace en el cocedor para el acondicionamiento de la semilla no parece afectar a la captación de humedad. La torta de salida del prensado sí tiene mucha humedad, ya que está referida en porcentaje, y al haber sido extraído el aceite, el contenido porcentual de agua aumenta. Por otra parte, el aceite crudo final tiene mayor humedad que el de prensas, debido probablemente al proceso de desgomado a que es sometido el aceite de extracción con disolvente.

En la tabla XI se presentan los datos del análisis de acidez. En primer lugar, es de destacar la importancia de la acidez inicial del aceite de la semilla, ya que valores bajos en el aceite obtenido del grano llevan a valores igualmente bajos en el aceite crudo. En general, y como se aprecia por los valores medios, el grado de acidez va aumentando ligeramente a lo largo de todo el proceso. Este aumento se aprecia, sobre todo, en los aceites obtenidos a partir de la

semilla molida y de la miscela. La explicación a este hecho puede encontrarse en que, en el caso de la semilla molida, ésta es muy higroscópica, como se pudo ver en la tabla X, correspondiente al contenido de la humedad, y esto puede facilitar los procesos hidrolíticos; en cuanto al aceite procedente de la miscela, es lógico que presente valores superiores al aceite de prensa, ya que en el proceso de desolventización se usan temperaturas altas que pueden favorecer la hidrólisis. En cuanto al aceite de prensas, puede explicarse su menor acidez en base a que es un aceite fácilmente extraíble por un medio mecánico en un tiempo corto. Por último, el aceite crudo final (procedente de prensas y extracción con disolvente) tiene una acidez concordante con la esperada por la proporción en que se encuentran mezclados ambos tipos de aceites, es decir, un 70% del aceite crudo se obtiene por prensada, y un 30% mediante extracción con disolvente.

El estudio de la evolución oxidativa durante el proceso de extracción se ha realizado mediante diferentes análisis. En la tabla XII se presentan los resultados obtenidos en los análisis de índice de peróxidos realizados a cuatro de las muestras, ya que a la muestra 2 no fue posible realizarle este ensayo. Este índice sigue una evolución muy irregular, probablemente debido a que es un análisis que puede verse influido por muchas circunstancias, desde el modo de extracción de las muestras hasta la presencia de luz o las condiciones iniciales del aceite. Por todo ello, no se pueden extraer conclusiones de este ensayo.

La evolución de los compuestos secundarios de oxidación se ha seguido mediante el índice de p-anisidina (tabla XIII). Al observar los valores

correspondientes a cada muestra, puede apreciarse una influencia importante de los valores iniciales de los aceites obtenidos a partir de la semilla de entrada. Por otra parte, en los valores medios puede observarse una tendencia a ir aumentando progresivamente. Ya en el aceite obtenido a partir de la semilla molida se aprecia un incremento, debido probablemente a que, al moler la semilla, el aceite contenido en ella se hace más accesible a la oxidación, mientras que el acondicionamiento no parece provocar reacciones oxidativas secundarias. Los aceites de prensas presentan valores superiores a los anteriores, ya que son más fácilmente oxidables al no estar protegidos por el sólido; por otra parte, los aceites de extracción tienen índices de p-anisidina más altos que los de prensas, lo que parece indicar que la extracción a vacío no es suficiente para evitar oxidaciones. Al igual que ocurría con el grado de acidez, el valor medio del aceite crudo final corresponde con la proporción en que se encuentra.

En la tabla XIV se presentan los datos correspondientes al índice de Totox. Debido a que éste se ve influido especialmente por el índice de peróxidos, la evolución de los valores obtenidos también es muy irregular.

Igualmente se realizaron pruebas de estabilidad Rancimat, cuyos resultados se presentan en la tabla XV. En los valores medios se observa que se produce un aumento de la estabilidad que solamente puede explicarse en base a efectos sinergistas antioxidantes de las gomas presentes en el aceite (22), ya que los fosfolípidos se extraen en más cantidad mediante el disolvente que con prensada, y éste efecto se favorece por la temperatura de trabajo.

Para completar el estudio de la evolución oxidativa, se realizaron análisis de los coeficientes de extinción a 270 y 232 nm. En la **tabla XVI** se ofrecen los resultados de los análisis del k_{270} , esto es, de compuestos tipo trienos conjugados y cetonas α,β -insaturadas, formados en etapas secundarias de oxidación. En todos los casos se puede apreciar un aumento progresivo, aunque leve, de este coeficiente de absorción; este incremento parece verse influido por el contenido inicial del aceite de la semilla, ya que a mayor k_{270} inicial le corresponde mayor valor en el aceite crudo, es decir, este dato es concordante con el obtenido en el índice de p-anisidina, lo cual es lógico dado que los compuestos medidos mediante ambos análisis corresponden a las etapas secundarias de oxidación.

A diferencia de lo que ocurría en el caso del k_{270} , en el k_{232} (**tabla XVII**), que representa los dienos conjugados correspondientes a etapas primarias de oxidación, no se observa una variación clara y regular, sino que se aprecia cierta constancia a lo largo de las distintas etapas de extracción. Por tanto, y a la vista de estos resultados, parece que está favorecida sobre todo la oxidación secundaria, mientras que en la primaria la velocidad de formación de compuestos es similar a la de su descomposición.

Se hacía igualmente necesario realizar un control de la evolución del color durante la extracción (**tabla XVIII**), para lo que se realizaron pruebas con el colorímetro Lovibond, de las que sólo se aportan los datos correspondientes al color rojo, por ser el más significativo. Aunque en la molienda y el cocido no se aprecia un aumento significativo de color en la mayoría de las muestras, esto sí se produce a partir del prensado, probablemente debido a la temperatura y a la

oxidación, ya que es conocido que estos factores pueden ser influyentes. Los altos valores obtenidos en las muestras de torta y de miscela pueden ser debidos al proceso de extracción en el laboratorio.

A las muestras de las distintas etapas se les realizó un análisis de contenido en compuestos polares totales, cuyos resultados se presentan en la **tabla XIX**. Este análisis presenta una evolución bastante similar a la correspondiente al grado de acidez, que es explicable por las mismas razones que éste. Por otra parte, hay que tener en cuenta, además, que cuando el aceite está más liberado es más susceptible de ser oxidado. El ataque del oxígeno se favorece cuando existen impurezas, como puede ser en la semilla molida y en la salida del cocedor, ya que aunque la semilla es sometida a un proceso de cribado para eliminación de impurezas, es imposible quitar los finos, que pueden provocar mucha alteración. Por otra parte, en la torta y en la miscela el aceite ha sido sometido a un tratamiento con temperatura (aunque no excesivamente alta) para la extracción.

Mediante HPLC se ha procedido a realizar un análisis más detallado de los compuestos de alteración. No se han encontrado en ninguno de los casos cantidades apreciables de polímeros, probablemente debido a que durante el proceso de extracción no se emplean temperaturas suficientemente altas. De igual forma, no se han apreciado cantidades significativas de monoglicéridos, por lo que se puede pensar que la hidrólisis no ha evolucionado hasta un punto suficiente para su formación.

En la **tabla XX** se aportan los resultados

correspondientes a los dímeros, producto de la alteración térmica. La aparición de este tipo de compuestos no es general ni se da siempre en las mismas etapas, aunque suele darse en las finales, especialmente en el aceite de la miscela, debido lógicamente a las temperaturas relativamente altas para que se emplean en la extracción del aceite y en la eliminación del disolvente.

Por otra parte, los compuestos procedentes de la alteración oxidativa, es decir, los triglicéridos oxidados (tabla XXI) aumentan progresivamente, lo cual es lógico dado que el aceite está más asequible al ataque del oxígeno al ir avanzando en el proceso, por destrucción de la estructura de la semilla. Sin embargo, en el caso de los líquidos (aceite de prensas, miscela y aceite crudo global), y a diferencia de lo que ocurría con los ácidos grasos libres, aquí no se produce aumento significativo de los triglicéridos oxidados, lo cual puede deberse a que la extracción del aceite se realiza a vacío, impidiendo la entrada de aire y por tanto la oxidación. La mayor cantidad de ácidos grasos libres en la torta y en la miscela no parece afectarle de forma importante, a pesar de su efecto prooxidante.

En las tablas XXII y XXIII se presentan los resultados obtenidos para los ácidos grasos libres y los diglicéridos. Es de resaltar, en primer lugar, el paralelismo en las evoluciones de ambos tipos de compuestos, al proceder de la hidrólisis de triglicéridos. Estos compuestos, tanto en los sólidos (semilla inicial, semilla molida, salida del cocedor, torta) como en los líquidos (aceite de prensas, miscela, aceite crudo), tienden a mantenerse o a aumentar ligeramente, lo que puede explicarse por las

razones expuestas anteriormente.

Existe una correlación entre el contenido en compuestos polares totales y el grado de acidez, expresado como % de ácido oléico, de modo que la diferencia entre estos valores corresponde a compuestos tipo diglicéridos, triglicéridos oxidados y dímeros, los cuales, salvo una pequeña parte, no podrán ser eliminados en las posteriores etapas de refinación. Dado que parece existir influencia de la calidad de la semilla de entrada sobre el aceite crudo, se hace necesario controlar la calidad de dicha semilla para obtener un aceite final de buena calidad.

Tabla X.— Cambios producidos en la humedad (en % en peso) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|-------------------------|-------|------|-------|------|------|-------|
| Semilla inicial | 7,16 | 7,26 | 8,80 | 6,39 | 5,81 | 6,68 |
| Semilla molida y limpia | 7,24 | 7,44 | 7,09 | 6,70 | 7,40 | 7,17 |
| Semilla cocida | 6,38 | 6,49 | 6,60 | 8,91 | 6,48 | 6,97 |
| Torta de prensa | 10,99 | 8,90 | 10,41 | 9,50 | 7,01 | 9,36 |
| Aceite de prensa | 0,12 | 0,10 | 0,09 | 0,26 | 0,06 | 0,13 |
| Aceite de miscela | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Aceite final* | 0,27 | 0,17 | 0,25 | 0,30 | 0,10 | 0,22 |

Tabla XI.— Cambios producidos en la acidez (en % ác. oléico) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 0,71 | 1,19 | 1,04 | 2,01 | 1,42 | 1,27 |
| Aceite de semilla molida | 0,96 | 1,85 | 1,57 | 1,75 | 1,78 | 1,58 |
| Aceite de semilla cocida | 0,88 | 1,54 | 1,53 | 2,30 | 1,62 | 1,57 |
| Aceite de torta de prensa | 0,87 | 1,77 | 1,47 | 2,21 | 1,60 | 1,58 |
| Aceite de prensa | 0,80 | 1,26 | 1,09 | 1,94 | 1,49 | 1,32 |
| Aceite de miscela | 1,05 | 1,38 | 1,38 | 2,84 | 2,10 | 1,75 |
| Aceite final* | 0,90 | 1,45 | 1,16 | 2,28 | 2,17 | 1,59 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XII.- Cambios producidos en el índice de Peróxidos (en meq O/kg) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 11,98 | 12,38 | 21,70 | 62,42 | 27,12 |
| Aceite de semilla molida | 18,09 | 5,94 | 21,16 | 65,26 | 27,61 |
| Aceite de semilla cocida | 18,98 | 9,54 | 29,77 | -- | 14,57 |
| Aceite de torta de prensa | 14,48 | 18,37 | 24,92 | 89,16 | 36,73 |
| Aceite de prensa | 17,86 | 12,82 | 32,82 | 30,14 | 23,41 |
| Aceite de miscela | 13,92 | 34,48 | 50,57 | 91,94 | 47,73 |
| Aceite final* | 7,69 | 4,79 | 21,78 | 32,75 | 16,75 |

Tabla XIII.- Cambios producidos en el índice de p-Anisidina durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 1,76 | 1,68 | 0,59 | 0,79 | 1,44 | 1,25 |
| Aceite de semilla molida | 1,82 | 2,13 | 0,71 | 0,78 | 1,87 | 1,46 |
| Aceite de semilla cocida | 1,66 | 1,57 | 0,60 | 1,23 | 1,98 | 1,41 |
| Aceite de torta de prensa | 1,64 | 2,10 | 0,85 | 0,99 | 2,74 | 1,66 |
| Aceite de prensa | 1,84 | 2,05 | 0,84 | 1,33 | 2,71 | 1,75 |
| Aceite de miscela | 2,06 | 2,06 | 0,94 | 5,43 | 3,15 | 2,73 |
| Aceite final* | 1,93 | 1,95 | 1,31 | 2,09 | 2,84 | 2,02 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XIV.- Cambios producidos en el índice de Totox (2xIP+IA) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 25,72 | 25,35 | 44,19 | 126,28 | 55,39 |
| Aceite de semilla molida | 38,00 | 12,59 | 43,10 | 132,39 | 56,52 |
| Aceite de semilla cocida | 39,62 | 19,68 | 60,77 | -- | 30,02 |
| Aceite de torta de prensa | 30,60 | 37,59 | 50,83 | 181,06 | 75,02 |
| Aceite de prensa | 37,57 | 26,48 | 66,97 | 62,99 | 48,50 |
| Aceite de miscela | 29,98 | 69,90 | 106,56 | 187,03 | 98,37 |
| Aceite final* | 17,31 | 10,89 | 45,65 | 68,34 | 35,55 |

Tabla XV.- Cambios producidos en la estabilidad (en h) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 4,68 | 1,90 | 5,87 | 5,17 | 4,67 | 4,46 |
| Aceite de semilla molida | 6,22 | 2,08 | 4,65 | 5,78 | 4,40 | 4,63 |
| Aceite de semilla cocida | 8,73 | 8,47 | 6,08 | 6,52 | 10,10 | 7,98 |
| Aceite de torta de prensa | 13,30 | -- | 12,10 | 7,62 | 11,00 | 8,80 |
| Aceite de prensa | 8,00 | 6,43 | 7,52 | 6,33 | 6,32 | 6,92 |
| Aceite de miscela | 10,90 | 7,47 | 10,80 | 3,58 | 11,20 | 8,79 |
| Aceite final* | 5,82 | 5,95 | 7,30 | 6,30 | 6,53 | 6,38 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XVI.- Cambios producidos en el k270 durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 0,42 | 0,44 | 0,21 | 0,30 | 0,42 | 0,36 |
| Aceite de semilla molida | 0,53 | 0,44 | 0,24 | 0,23 | 0,55 | 0,40 |
| Aceite de semilla cocida | 0,55 | 0,59 | 0,26 | 0,30 | 0,52 | 0,44 |
| Aceite de torta de prensa | 0,57 | 0,56 | 0,34 | 0,34 | 0,81 | 0,52 |
| Aceite de prensa | 0,50 | 0,60 | 0,36 | 0,31 | 0,55 | 0,48 |
| Aceite de miscela | 0,58 | 0,59 | 0,38 | 0,40 | 0,56 | 0,51 |
| Aceite final* | 0,55 | 0,66 | 0,29 | 0,48 | 0,64 | 0,52 |

Tabla XVII.- Cambios producidos en el k232 durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 4,31 | 5,35 | 1,91 | 2,53 | 6,53 | 4,13 |
| Aceite de semilla molida | 4,94 | 5,33 | 1,69 | 2,00 | 6,95 | 4,18 |
| Aceite de semilla cocida | 5,21 | 5,50 | 1,87 | 2,57 | 6,00 | 4,23 |
| Aceite de torta de prensa | 4,98 | 4,96 | 2,39 | 2,35 | 6,33 | 4,20 |
| Aceite de prensa | 5,53 | 6,14 | 2,82 | 2,75 | 7,47 | 4,94 |
| Aceite de miscela | 5,40 | 5,21 | 3,50 | 2,86 | 6,97 | 4,79 |
| Aceite final* | 5,06 | 5,19 | 1,53 | 2,77 | 5,73 | 4,06 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XVIII. – Cambios producidos en el color (unidades de rojo) durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | Media |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Aceite de semilla inicial | 0,9 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,2 |
| Aceite de semilla molida | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,3 |
| Aceite de semilla cocida | 1,1 | 2,0 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |
| Aceite de torta de prensa | 3,4 | 2,2 | 3,4 | 2,0 | 2,8 |
| Aceite de prensa | 1,4 | 2,0 | 1,2 | 1,7 | 1,6 |
| Aceite de miscela | 2,6 | 2,0 | 3,0 | 2,1 | 2,4 |
| Aceite final* | 2,0 | 2,4 | 1,6 | 2,0 | 2,0 |

Tabla XIX. – Cambios producidos en el % de compuestos polares totales durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 6,73 | 6,83 | 4,46 | 6,65 | 6,30 | 6,19 |
| Aceite de semilla molida | 6,39 | 7,69 | 6,70 | 6,08 | 6,92 | 6,76 |
| Aceite de semilla cocida | 7,94 | 8,61 | 6,63 | 6,12 | 8,73 | 7,61 |
| Aceite de torta de prensa | 7,61 | 9,08 | 7,69 | 8,10 | 9,28 | 8,35 |
| Aceite de prensa | 7,00 | 7,25 | 4,37 | 5,62 | 7,19 | 6,29 |
| Aceite de miscela | 7,57 | 7,77 | 7,14 | 9,22 | 9,87 | 8,31 |
| Aceite final* | 6,50 | 7,56 | 3,98 | 3,38 | 7,92 | 5,87 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XX.- Cambios producidos en el % de dímeros durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Aceite de semilla inicial | -- | 0,48 | -- | -- | 0,94 | 0,28 |
| Aceite de semilla molida | -- | 0,46 | -- | -- | 0,42 | 0,18 |
| Aceite de semilla cocida | -- | 0,30 | -- | -- | 3,00 | 0,66 |
| Aceite de torta de prensa | -- | -- | 0,18 | -- | 0,60 | 0,16 |
| Aceite de prensa | 0,37 | 0,46 | -- | -- | 4,55 | 0,79 |
| Aceite de miscela | 0,35 | 0,37 | 0,66 | 0,30 | 0,85 | 0,36 |
| Aceite final* | 0,25 | 0,37 | -- | -- | 0,40 | 0,20 |

Tabla XXI.- Cambios producidos en el % de triglicéridos oxidados durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 66,79 | 61,31 | 33,20 | 27,31 | 58,54 | 49,43 |
| Aceite de semilla molida | 67,84 | 55,87 | 30,50 | 34,41 | 51,17 | 47,96 |
| Aceite de semilla cocida | 70,69 | 58,17 | 30,74 | 36,96 | 56,94 | 50,70 |
| Aceite de torta de prensa | 68,74 | 57,08 | 46,53 | 37,97 | 62,65 | 54,59 |
| Aceite de prensa | 65,41 | 65,83 | 40,59 | 40,39 | 61,73 | 54,79 |
| Aceite de miscela | 68,25 | 62,71 | 39,41 | 46,66 | 60,32 | 55,47 |
| Aceite final* | 67,27 | 62,28 | 28,53 | 37,28 | 53,62 | 49,80 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

Tabla XXII.— Cambios producidos en el % de ácidos grasos libres durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 17,16 | 21,61 | 36,60 | 42,74 | 22,72 | 28,17 |
| Aceite de semilla molida | 17,00 | 25,22 | 37,85 | 38,69 | 27,58 | 29,27 |
| Aceite de semilla cocida | 15,27 | 23,74 | 38,30 | 38,43 | 22,81 | 27,71 |
| Aceite de torta de prensa | 16,73 | 24,16 | 31,05 | 38,05 | 15,59 | 25,12 |
| Aceite de prensa | 21,60 | 19,74 | 34,10 | 37,15 | 18,89 | 26,30 |
| Aceite de miscela | 20,34 | 22,09 | 36,05 | 35,40 | 26,44 | 28,06 |
| Aceite final* | 17,51 | 22,73 | 40,78 | 39,49 | 30,77 | 30,26 |

Tabla XXIII.— Cambios producidos en el % de diglicéridos durante las distintas etapas del proceso de extracción

| | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | Media |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aceite de semilla inicial | 16,05 | 16,60 | 30,20 | 29,95 | 17,80 | 22,12 |
| Aceite de semilla molida | 15,16 | 18,45 | 31,65 | 26,90 | 20,83 | 22,60 |
| Aceite de semilla cocida | 14,04 | 17,79 | 30,96 | 24,61 | 17,26 | 20,93 |
| Aceite de torta de prensa | 14,53 | 18,76 | 22,24 | 23,98 | 21,17 | 20,14 |
| Aceite de prensa | 12,62 | 13,97 | 25,31 | 22,46 | 13,90 | 17,65 |
| Aceite de miscela | 11,06 | 14,83 | 23,88 | 17,64 | 12,39 | 15,96 |
| Aceite final* | 14,97 | 14,62 | 30,96 | 23,23 | 15,20 | 19,80 |

* Aceite de prensa y de extracción con disolvente

4.2. ALMACENAMIENTO DE SEMILLA DE GIRASOL. INFLUENCIA DE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

Como ya se explicó, se empezó realizando un estudio preliminar sobre el incremento del grado de acidez que sufría el aceite contenido en la semilla conservada en naves industriales, al transcurrir el tiempo de almacenamiento. En la **tabla XXIV** se ha reflejado el incremento medio de las muestras estudiadas, pudiendo apreciar un aumento del grado de acidez a lo largo del tiempo de campaña que resulta ser de un valor medio de un 0,07 % aproximadamente por mes de almacenamiento, resultado que es concordante con los datos empíricos de los que se disponía en fábrica, que estiman el incremento en un 1% aproximadamente para la duración de todo el almacenamiento (periodo Julio-Mayo, normalmente). Sin embargo, hay que tener en cuenta que las muestras que han sufrido un mayor incremento en el grado de acidez son las correspondientes a haber estado localizadas en focos de alta temperatura.

Para estudiar mejor la evolución del aceite contenido en la semilla durante el almacenamiento se realizaron pruebas de laboratorio. La identificación de las muestras analizadas se presenta en la **tabla XXV**, y los datos de los análisis realizados en las **tablas XXVI** a **XXX**. En la **tabla XXVI**, correspondiente a los análisis de grado de acidez, se observa que, en los casos de almacenamiento de semilla seca con nitrógeno, no existe una variación muy regular de este parámetro, sin producirse un incremento importante y sin poder observar influencia del peso adicional sobre la evolución de la acidez. El valor inicial de las muestras 1 y 2 no es comparativo con el resto, ya que dichas muestras fueron extraídas en caliente en aparato

de Soxhlet, lo que provoca un aumento de varias décimas en el grado de acidez debido al calentamiento. Sin embargo, en el caso de semilla seca almacenada con aire (**gráfica 1**) se puede apreciar claramente un incremento del grado de acidez, tanto con peso adicional como sin él, aunque en este segundo caso el incremento es menor. Por tanto, no se puede concluir nada respecto al peso adicional, probablemente debido a que no representa suficiente variación como para observar diferencias significativas. Por esta razón, no se ha tenido en cuenta esta variable en las gráficas siguientes.

Para observar mejor la diferente evolución que sigue el mismo análisis en la semilla húmeda se han representado los datos correspondientes en la **gráfica 2**. Si se estudia la influencia de la atmósfera de nitrógeno en el almacenamiento de este tipo de semilla, se puede observar cómo el inerte permite mantener el grado de acidez en valores aproximadamente constantes, mientras que si existe aire se produce un incremento progresivo de dichos valores. Este hecho es lógico dado que el nitrógeno utilizado es seco y no favorece por tanto la hidrólisis, mientras que en aire se producen condensaciones que provocan reacciones de tipo hidrolítico con el consiguiente aumento de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite. Paralelamente a este aumento del grado de acidez, y probablemente como consecuencia de la propia humedad del grano, en la semilla húmeda conservada con aire se observó la rápida aparición de mohos, factor de máxima influencia en el incremento de la acidez.

El estudio de los compuestos secundarios de oxidación se ha realizado mediante dos tipos de análisis: el índice de p-anisidina y el k₂₇₀. Los datos correspondientes al primero de los análisis se han

representado en las **gráficas 3 y 4**, no pudiendo observar grandes diferencias en los comportamientos en función del tipo de ambiente. Sin embargo, parece existir cierta tendencia a aumentar más en el caso de semilla húmeda almacenada en aire (muestra 5), aunque esto no aparece de forma clara. Por otra parte, en las **gráficas 5 y 6** se han representado los datos correspondientes a los trienos conjugados, esto es, el k270, donde se aprecia un mayor aumento de los valores correspondientes a semilla almacenada en aire, independientemente de la humedad del grano. Este hecho es lógico dado que debido al oxígeno se van a producir las reacciones oxidativas. Sin embargo, se observa que en la semilla húmeda se produce un menor incremento en los trienos conjugados; este hecho puede explicarse en base a que la semilla seca, de procedencia ucraniana, ha sido secada, y el proceso de secado provoca un incremento en la conjugación (94), unido a un proceso de autocatálisis de estos compuestos.

Los compuestos primarios de oxidación se han estudiado mediante el análisis del k232, correspondiente a los dienos conjugados, cuyos datos se representan en las **gráficas 7 y 8**. Al igual que ocurría en el caso del k270, se observa una marcada influencia de la presencia de atmósfera de nitrógeno, al inhibir los procesos oxidativos. Por otra parte, en la semilla húmeda no aumenta este parámetro; la explicación es la misma que la dada en el párrafo anterior.

Para observar la alteración global sufrida por el aceite crudo contenido en la semilla durante el almacenamiento lo mejor es realizar un análisis de compuestos polares, en el que se nos da el conjunto de compuestos producidos por alteraciones hidrolíticas, térmicas y oxidativas. En las **gráficas 9 y 10** se puede

apreciar cómo, partiendo de valores iniciales bastante similares existe un mejor comportamiento del grano almacenado con nitrógeno que del conservado con aire, aunque este efecto es mucho más claro en el caso de la semilla húmeda, en el que la atmósfera de inerte provoca que se mantengan unos valores aproximadamente constantes. Para observar mejor el tipo de compuestos polares predominante, en la **gráfica 11** se han representado, en diagrama de doble ordenada, el grado de acidez y el contenido en compuestos polares para las muestras con alta humedad. Puede apreciarse que existe una buena correlación entre ambas líneas para cada semilla. Dado que la diferencia entre ambas líneas corresponde a los compuestos no eliminables en su totalidad en cada caso, parece observarse una mayor cantidad de compuestos diferentes de los ácidos grasos libres en el caso de la semilla almacenada con aire, aunque en el caso del nitrógeno se produjo un aumento en la última muestra probablemente debido a un fallo en la corriente de gas. Las conclusiones que se obtienen de esta **gráfica** son congruentes con los resultados representados en las **gráficas 5 a 8** (k270 y k232), donde se apreciaba que estas muestras no sufrían un incremento importante en los compuestos de tipo oxidativo.

Para completar el estudio anterior, se realizó una prueba de almacenamiento industrial en silo de semilla de girasol con atmósfera de nitrógeno. Dicha semilla era de importación y había sido sometida a secado previo, estando su humedad inicial en el 4,99%, es decir, bastante por debajo de la humedad crítica de almacenamiento. En la **tabla XXXI** se han representado los datos correspondientes a los seis análisis a los que se sometió el aceite crudo extraído, que se comentan a continuación:

- El índice de peróxidos presenta una evolución extraña, sobre todo por el valor de la muestra inicial. Sin embargo, en general se aprecia un mantenimiento de valores.

- El grado de acidez aumenta ligeramente con el tiempo, aunque para sacar conclusiones hubiera sido necesario un mayor tiempo de almacenamiento. En cualquier caso, no se observa mejora respecto a los resultados experimentales en almacenes horizontales. Esto puede deberse principalmente a que al tratarse de semilla con humedad muy inferior a la crítica de almacenamiento, deben estar poco favorecidos los procesos hidrolíticos, y según los resultados de la experimentación de laboratorio representados en las gráficas 1, 2 y 3, para obtener resultados comparativamente mejores el almacenamiento debe realizarse con semilla de alta humedad.

- Los coeficientes de absorbancia a 270 y 232 nm, así como el índice de p-anisidina se mantienen en valores bastante constantes, al igual que el índice de peróxidos. Estos resultados son congruentes con los datos obtenidos en laboratorio para el mismo tiempo de almacenamiento, aunque en el silo parecen obtenerse mejores resultados. Sin embargo, los datos no son concluyentes debido a que, al igual que en el caso del análisis de acidez, hubiera sido necesario un mayor tiempo de almacenamiento. Por otra parte, los resultados obtenidos son explicables en base a que la presencia del nitrógeno inhibe las oxidaciones primaria y secundaria de la grasa. La acción del gas se une al hecho de que, al mantenerse la acidez en valores aproximadamente constantes, se favorece que no se produzca un gran incremento de los compuestos oxidativos, tanto primarios como secundarios, ya que

los ácidos grasos libres son prooxidantes. Dado por otra parte que la acidez inicial del aceite contenido en la semilla era baja (0,69), este efecto se ve potenciado.

- La medida del color se realizó mediante transmitancia a 550 nm. Se produce un aumento significativo de dicho valor, lo que indica una disminución de los pigmentos carotenos y carotenoides.

Tabla XXIV.- Evolución con el tiempo del grado de acidez en el aceite de semilla de girasol almacenada industrialmente

| | Tiempo de almacenamiento (d) | Grado de acidez |
|-----------|-------------------------------------|------------------------|
| Muestra 1 | 63 | 0,31 |
| Muestra 2 | 84 | 0,30 |
| Muestra 3 | 90 | 0,20 |
| Muestra 4 | 93 | 0,53 |
| Muestra 5 | 126 | 0,20 |
| Muestra 6 | 126 | 0,21 |
| Muestra 7 | 141 | 0,14 |

Tabla XXV. – Identificación de muestras de almacenamiento de semilla en condiciones controladas

| MUESTRAS | CONDICIONES | | | | PROCEDENCIA |
|-----------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | NITROG/AIRE | AMB/CAMARA | PESO ADIC. | HUM.INICIAL | |
| Muestra 1 | NITROGENO | AMBIENTE | NO | 5,29 % | UCRANIA |
| Muestra 2 | NITROGENO | AMBIENTE | SI | 5,29 % | UCRANIA |
| Muestra 3 | AIRE | CAMARA | NO | 5,34 % | UCRANIA |
| Muestra 4 | AIRE | CAMARA | SI | 5,34 % | UCRANIA |
| Muestra 5 | AIRE | AMBIENTE | NO | 12,69 % | ESPAÑA |
| Muestra 6 | NITROGENO | AMBIENTE | NO | 12,69 % | ESPAÑA |

Tabla XXVI. – Evolución del grado de acidez en el aceite de semillas almacenadas en condiciones controladas

| | | MUESTRAS | | | | | | | |
|-----|----|----------|-------|----|------|------|-----|-------|------|
| | | M-1 | M-2 | | M-3 | M-4 | | M-5 | M-6 |
| T | 0 | 0,98* | 0,98* | 0 | 0,68 | 0,68 | 0 | 0,92 | 0,92 |
| I | 14 | 0,80 | 0,85 | 11 | 0,70 | -- | 10 | 4,75 | 1,07 |
| E | 29 | 0,83 | 0,82 | 25 | 0,78 | 0,75 | 42 | 7,12 | 0,99 |
| M | 42 | 0,74 | 0,82 | 35 | 0,80 | 0,76 | 66 | 7,65 | 1,09 |
| P | 56 | -- | 0,98 | 49 | 0,88 | 0,76 | 123 | 16,53 | 1,44 |
| O | 70 | 0,73 | -- | 69 | 1,07 | 0,87 | | | |
| (d) | 91 | -- | 0,85 | | | | | | |

(*) Muestras extraídas mediante Soxhlet

Tabla XXVII.- Evolución del índice de p-Anisidina en el aceite de semillas almacenadas en condiciones controladas

| | | MUESTRAS | | | | | | | |
|-----|----|----------|------|----|------|------|-----|------|------|
| | | M-1 | M-2 | | M-3 | M-4 | | M-5 | M-6 |
| T | 0 | 0,72 | 0,72 | 0 | 0,90 | 0,90 | 0 | 1,86 | 1,86 |
| I | 14 | 1,33 | 1,05 | 11 | 1,08 | -- | 10 | 1,61 | 2,00 |
| E | 29 | 1,03 | 0,90 | 25 | 1,37 | 1,00 | 42 | 2,16 | 2,11 |
| M | 42 | 0,99 | -- | 35 | 1,58 | 1,46 | 66 | 1,91 | 1,86 |
| P | 56 | -- | 1,30 | 49 | 1,20 | 1,17 | 123 | 2,50 | 1,88 |
| O | 70 | 1,24 | -- | 69 | 1,35 | 1,17 | | | |
| (d) | 91 | 2,13 | 1,36 | | | | | | |

Tabla XXVIII.- Evolución del k270 en el aceite de semillas almacenadas en condiciones controladas

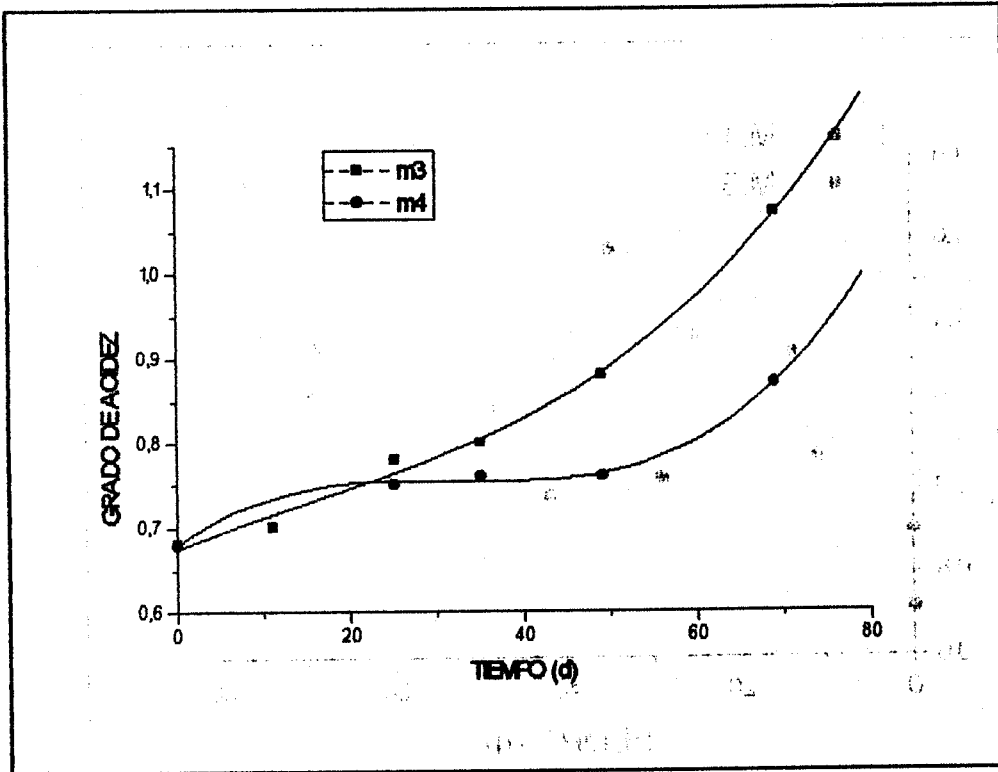
| | | MUESTRAS | | | | | | | |
|-----|----|----------|------|----|------|------|-----|------|------|
| | | M-1 | M-2 | | M-3 | M-4 | | M-5 | M-6 |
| T | 0 | 0,21 | 0,21 | 0 | 0,21 | 0,21 | 0 | 0,30 | 0,30 |
| I | 14 | 0,25 | 0,22 | 11 | 0,23 | -- | 10 | 0,33 | 0,32 |
| E | 29 | 0,24 | 0,21 | 25 | 0,28 | 0,26 | 42 | 0,35 | 0,37 |
| M | 42 | 0,24 | -- | 35 | 0,36 | 0,28 | 66 | 0,38 | 0,35 |
| P | 56 | -- | 0,28 | 49 | 0,31 | 0,31 | 123 | 0,41 | 0,32 |
| O | 70 | 0,30 | -- | 69 | 0,36 | 0,35 | | | |
| (d) | 91 | 0,35 | 0,35 | | | | | | |

Tabla XXIX.- Evolución del k232 en el aceite de semillas almacenadas en condiciones controladas

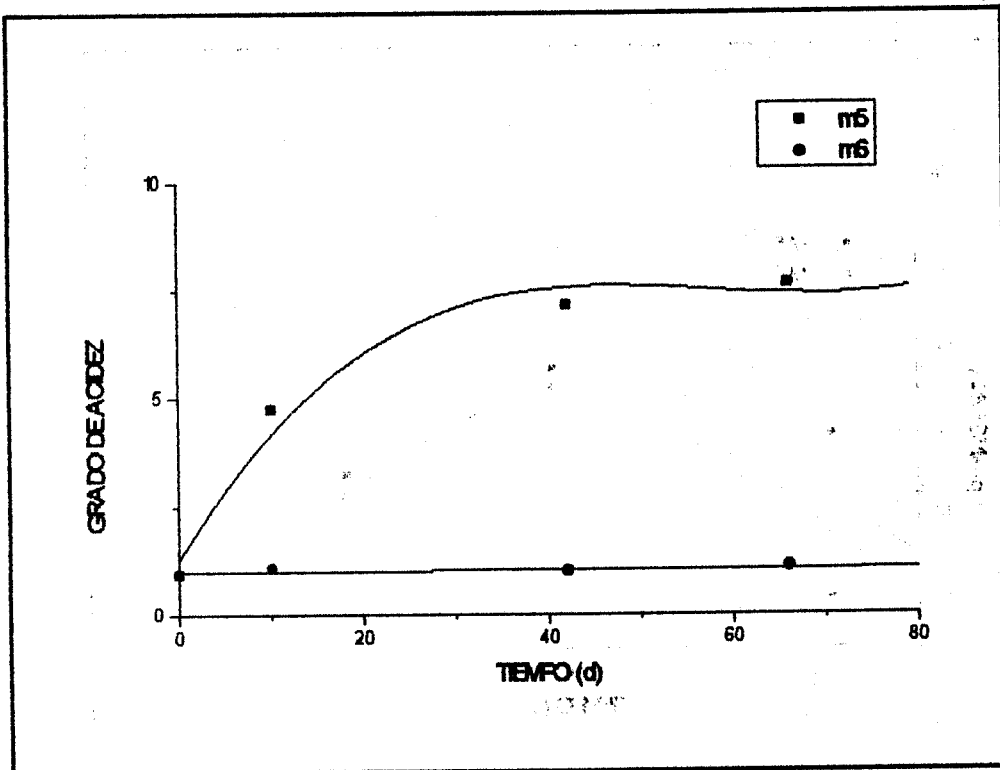
| | | MUESTRAS | | | | | | | |
|-----|----|----------|------|----|------|------|-----|------|------|
| | | M-1 | M-2 | | M-3 | M-4 | | M-5 | M-6 |
| T | 0 | 1,33 | 1,33 | 0 | 2,42 | 2,42 | 0 | 1,22 | 1,22 |
| I | 14 | 2,26 | 2,01 | 11 | 2,77 | -- | 10 | 2,09 | 1,56 |
| E | 29 | 2,21 | 2,08 | 25 | 3,01 | 3,08 | 42 | 1,32 | 1,53 |
| M | 42 | 2,24 | -- | 35 | 3,63 | 3,16 | 66 | 1,50 | 1,50 |
| P | 56 | -- | 2,37 | 49 | 3,26 | 3,58 | 123 | 1,45 | 1,32 |
| O | 70 | 3,36 | -- | 69 | 4,42 | 4,05 | | | |
| (d) | 91 | 4,34 | 3,01 | | | | | | |

Tabla XXX.- Evolución del % de compuestos polares totales en el aceite de semillas almacenadas en condiciones controladas

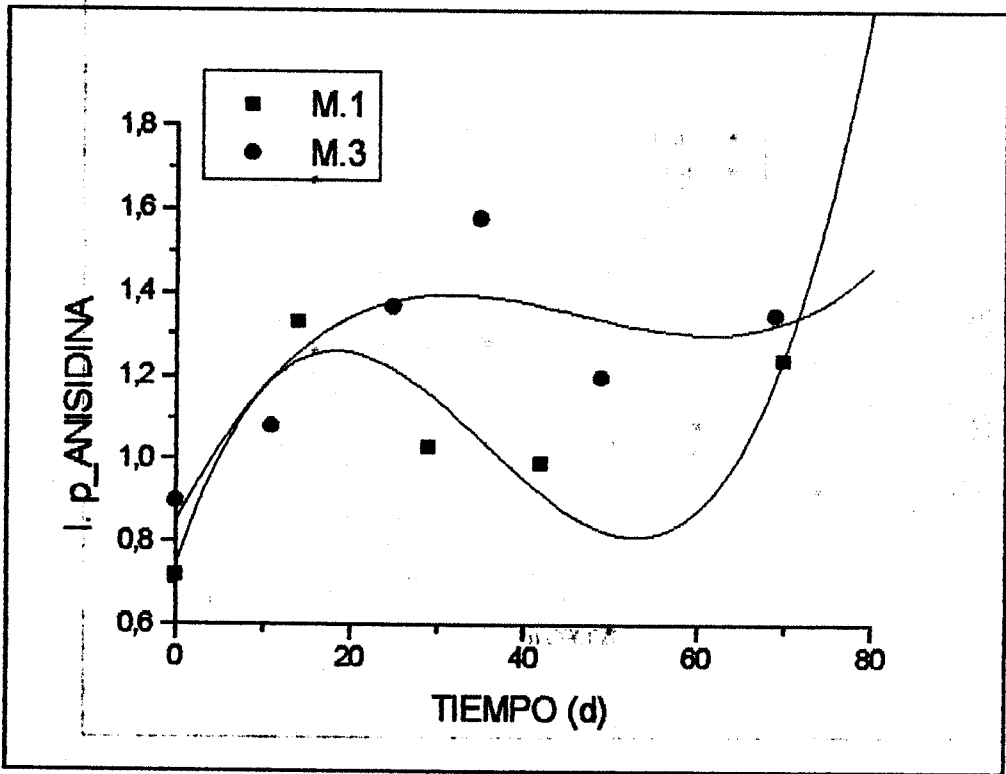
| | | MUESTRAS | | | | | | | |
|-----|----|----------|------|----|-------|------|-----|-------|------|
| | | M-1 | M-2 | | M-3 | M-4 | | M-5 | M-6 |
| T | 0 | 4,85 | 4,85 | 0 | 3,99 | 3,99 | 0 | 2,99 | 2,99 |
| I | 14 | 5,23 | 4,56 | 11 | 9,65 | -- | 10 | 12,27 | 4,01 |
| E | 29 | -- | 5,54 | 25 | 9,93 | 5,07 | 42 | 10,39 | 3,44 |
| M | 42 | 9,59 | -- | 35 | 12,54 | 6,34 | 66 | 10,90 | 3,85 |
| P | 56 | -- | 5,26 | 49 | 7,09 | 4,18 | 123 | 20,32 | 7,19 |
| O | 70 | 6,75 | -- | 69 | 6,77 | 5,96 | | | |
| (d) | 91 | 7,38 | 5,92 | | | | | | |



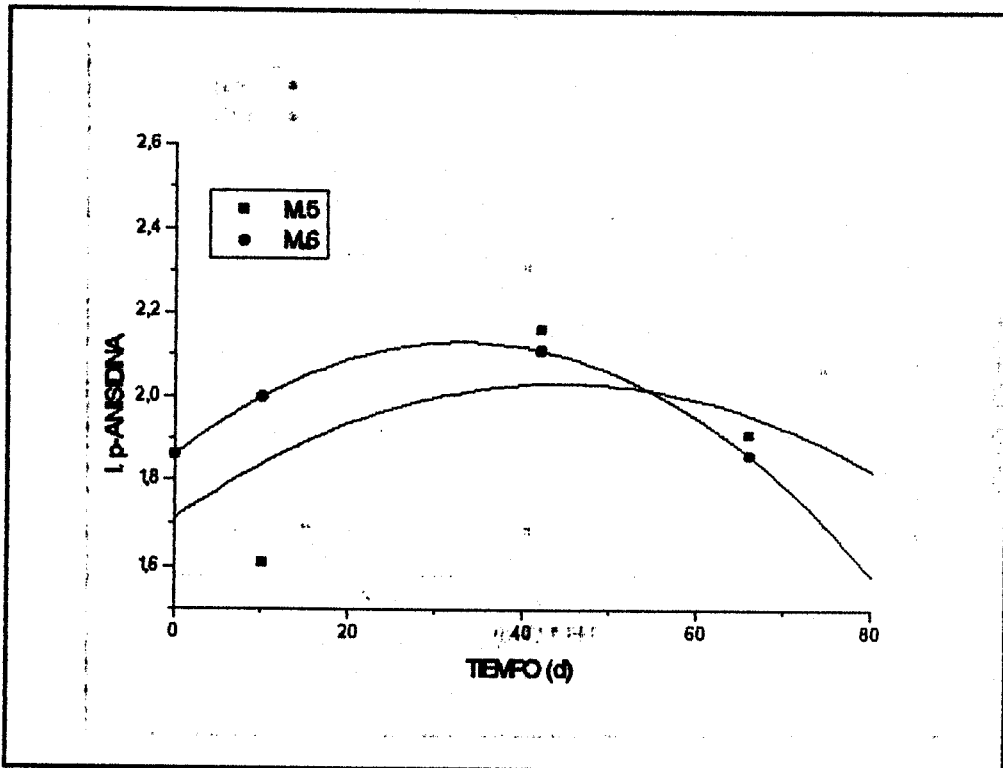
GRAFICA 1



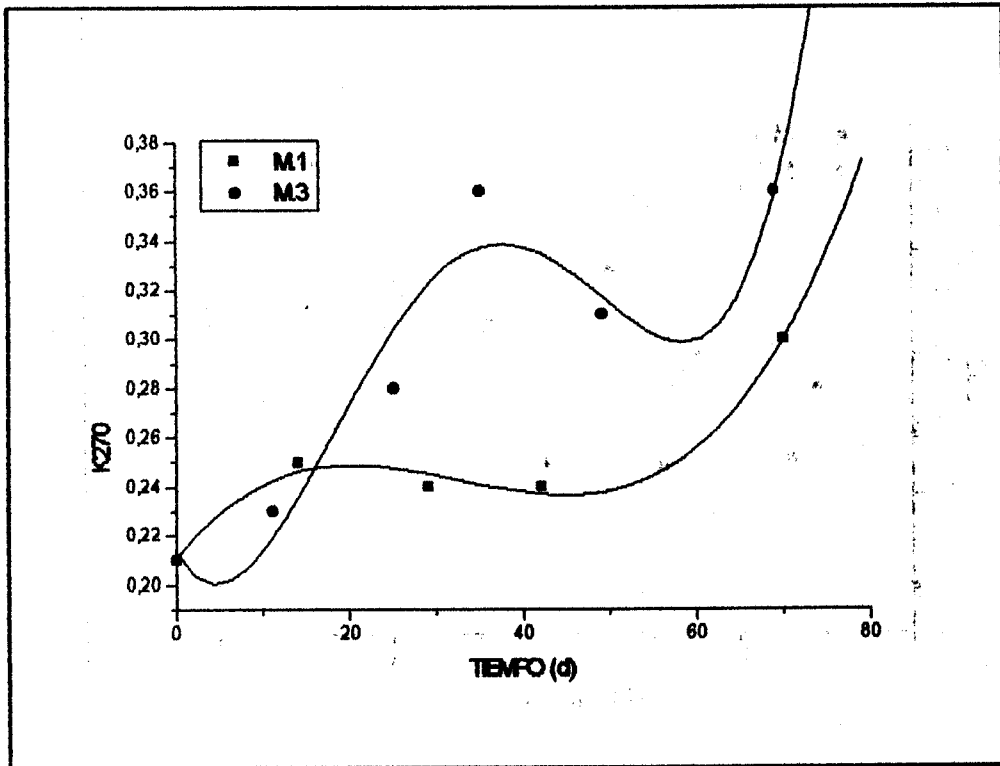
GRAFICA 2



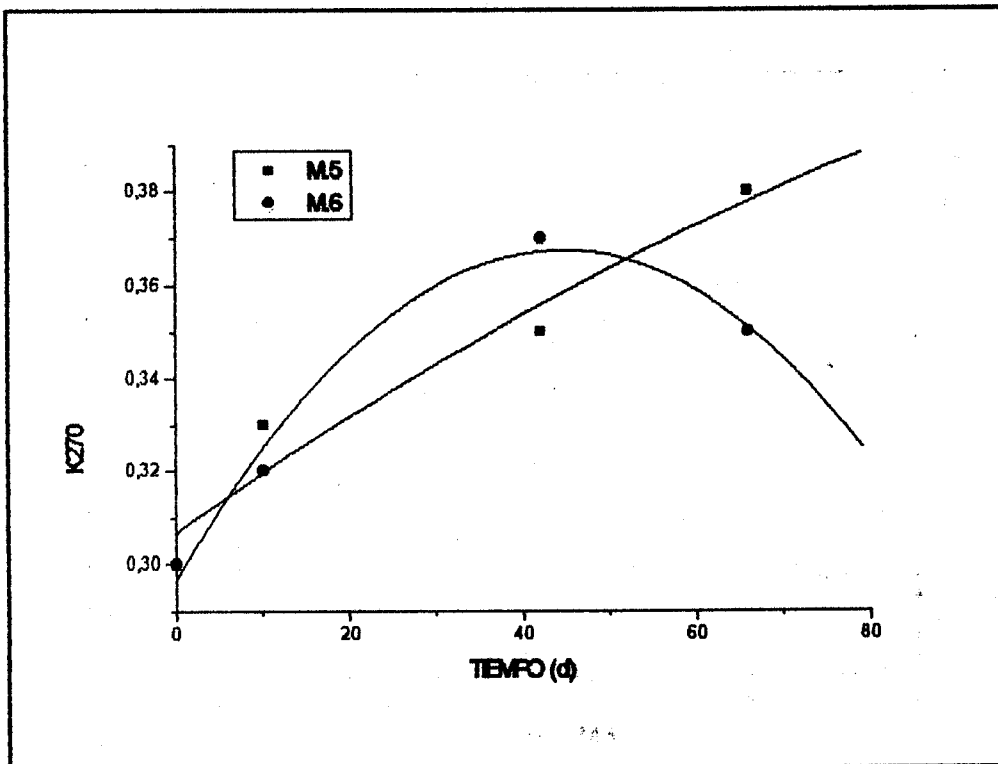
GRAFICA 3



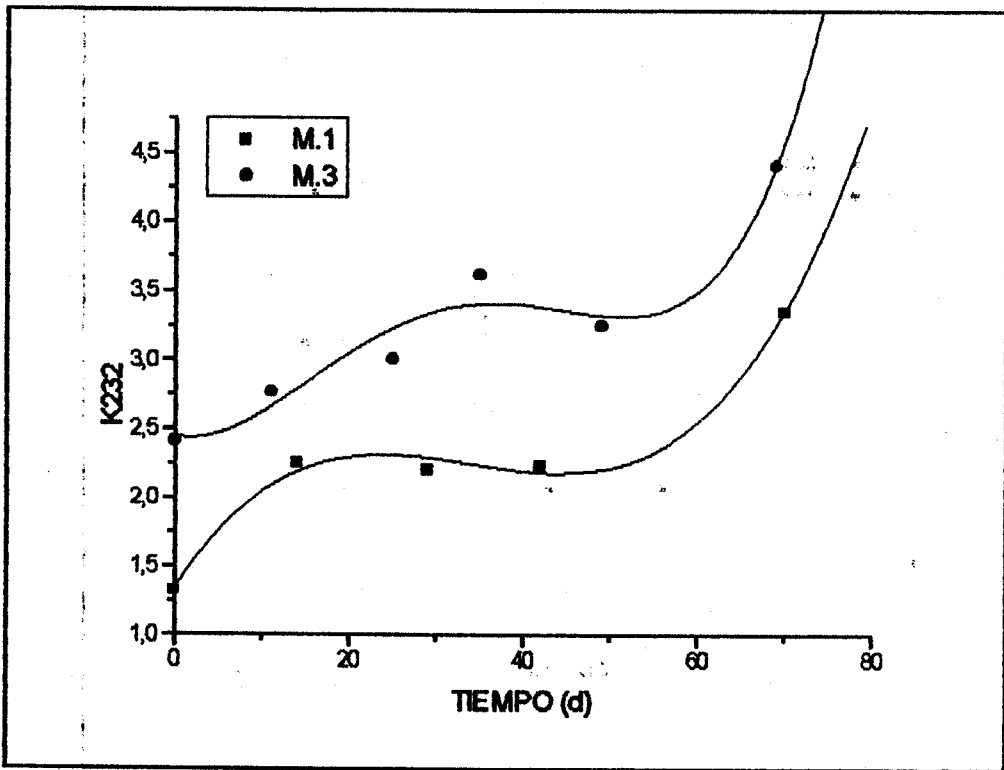
GRAFICA 4



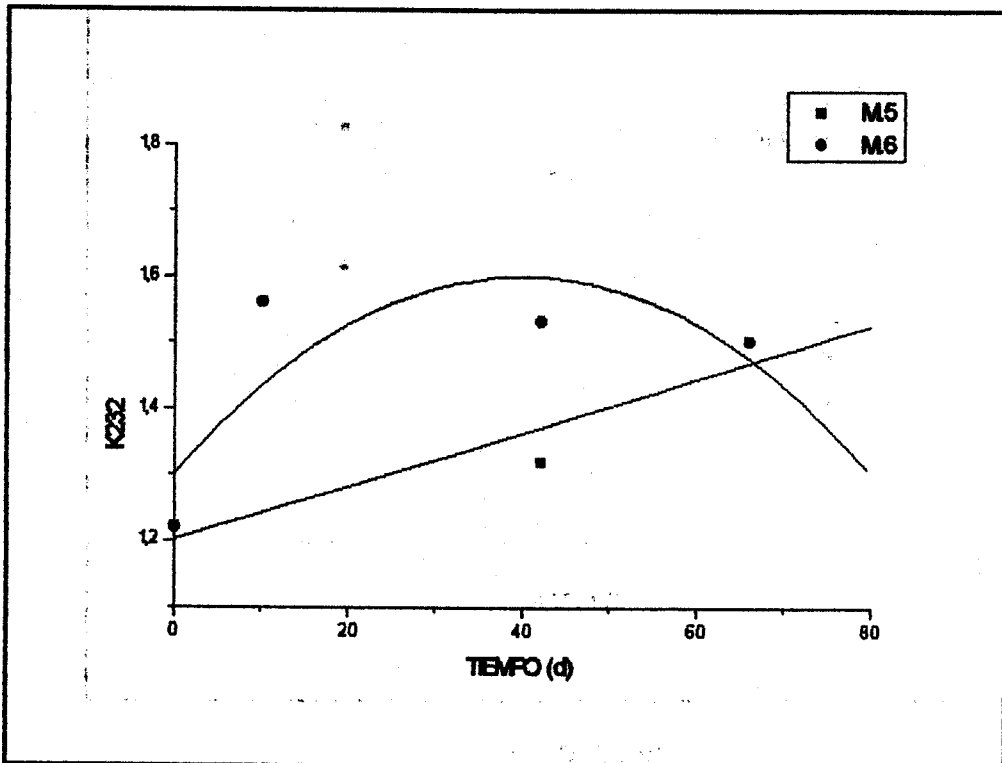
GRAFICA 5



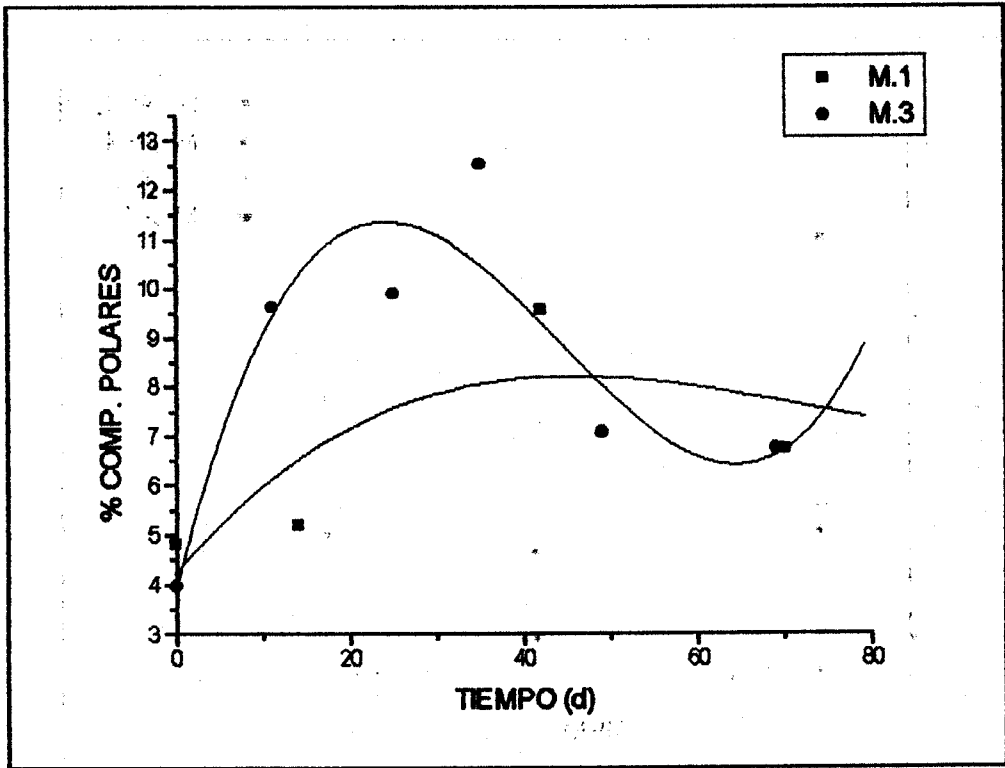
GRAFICA 6



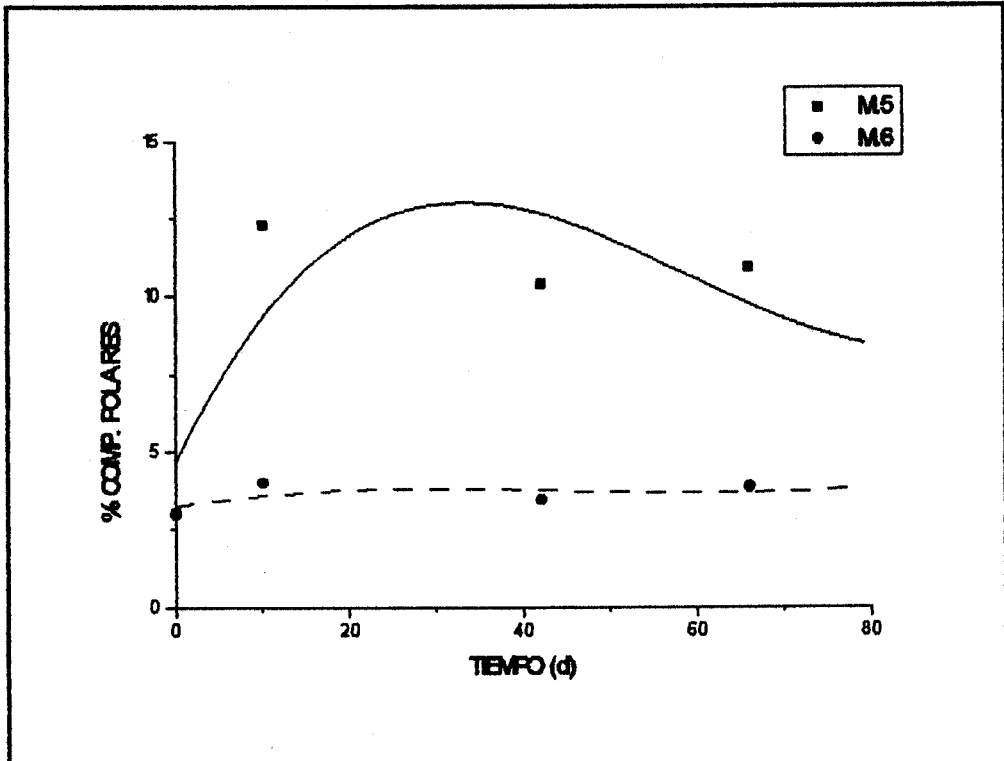
GRAFICA 7



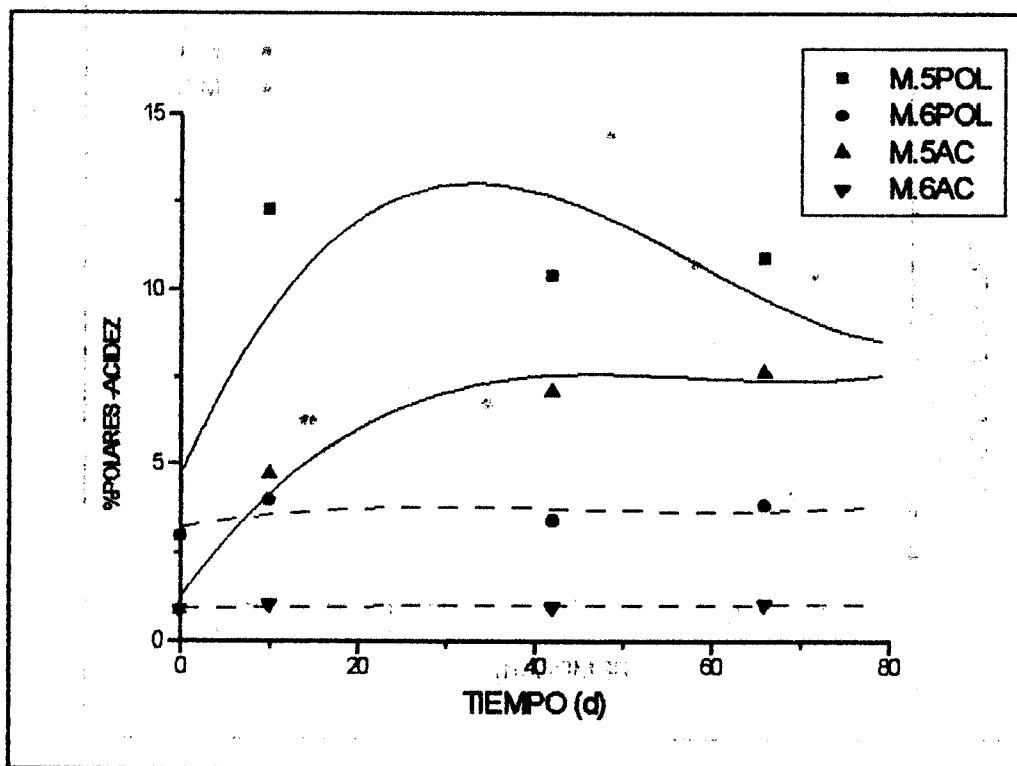
GRAFICA 8



GRAFICA 9



GRAFICA 10



GRAFICA 11

Tabla XXXI.- Evolución del aceite de semilla de girasol almacenada en silo con atmósfera de nitrógeno

| TIEMPO (d) | ANALISIS | | | | | |
|------------|-----------|--------|------------|------|------|-------|
| | I. Peróx. | Acidez | I. p_Anis. | k270 | k232 | T550 |
| 0 | 8,97 | 0,69 | 0,86 | 0,30 | 3,36 | 87,20 |
| 11 | 6,42 | 0,85 | 0,49 | 0,28 | 3,30 | 86,10 |
| 25 | 5,30 | 0,79 | 0,46 | 0,40 | 3,91 | 94,80 |
| 46 | 6,53 | 0,95 | 1,10 | 0,28 | 3,59 | 97,30 |

4.3. ALMACENAMIENTO DE ACEITE CRUDO DE GIRASOL

Uno de los parámetros que, a la vista de datos de fábrica, presumiblemente debía verse más afectado es el grado de acidez, debido a la alta humedad de los sedimentos de tanque. Este hecho puede comprobarse en la **gráfica 12**, en la que se ha representado la evolución de la acidez en las cuatro muestras a lo largo del tiempo de almacenamiento. Como era de esperar, en todos los casos se produce un incremento en la acidez, aunque en el caso de la muestra almacenada sin sedimentos este incremento es muy lento. Sin embargo, este aumento se hace mucho más acusado al tratarse de muestras con fondos, estando relacionado con el contenido en sedimentos, esto es, la muestra con el 1,2 % de sedimentos presenta una evolución de la acidez más lenta que la que contiene el 2,4 %. En estas muestras se produce un mayor incremento durante los primeros días de almacenamiento, para luego sufrir un aumento más lento. Este efecto se hace más significativo aún en el caso de la muestra con un contenido del 14,4 % de sedimentos, en la que se produce un aumento brusco del grado de acidez en dos semanas aproximadamente, para seguir posteriormente una evolución similar a las otras muestras.

La explicación a esta diferencia en las evoluciones del grado de acidez en función del contenido de sedimentos se encuentra en que los fondos de tanque, por su propia composición, esto es, humedad, fosfátidos, ceras y finos principalmente, tienen un fuerte efecto hidrolítico sobre el aceite debido tanto al agua presente como a su propia acidez, que en este caso era del 23%. Por tanto, es lógico que se produzca una relación bastante directa entre la evolución del grado de acidez de los aceites y de su contenido en

fondos. Por otra parte, hay que destacar que el incremento en la acidez se produce muy rápidamente cuando hay sedimentos, es decir, se confirma con esto el alto poder hidrolítico de los fondos, y se hace patente la necesidad de una rápida filtración del aceite crudo.

En el caso del estudio del contenido en compuestos polares totales, representado en la **gráfica 13**, se pudo comprobar que igualmente existía relación con el contenido en sedimentos. Mientras en el aceite almacenado sin sedimentos no se aprecia una variación significativa de los compuestos polares, en las restantes muestras puede observarse un aumento de dichos compuestos de alteración, que resulta ser más significativo en el caso de máximo contenido en fondos, aunque en el caso de las muestras con el 1,2 y el 2,4 % se produjo una inversión en los valores con respecto a lo que era de esperar. En cualquier caso, estas dos muestras sufren un aumento intermedio entre los casos de muestra almacenada sin sedimentos y la que contenía el 14,4 %. Esta evolución puede explicarse en base principalmente a fenómenos de tipo oxidativo, además de los procesos hidrolíticos, ya que es de esperar que no se produzcan reacciones de alteración térmica al no haber sido sometidos los aceites a tratamientos con altas temperaturas con posterioridad a su almacenamiento.

Al no haberse podido realizar un análisis detallado mediante HPLC, no se puede hablar con propiedad de los tipos de compuestos presentes; sin embargo, sí puede hacerse una comparación de las gráficas 14 y 15 para poder correlacionar las evoluciones de los compuestos polares y del grado de acidez. Esto puede verse en la **gráfica 14**, en la que se

han representado ambos parámetros frente al tiempo de almacenamiento en una gráfica de doble ordenada. En ella puede observarse que en el caso de la muestra almacenada sin fondos no se ha producido variación relativa entre ambas líneas, mientras que para las otras muestras sí se aprecia un aumento progresivo en el porcentaje de compuestos polares mayor que el correspondiente al grado de acidez. Esto indica que se han producido bastantes compuestos procedentes de oxidación, además de los diglicéridos procedentes de la hidrólisis de los ácidos grasos. Debido a que estos compuestos son difícilmente eliminables durante la refinación (46), el incremento antes citado implica un deterioro irremediable en el aceite refinado, con la consiguiente pérdida de calidad.

Para comprobar la evolución oxidativa de las muestras se realizaron análisis de los coeficientes de extinción a 270 y 232 nm así como análisis del índice de p-anisidina. El estudio del k_{270} y del k_{232} es interesante debido a que se consideran indicativos de la calidad del aceite, ya que los trienos y dienos conjugados, representados por dichos coeficientes respectivamente, se producen por resonancia de los dobles enlaces durante el proceso vía radicales libres de la oxidación. Un aumento de la conjugación implica mayor reactividad que en el caso de dobles enlaces aislados, y por consiguiente una mayor facilidad para sufrir ataques oxidativos.

En la **gráfica 15** puede observarse una tendencia general de subida del k_{270} en las cuatro muestras. Sin embargo, y dado que no se pudo partir de aceites iguales para la realización de las cuatro pruebas, parece existir influencia de la situación inicial del aceite, por lo que habrá que realizar la comparación

por parejas. En ambos casos, la muestra con menor cantidad de fondos presenta un menor crecimiento en el k270, aunque siempre con tendencia a aumentar. Sin embargo, no se puede apreciar un mayor incremento en la muestra que contiene el 14,4 % de sedimentos con respecto a la del 2,4 %, lo que podría explicarse en base a la diferencia en los valores iniciales.

En la **gráfica 16** se han representado los valores del k232 en su variación con el tiempo de almacenamiento. Al igual que ocurría con el k270, existe una tendencia general de subida de dicho coeficiente para las cuatro muestras, pero al existir una diferencia importante en los valores iniciales del aceite, no se puede realizar una comparación global entre las cuatro muestras, sino que debe realizarse por parejas, en función del k232 inicial, observándose un mayor incremento a mayor contenido en fondos.

Para completar el estudio de la evolución de los compuestos de oxidación se ha realizado el análisis del índice de p-anisidina, cuyos datos, referidos al valor inicial, se representan en la **gráfica 17**. Se puede observar que en las cuatro muestras se produce un aumento de este índice con respecto al tiempo de almacenamiento, aunque este incremento depende inversamente del contenido de sedimentos. Este punto podría explicarse en base a que los fosfolípidos, que se encuentran en los fondos de tanque en un porcentaje importante, parecen tener un efecto sinergista con los tocoferoles, potenciando de este modo su acción antioxidante (10, 11). Sin embargo, este efecto parece afectar únicamente a la aparición de compuestos finales de oxidación, medidos mediante el índice de p-anisidina, y no al k270, que representa no sólo los trienos conjugados, sino también las cetonas α,β -

insaturadas que se forman igualmente en las últimas etapas de la oxidación.

Por último, se ha realizado un estudio de la estabilidad de las muestras mediante el Rancimat, observándose en la **gráfica 18** que se produce un incremento en la estabilidad de las muestras con una menor estabilidad inicial, y sin poder concluir claramente el efecto de los fondos sobre este análisis, a pesar de que era de esperar que la presencia de sedimentos afectara favorablemente a su evolución debido a los fosfátidos (94).

Para completar el estudio anterior de almacenamiento industrial de aceite crudo de girasol, se realizaron pruebas de conservación en atmósfera de nitrógeno, pero sólo para muestras que contenían el 0, 1,2 y 2,4 % de sedimentos, ya que la del 14,4 % fue tomada solamente como referencia para reflejar un caso extremo.

La evolución del grado de acidez en las seis muestras estudiadas se presenta en las **gráficas 19 y 20**, donde puede apreciarse que, en general, se da un mejor comportamiento en nitrógeno que en aire, probablemente debido a que el nitrógeno tiene un rápido efecto clarificador del aceite. Esto puede explicarse porque al inyectar el gas, que se encuentra a una temperatura de 15 °C a su salida del tanque criogénico, en la masa de aceite se consigue bajar la temperatura de éste, con lo cual se consigue una menor solubilidad de las ceras, que decantan, y también de los sedimentos. De esta manera, al evitar que los fondos estuvieran en contacto con las muestras se conseguía minimizar el efecto hidrolítico que éstos pudieran tener sobre los aceites.

En general, en las gráficas 19 y 20 se observa por otra parte un mejor comportamiento a menor contenido en fondos, hecho explicable porque al disminuir los fondos, se reduce la cantidad de agua presente, y por tanto se reducen los procesos hidrolíticos. Sin embargo, el aceite con 0 % de sedimentos almacenado en aire tiene un comportamiento completamente anómalo que no puede ser explicado, y que por otra parte va a mantener en todos los demás análisis realizados. La única explicación posible es que este tanque no haya sido bien limpiado antes del almacenamiento y contenga restos de aceite degradado de un anterior almacenamiento.

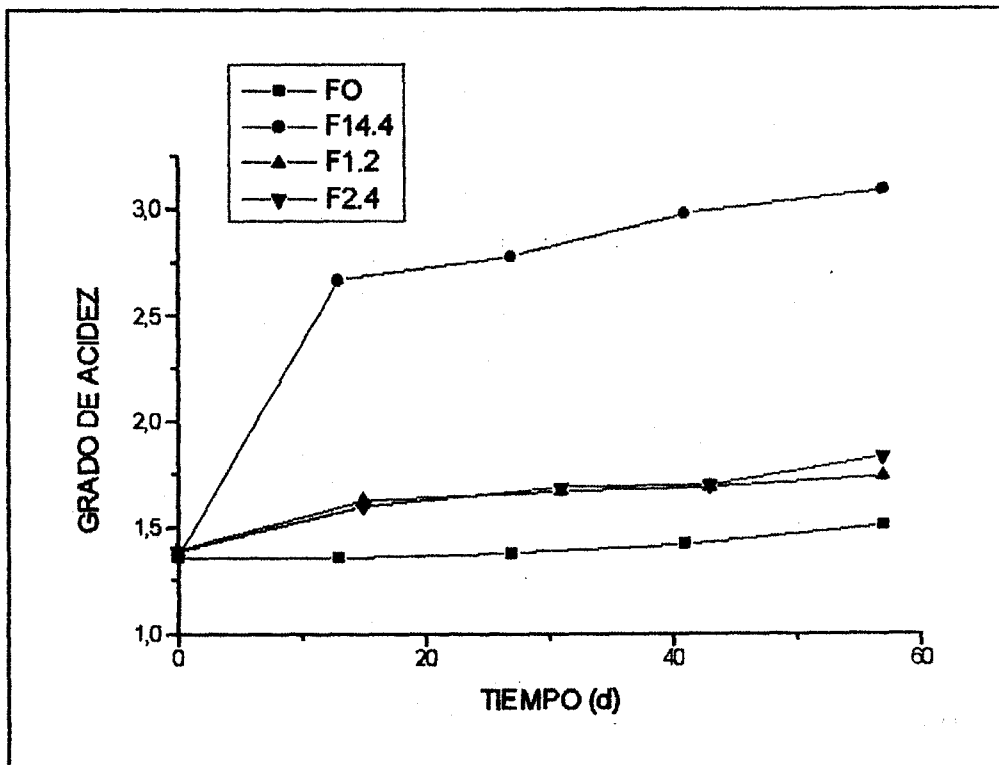
Los análisis realizados a las muestras para controlar los procesos oxidativos fueron el índice de p-anisidina (gráficas 21 y 22), k_{232} y k_{270} , expresados como cociente (gráficas 23 y 24) y estabilidad (gráficas 29 y 30). En todos ellos se produce un comportamiento similar para todas las muestras (a excepción de la muestra con el 0 % de sedimentos almacenada en aire, por las razones expuestas anteriormente), sin poder llegar a ninguna conclusión definitiva. Sin embargo, en el índice de p-anisidina puede verse una cierta tendencia a un mejor comportamiento en nitrógeno que en aire, aunque este efecto es muy leve, y no pueden extraerse conclusiones, al igual que ocurre con la influencia de los sedimentos sobre los procesos oxidativos.

En cuanto a la relación k_{232}/k_{270} , puede observarse que, en el caso de las muestras almacenadas con nitrógeno, el mejor comportamiento lo tiene la muestra sin sedimentos, ya que un valor más alto del cociente entre los coeficientes de extinción a 232 y 270 nm indica una menor evolución de la oxidación hacia

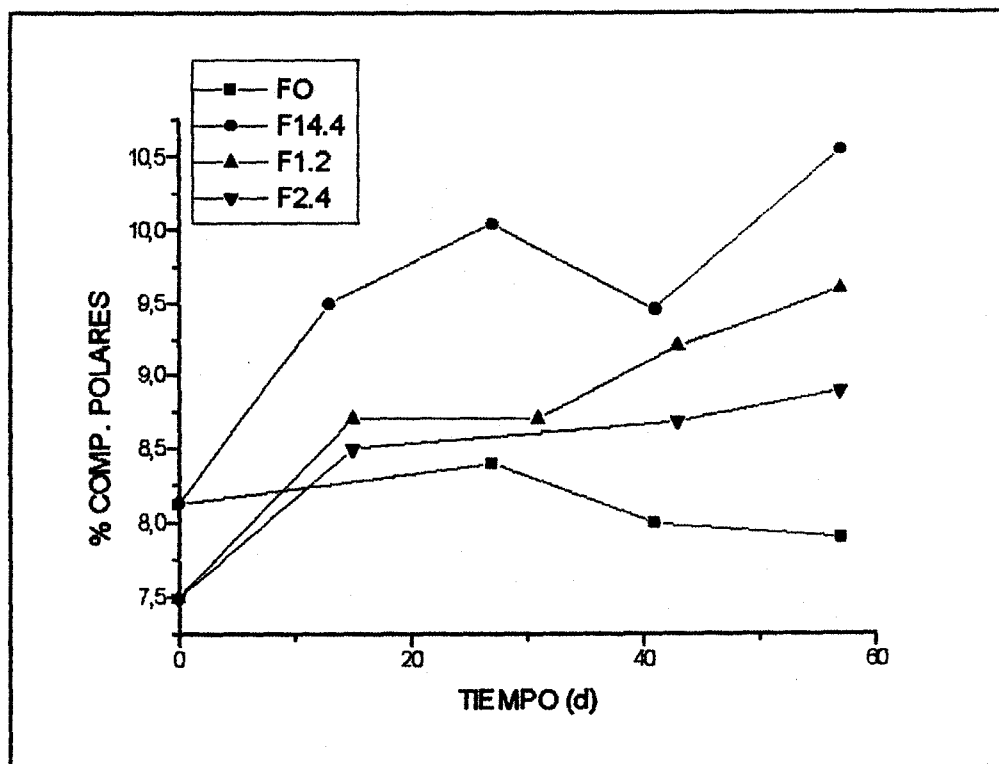
compuestos secundarios.

La alteración global se midió mediante el contenido en compuestos polares, cuyos datos se han representado en la **gráficas 25 y 26**. Igualmente al comentario sobre la oxidación, aquí tampoco puede encontrarse una pauta general de comportamiento en función de las condiciones de almacenamiento, ya que las muestras evolucionan de forma muy similar.

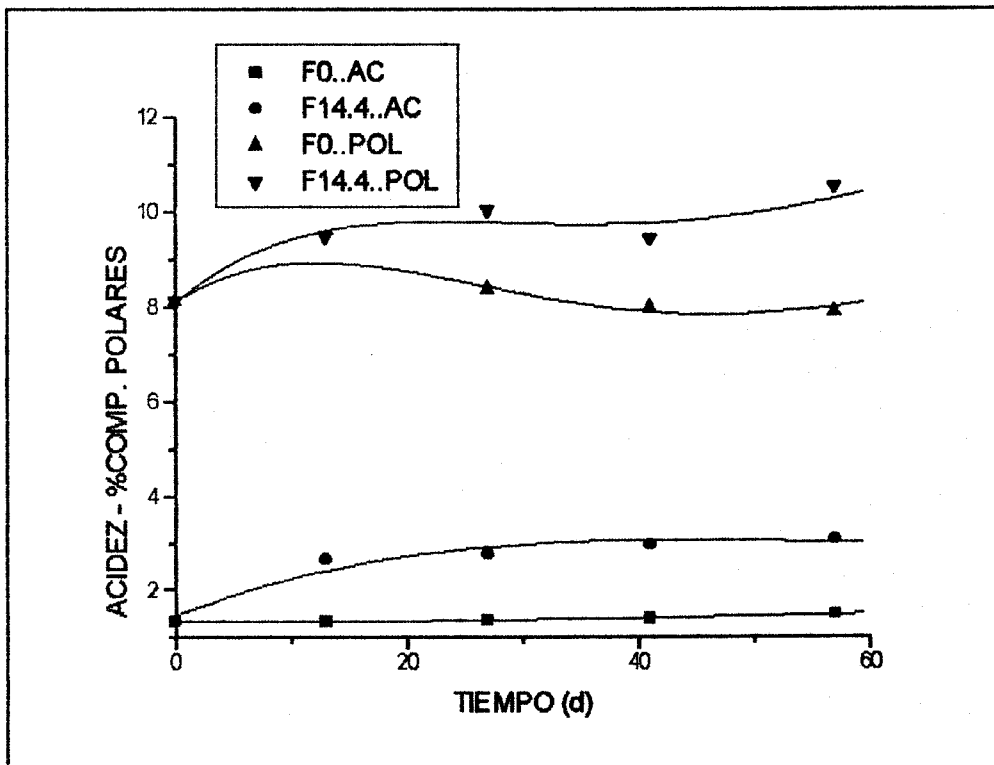
Al igual que ocurría con el grado de acidez, en el color medido como unidades de rojo Lovibond sí se aprecia una gran influencia en los comportamientos de las distintas muestras, como puede observarse en la **gráficas 27 y 28**. En ellas se aprecian claramente que en atmósfera de nitrógeno se produce un menor incremento de color que en aire, mientras que los sedimentos no parecen influir de manera determinante sobre dicha evolución.



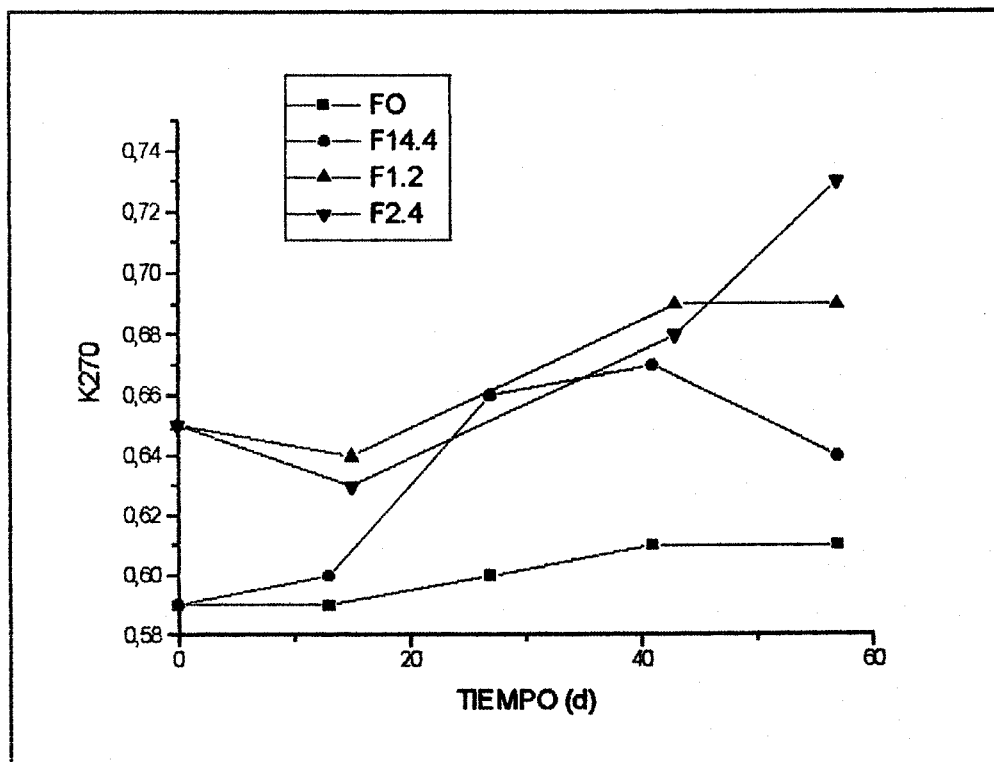
GRAFICA 12



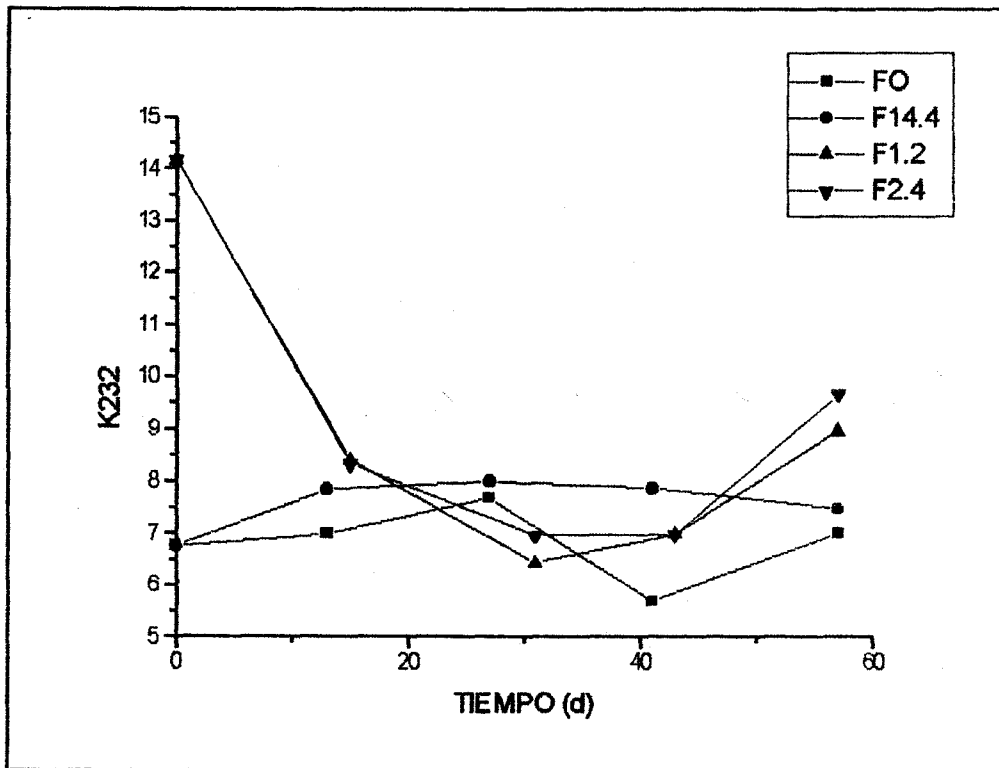
GRAFICA 13



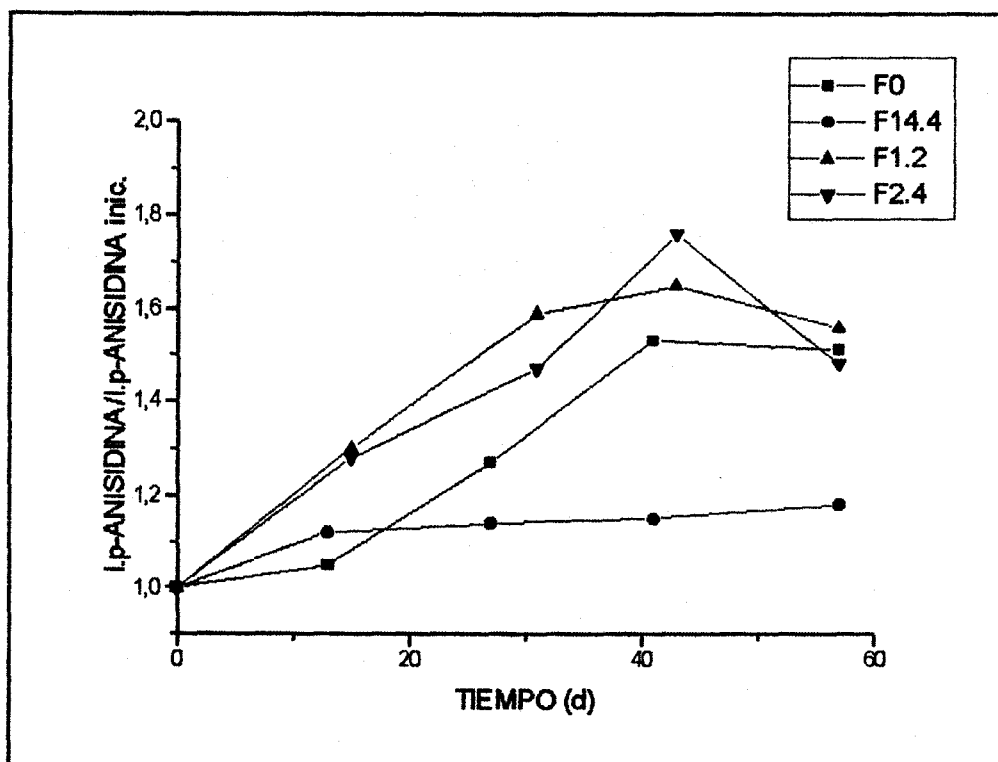
GRAFICA 14



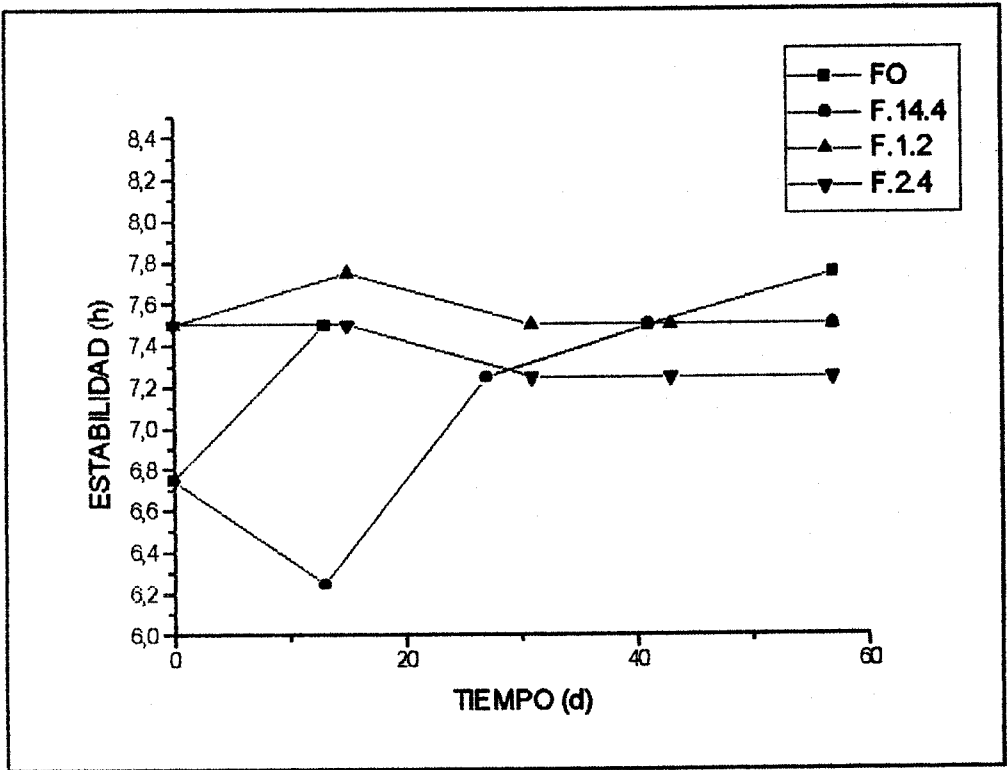
GRAFICA 15



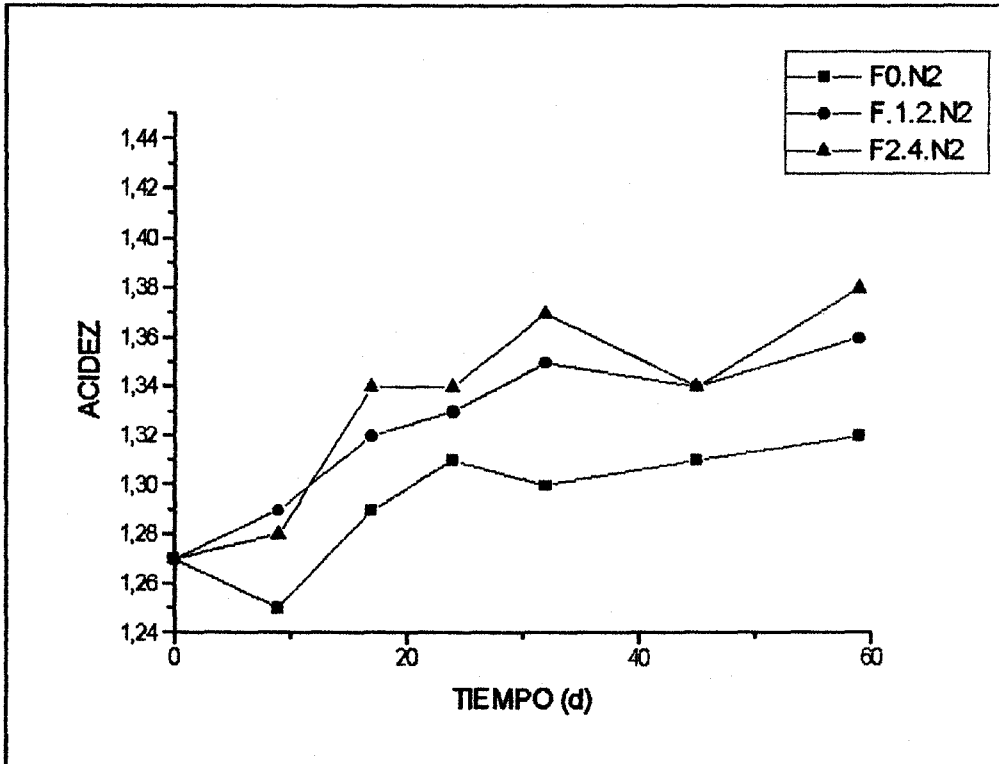
GRAFICA 16



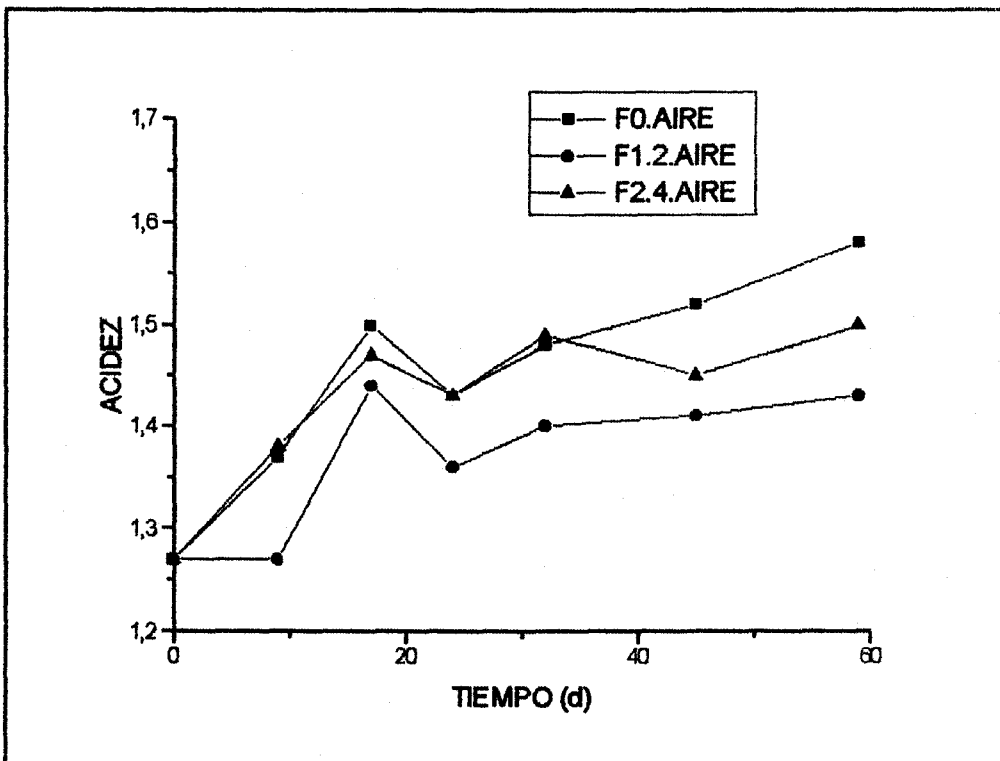
GRAFICA 17



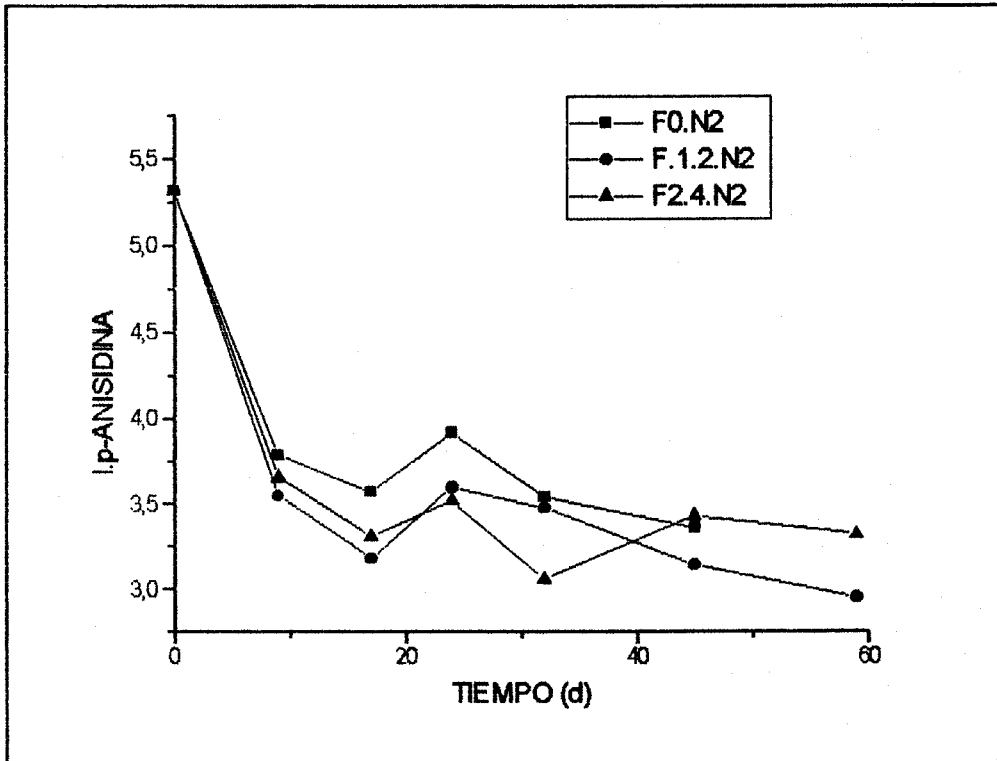
GRAFICA 18



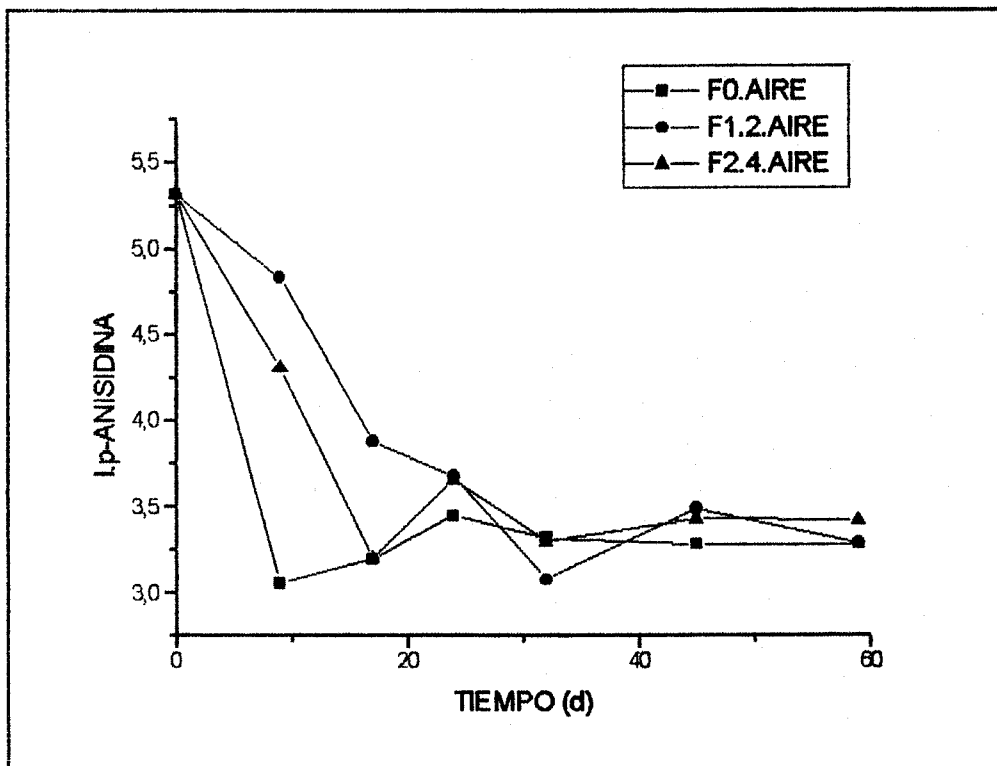
GRAFICA 19



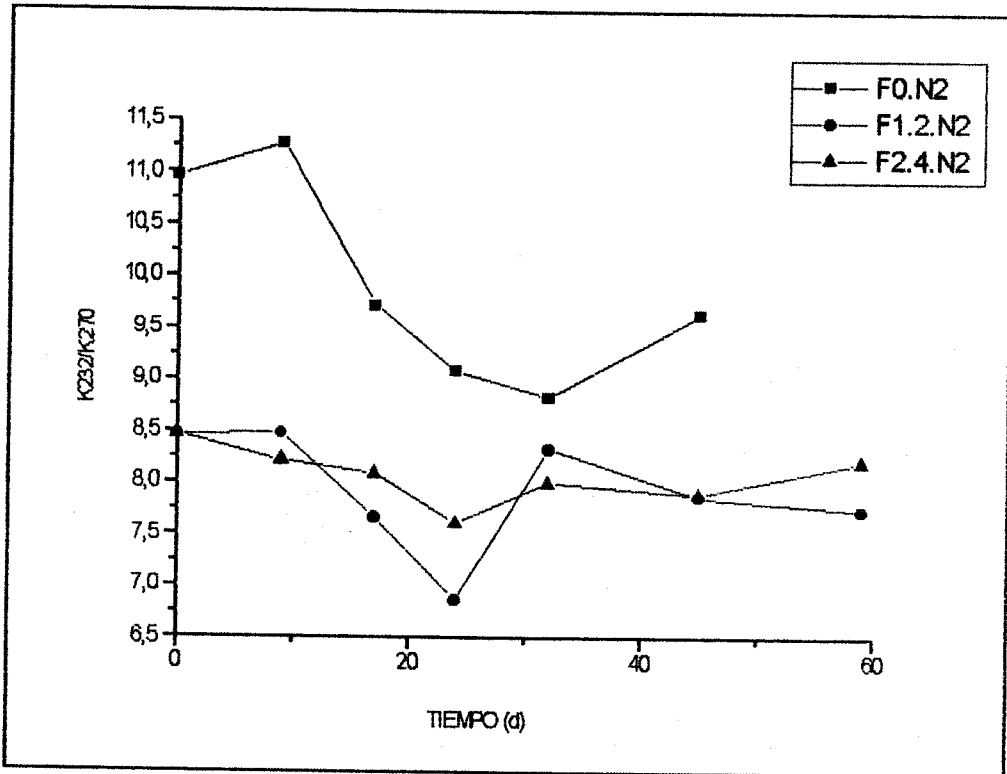
GRAFICA 20



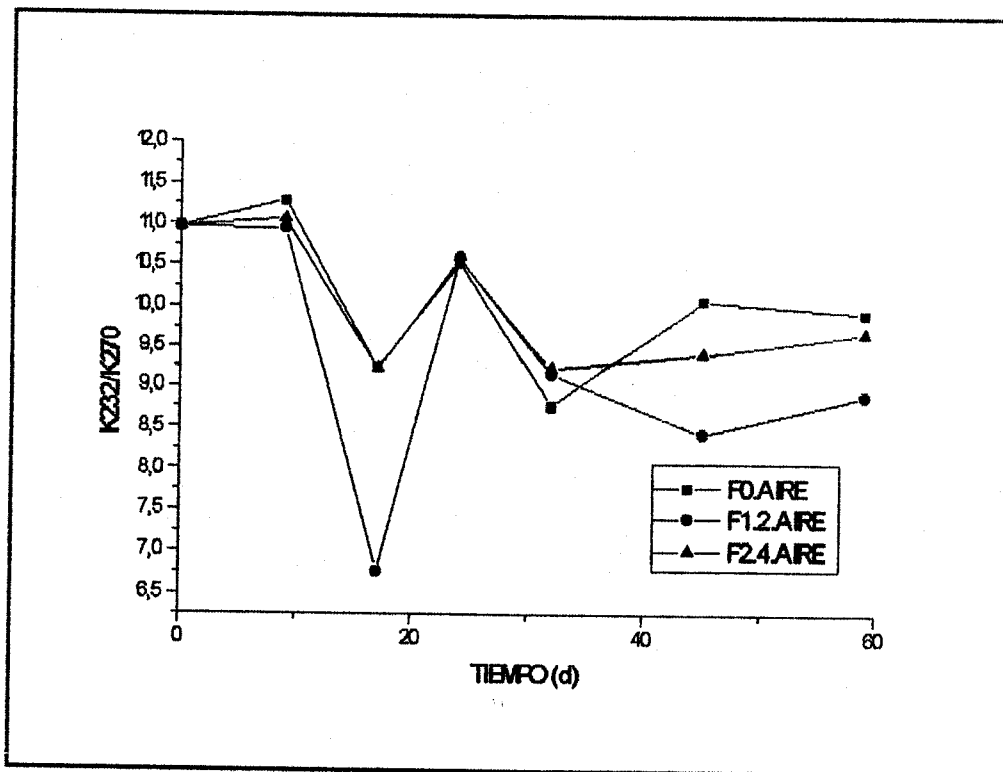
GRAFICA 21



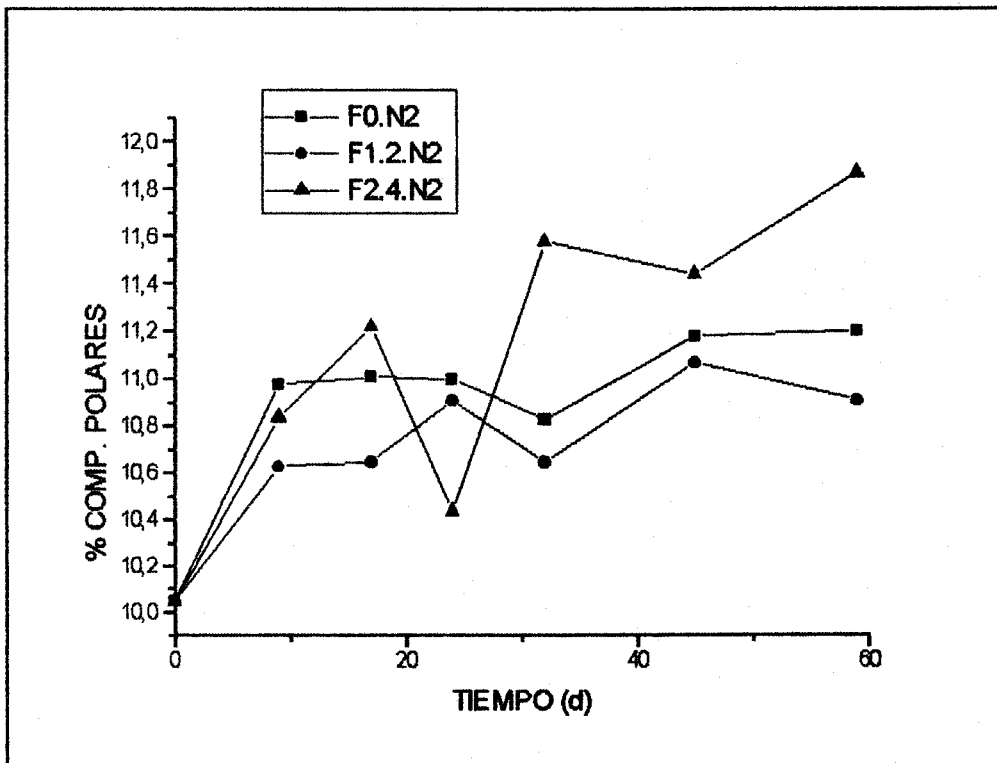
GRAFICA 22



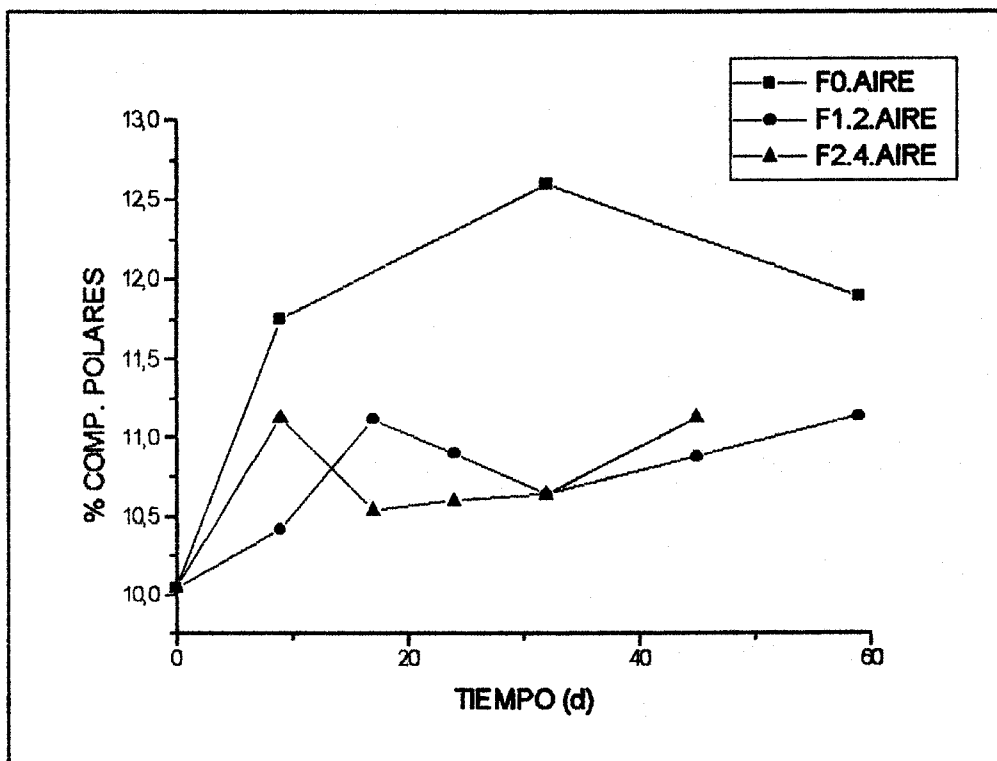
GRAFICA 23



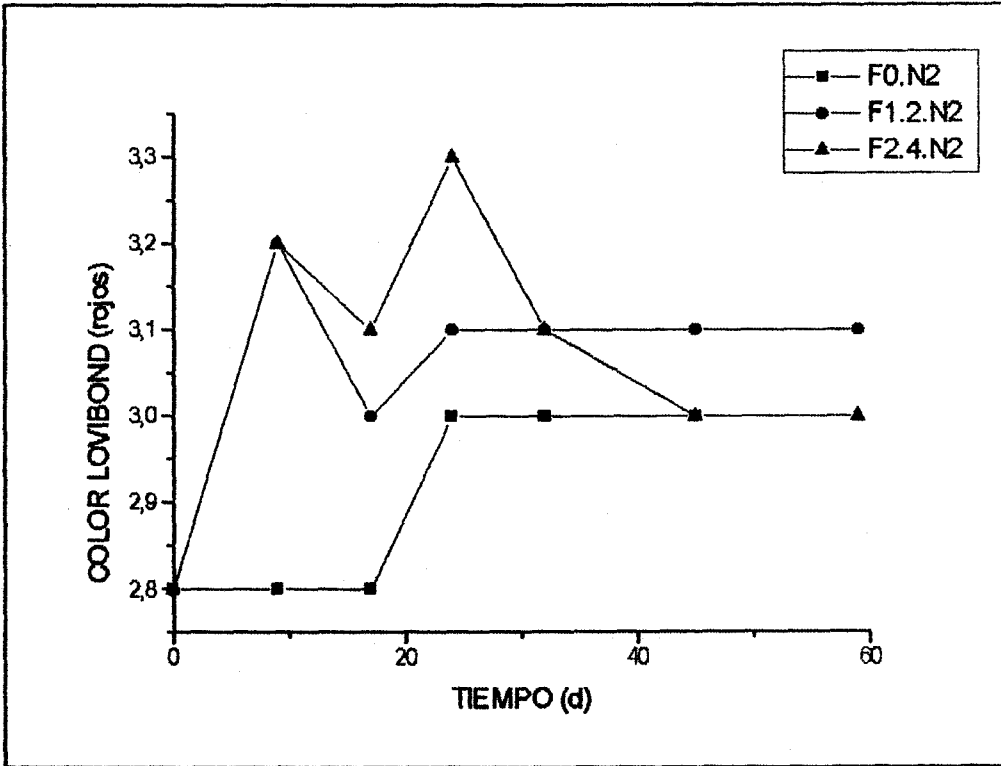
GRAFICA 24



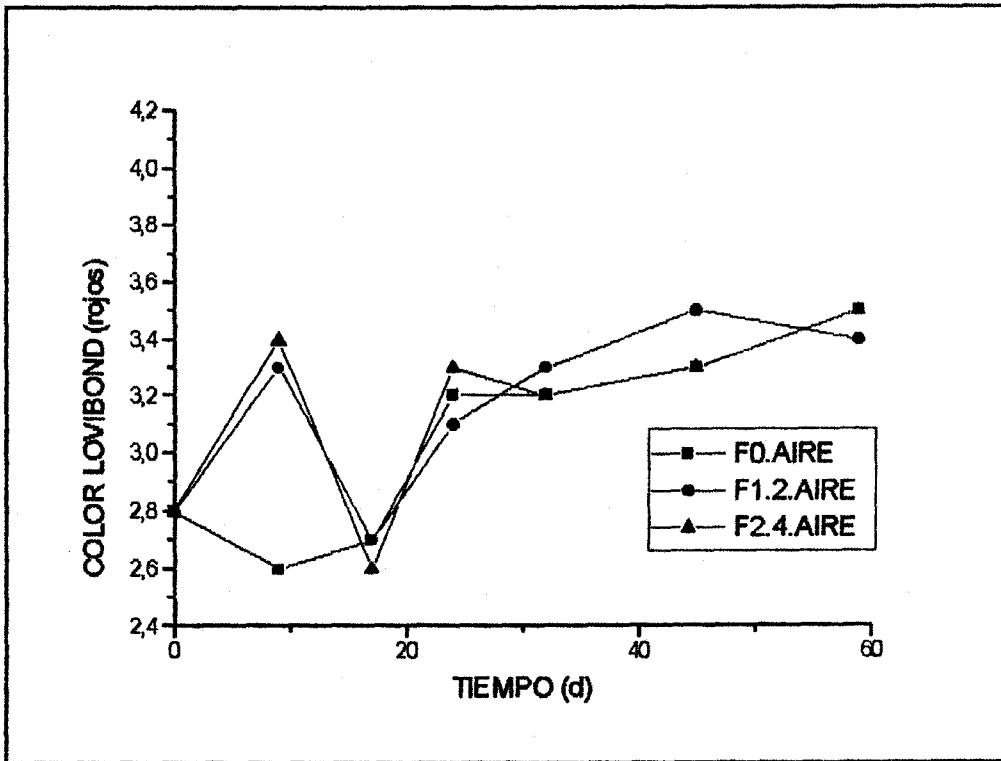
GRAFICA 25



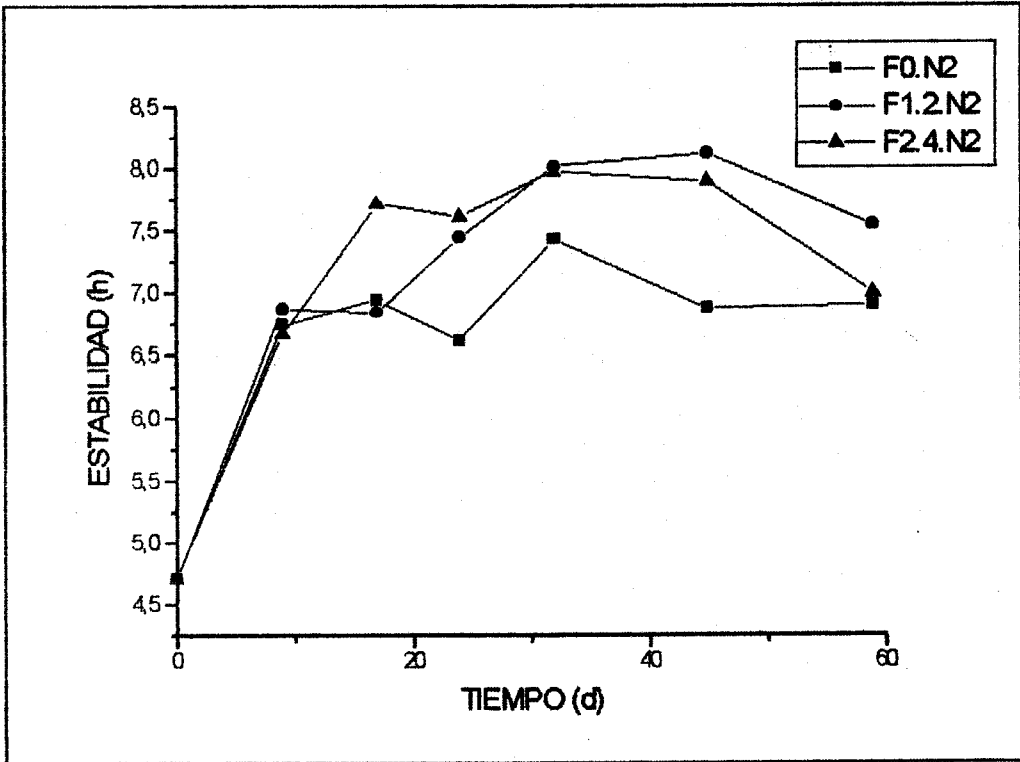
GRAFICA 26



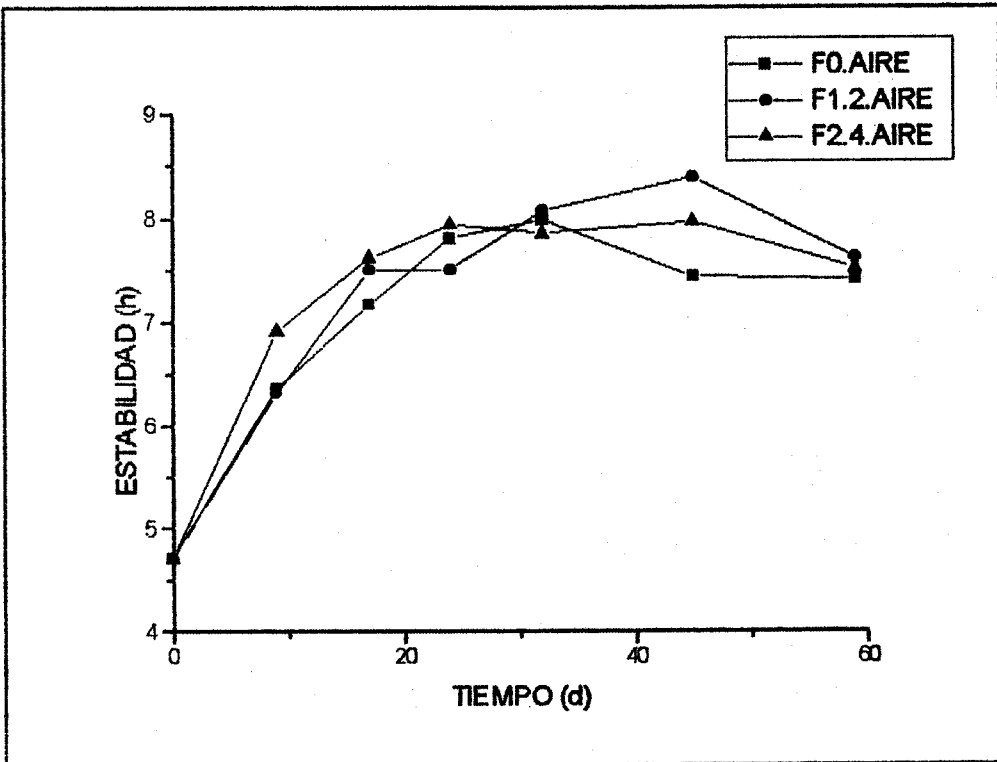
GRAFICA 27



GRAFICA 28



GRAFICA 29



GRAFICA 30

4.4. CONTROL DE ALTERACION DURANTE LAS ETAPAS DE REFINACION

Como paso previo al estudio de la decoloración, era necesario caracterizar la evolución de los distintos tipos de análisis a lo largo de las etapas de refinación, para lo que se realizaron pruebas en distintos momentos del año con el fin de poder controlar la influencia de diferentes estados iniciales del aceite crudo sobre el estado final. Las condiciones de trabajo se mantuvieron bastante constantes, dentro de los límites permisibles para obtener un buen aceite refinado. Los resultados correspondientes a las ocho pruebas realizadas se presentan en las **tablas XXXII a XXXVI**, donde también se han incluido los valores medios para una mayor claridad.

Los resultados correspondientes al grado de acidez se presentan en la **tabla XXXII**. Aunque el descenso brusco se produce lógicamente en la etapa de neutralización, donde se realiza un ataque con NaOH para eliminar los ácidos grasos libres mediante una reacción de saponificación, en la desodorización también se produce una ligera disminución debido a que una parte de los ácidos grasos libres residuales de la etapa de neutralización se eliminan mediante destilación. En la etapa de decoloración no se aprecian cambios importantes en la acidez, a pesar de que el sistema de blanqueo empleado tiene agitación mediante vapor directo, lo que podría favorecer la hidrólisis junto con el hecho de emplear tierras con activación ácida. Esto se produce principalmente porque el aceite que entra a decoloración está prácticamente libre de jabones, que provocarían un incremento en los ácidos grasos libres (96).

Al igual que en la extracción, se realizaron distintos análisis de los compuestos oxidativos. En la tabla XXXIII, correspondiente al índice de p-anisidina, se puede apreciar cómo en la neutralización no se produce variación respecto al aceite crudo, aunque donde sí se produce un incremento claro es en la etapa de decoloración. Esto es lógico dado que, en las tierras activadas, se produce una degradación de los peróxidos e hidroperóxidos, dando compuestos secundarios de oxidación (medidos por el índice de p-anisidina) que solamente serían eliminados usando alta cantidad de tierras decolorantes, lo que resultaría antieconómico a nivel industrial (97). La eliminación en la desodorización no se produce de forma total, por lo que habría que procurar partir de valores bajos, controlando el almacenamiento de semilla y el proceso de extracción. Esta eliminación se debe probablemente a que se trata de productos de tipo aldehídico de alta volatilidad.

Al igual que ocurría para índice de p-anisidina, en la tabla XXXIV, correspondiente a los datos del k₂₇₀, se observa una evolución muy similar de los trienos conjugados y cetonas α,β -insaturadas formados en etapas secundarias de oxidación. Se aprecia influencia de la situación inicial del aceite crudo, ya que valores iniciales más altos en éste llevan a valores superiores en el refinado.

De manera inversa a lo que ocurría en el k₂₇₀, el k₂₃₂, cuyos datos se presentan en la tabla XXXV, sufre una disminución general a lo largo de las etapas de refinación, correspondiente con el aumento del k₂₇₀, esto es, parece producirse un incremento en la conjugación que es lógico dado que en la decoloración se produce una eliminación de los compuestos primarios

de oxidación a la vez que se produce un aumento de los secundarios.

En los datos de estabilidad, presentados en la **tabla XXXVI**, se observa una ligera disminución en la decoloración, probablemente provocada por el incremento de productos de oxidación, aunque posteriormente en la desodorización se produce un aumento en este parámetro debido a la eliminación de ciertos productos de oxidación, principalmente peróxidos.

Tabla XXXII. – Evolución del grado de acidez (en % ác. oléico) durante las distintas etapas de la refinación

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 2,04 | 0,12 | 0,11 | 0,09 |
| Muestra 2 | 2,73 | 0,12 | 0,14 | 0,08 |
| Muestra 3 | 1,88 | 0,11 | 0,10 | 0,05 |
| Muestra 4 | 1,03 | 0,15 | 0,11 | 0,09 |
| Muestra 5 | 1,14 | 0,05 | 0,06 | 0,06 |
| Muestra 6 | 1,00 | 0,07 | 0,07 | 0,06 |
| Muestra 7 | 0,94 | 0,08 | 0,08 | 0,06 |
| Muestra 8 | 0,93 | 0,07 | 0,08 | 0,06 |
| Media | 1,46 | 0,10 | 0,09 | 0,07 |

Tabla XXXIII. – Evolución del Índice de p-Anisidina durante las distintas etapas de la refinación

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 3,93 | 3,01 | 10,97 | 5,80 |
| Muestra 2 | 8,01 | 6,38 | 14,28 | 6,62 |
| Muestra 3 | 2,54 | 3,00 | 7,59 | 3,60 |
| Muestra 4 | 2,35 | 1,70 | 9,45 | 5,79 |
| Muestra 5 | 1,55 | 2,10 | 12,47 | 8,23 |
| Muestra 6 | 1,24 | 2,09 | 14,35 | 8,12 |
| Muestra 7 | 1,61 | 1,92 | 13,27 | 8,89 |
| Muestra 8 | 1,22 | 1,95 | 12,49 | 9,28 |
| Media | 2,81 | 2,77 | 11,86 | 7,04 |

Tabla XXXIV.- Evolución del k270 durante las distintas etapas de la refinación

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 1,13 | 1,06 | 8,07 | 7,14 |
| Muestra 2 | 0,90 | 0,69 | 6,93 | 4,94 |
| Muestra 3 | 0,55 | 0,50 | 2,05 | 2,21 |
| Muestra 4 | 0,52 | 0,46 | 2,86 | 2,52 |
| Muestra 5 | 0,63 | 0,46 | 3,89 | 3,50 |
| Muestra 6 | 0,51 | 0,43 | 4,27 | 3,74 |
| Muestra 7 | 0,32 | 0,38 | 3,27 | 3,39 |
| Muestra 8 | 0,45 | 0,54 | 3,36 | 3,75 |
| Media | 0,63 | 0,57 | 4,34 | 3,90 |

Tabla XXXV.- Evolución del k232 durante las distintas etapas de la refinación

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 8,60 | 8,28 | 5,35 | 5,51 |
| Muestra 2 | 6,92 | 6,34 | 3,63 | 3,80 |
| Muestra 3 | 3,79 | 3,06 | 2,19 | 2,21 |
| Muestra 4 | 3,27 | 3,18 | 2,04 | 2,43 |
| Muestra 5 | 5,30 | 7,13 | 4,45 | 6,01 |
| Muestra 6 | 5,34 | 5,99 | 6,14 | 3,80 |
| Muestra 7 | 5,48 | 6,18 | 3,27 | 3,34 |
| Muestra 8 | 5,61 | 5,25 | 3,76 | 3,45 |
| Media | 5,54 | 5,68 | 3,85 | 3,82 |

Tabla XXXVI.- Evolución de la estabilidad (en horas) durante las distintas etapas de la refinación

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 6,70 | 7,05 | 6,32 | 6,48 |
| Muestra 2 | 7,00 | 6,62 | 6,58 | 8,60 |
| Muestra 3 | 10,80 | 9,25 | 9,18 | 10,90 |
| Muestra 4 | 7,90 | 8,50 | 7,77 | 9,10 |
| Muestra 5 | 7,15 | 6,68 | 6,85 | 8,12 |
| Muestra 6 | 7,32 | 6,73 | 5,33 | 7,62 |
| Muestra 7 | 6,75 | 6,42 | 5,32 | 7,23 |
| Muestra 8 | 7,28 | 7,85 | 7,53 | 5,90 |
| Media | 7,61 | 7,39 | 6,86 | 7,99 |

4.5. ESTUDIO DE LA EFAPA DE DECOLORACION: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

En la tabla de la pg. 71 se reflejan las condiciones en que han sido tomadas las doce muestras analizadas.

En el grado de acidez (tabla XXXVII) no existen diferencias apreciables en el efecto que tienen las diferentes condiciones de decoloración sobre los ácidos grasos libres del aceite, ya que en la neutralización se llega a valores similares de acidez, independientemente de la cantidad de ácidos grasos libres que tuviera el crudo inicial.

En el índice de peróxidos (tabla XXXVIII), es de resaltar la importancia que tiene la cantidad inicial de peróxidos en el crudo sobre el resultado final, de igual forma al resto de los análisis realizados sobre compuestos oxidativos. No se observan diferencias apreciables en cuanto a las condiciones de operación empleadas en la decoloración, ya que en general resulta más concluyente la importancia de las condiciones iniciales del aceite, aunque la muestra número 4 tenía un índice de peróxidos anormalmente alto.

De forma inversa a lo que ocurre con los índices de peróxidos, el índice de p-anisidina (tabla XXXIX) aumenta en todos los casos durante el blanqueo, de forma algo más acusada en los casos con vapor directo, probablemente debido a que la cantidad de vapor empleada no es suficiente para conseguir la agitación necesaria, y remover así los compuestos secundarios de oxidación. En cuanto a la influencia del contenido de tierras, parece existir cierta tendencia a un mejor comportamiento con un mayor porcentaje de éstas, lo

cual es lógico dado que al aumentar la cantidad de tierras se consigue una mayor retención de compuestos (96). Sin embargo, el rango de porcentaje de tierras en que se ha trabajado es demasiado pequeño como para poder extraer conclusiones; por otra parte, para conseguir una buena reducción del índice de p-anisidina, a la vez que el índice de peróxidos se mantiene en niveles bajos, es necesario trabajar con un mayor contenido en tierras (a partir del 1%) (97). En cuanto a la temperatura de trabajo, no se han encontrado diferencias apreciables, ya que se trabaja en un rango normal de variación de este parámetro (98).

En el índice de Totox (tabla XL), que tiene en cuenta el índice de peróxidos y el de p-anisidina, se observa fundamentalmente una influencia de las condiciones iniciales del aceite y no de las condiciones de operación. Esto es explicable en base a que en el índice de Totox tiene más influencia el índice de peróxidos que el de p-anisidina, y en aquel no se apreciaban diferencias importantes con las condiciones de blanqueo.

En la optimación de la decoloración es lógicamente muy importante el control de la disminución del color, por lo que se han realizado análisis de color por espectrofotometría, cuyos datos se presentan en la tabla XLI. Parece observarse cierta tendencia a que muestras con valores inicialmente altos de color sí se decoloran, mientras que aquellas muestras con bajo color inicial sufren un aumento de color total en base a que hay compuestos precursores de la oxidación que son incoloros, no dando absorbancia en el rango medido y que sin embargo cuando se oxidan sí producen compuestos coloreados. Estos compuestos son rojo 5,6 quinonas de tocoferoles (98). Sin embargo, en la Asso

se puede apreciar que salvo la muestra número 6, que también presenta valores anómalos en otros análisis debido a problemas en la planta, todas sufren una disminución de dicha medida de absorbancia. Dado que la absorbancia a 550 nm se produce por compuestos tipo carotenos y carotenoides, es lógico que se produzca una disminución de este parámetro, ya que en la decoloración lo que se produce principalmente es una retención de compuestos rojos y amarillos (97). En cuanto a la influencia de las condiciones de decoloración, parece observarse que se decolora mejor a temperaturas más bajas y con un mayor porcentaje de tierras. Esto es congruente con los datos bibliográficos referentes a que a partir de la temperatura óptima de blanqueo se produce una disminución en la decoloración, además de que a mayor contenido en tierras se favorece la decoloración (98).

En cuanto a la estabilidad oxidativa de los aceites blanqueados (tabla XLII), se produce un aumento generalizado de dicho parámetro, en concordancia con los datos bibliográficos (99). Sin embargo, no influyen apreciablemente las condiciones de operación, aunque sí las condiciones iniciales del aceite, al igual que ocurría con los compuestos primarios de oxidación, ya que la estabilidad Rancimat está correlacionada con el índice de peróxidos.

En los valores de k_{270} (tabla XLIII), al igual que ocurre con el índice de p-anisidina, el vapor abierto parece provocar aumento con respecto al vapor cerrado en el aceite decolorado, y la temperatura sí parece influir en el aumento de conjugación, lo que puede explicarse en base a que existe alto nivel de oxidación en el aceite neutro (98), de modo que a mayor temperatura se aumenta la cantidad de trienos

conjugados y cetonas α,β -insaturadas. Sin embargo, en el k232 (tabla XLIV) los factores de blanqueo no son influyentes frente a la situación inicial del aceite. Esto es concordante con la evolución del índice de peróxidos, dado que ambos análisis se refieren a compuestos presentes en las etapas primarias de oxidación (100).

Igualmente a la evolución del k232, no se pueden extraer conclusiones en la evolución de los compuestos polares totales (tabla XLV), salvo que aquí a vapor cerrado parece existir un mayor contenido de polares, probablemente por falta de agitación (101).

Para completar el estudio oxidativo se realizó un análisis de los compuestos polares mediante HPLC, datos que se presentan en las tablas XLVI a XLIX, en las que no aparecen los correspondientes a todas las muestras al no haberse podido realizar por deterioro del tetrahidrofurano en el que estaban diluídas. Se observa una disminución generalizada de los triglicéridos oxidados, lo cual se explica en base a la retención en las tierras de los productos oxidativos globales, hecho que se aprecia, por ejemplo, en la disminución del índice de Totox. Por otra parte, existe cierta tendencia en algunas muestras a que cuando se ha conseguido disminuir de forma importante la cantidad de triglicéridos oxidados durante la decoloración, en la etapa de desodorización se produce un incremento de estos compuestos, aunque no se puede decir como norma general. Por otra parte, en todas las muestras se observa que los ácidos grasos libres se mantienen prácticamente al mismo nivel que se haya obtenido en la neutralización, es decir, es necesario que se realice una neutralización óptima para obtener un aceite final con un buen nivel de acidez. Lógicamente, y por igual

razón, los diglicéridos permanecen inalterados al no producirse reacciones hidrolíticas de importancia. Por último, la dimerización no puede asignarse únicamente a las muestras sometidas a temperaturas más altas, ya que probablemente el rango de temperaturas estudiado no es suficientemente amplio como para poder observar claramente este efecto.

Tabla XXXVII. – Cambios producidos en la acidez (en % de ácido oléico) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 0,87 | 0,06 | 0,07 | 0,05 |
| Muestra 2 | 1,02 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |
| Muestra 3 | 0,79 | 0,09 | 0,08 | 0,06 |
| Muestra 4 | 0,67 | 0,06 | 0,08 | 0,06 |
| Muestra 5 | 1,03 | 0,09 | 0,07 | 0,07 |
| Muestra 6 | 1,11 | 0,08 | 0,07 | 0,06 |
| Muestra 7 | 1,20 | 0,03 | 0,07 | 0,09 |
| Muestra 8 | 1,16 | 0,07 | 0,12 | 0,08 |
| Muestra 9 | 1,21 | 0,10 | 0,11 | 0,11 |
| Muestra 9b | 1,19 | 0,07 | 0,06 | 0,06 |
| Muestra 10 | 1,10 | 0,31 | 0,14 | 0,11 |
| Muestra 10b | 1,14 | 0,25 | 0,22 | 0,12 |

Tabla XXXVIII. – Cambios producidos en el índice de Peróxidos (en meq O/kg) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 10,60 | 10,78 | 4,00 | 1,18 |
| Muestra 2 | 7,32 | 8,43 | 0,55 | 0,29 |
| Muestra 3 | 8,75 | 9,22 | 0,80 | 0,87 |
| Muestra 4 | 13,90 | 8,55 | 1,02 | 0,53 |
| Muestra 5 | 8,08 | 10,30 | 2,22 | 1,54 |
| Muestra 6 | 9,92 | 10,70 | 6,91 | 1,04 |
| Muestra 7 | 12,27 | 9,62 | 4,07 | 1,02 |
| Muestra 8 | 8,10 | 8,96 | 1,20 | 0,54 |
| Muestra 9 | 5,81 | 9,68 | 7,79 | 0,20 |
| Muestra 9b | 6,18 | 7,29 | 0,74 | 0,00 |
| Muestra 10 | 6,44 | 12,48 | 0,60 | 0,40 |
| Muestra 10b | 11,04 | 5,68 | 0,86 | 0,32 |

Tabla XXXIX.- Cambios producidos en el índice de p-Anisidina durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 1,52 | 1,08 | 9,24 | 7,38 |
| Muestra 2 | 1,01 | 0,73 | 10,69 | 5,16 |
| Muestra 3 | 1,04 | 0,65 | 7,07 | 3,88 |
| Muestra 4 | 0,68 | 0,59 | 6,06 | 4,28 |
| Muestra 5 | 1,20 | 0,94 | 10,60 | 5,18 |
| Muestra 6 | 1,14 | 0,87 | 4,28 | 5,23 |
| Muestra 7 | 1,84 | 0,95 | 7,42 | 5,05 |
| Muestra 8 | 1,86 | 1,00 | 5,73 | 4,28 |
| Muestra 9 | 1,38 | 1,14 | 1,43 | 6,16 |
| Muestra 9b | 1,51 | 1,31 | 7,77 | 6,00 |
| Muestra 10 | 1,53 | 1,15 | 6,33 | 4,63 |
| Muestra 10b | 1,68 | 1,17 | 6,60 | 4,65 |

Tabla XL.- Cambios producidos en el índice de Totox durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 22,72 | 22,64 | 17,24 | 9,74 |
| Muestra 2 | 15,65 | 17,59 | 11,79 | 5,74 |
| Muestra 3 | 18,54 | 19,09 | 8,67 | 5,62 |
| Muestra 4 | 28,48 | 10,85 | 8,10 | 5,34 |
| Muestra 5 | 17,36 | 21,54 | 15,04 | 8,26 |
| Muestra 6 | 20,98 | 22,27 | 18,10 | 7,31 |
| Muestra 7 | 26,38 | 20,19 | 15,56 | 7,09 |
| Muestra 8 | 18,06 | 18,92 | 8,13 | 5,36 |
| Muestra 9 | 13,00 | 20,40 | 17,01 | 6,56 |
| Muestra 9b | 13,87 | 15,89 | 9,25 | 6,00 |
| Muestra 10 | 14,41 | 26,11 | 7,53 | 5,43 |
| Muestra 10b | 23,76 | 12,53 | 8,32 | 5,29 |

Tabla XLI. – Cambios producidos en el color espectrofotométrico durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 1,29 | 0,24 | 0,37 | 0,87 |
| Muestra 2 | 2,58 | 0,81 | 0,96 | 0,70 |
| Muestra 3 | 3,33 | 3,74 | 1,11 | 1,00 |
| Muestra 4 | 2,77 | 2,76 | 1,68 | 1,54 |
| Muestra 5 | 2,43 | 2,33 | 1,95 | 1,63 |
| Muestra 6 | 2,23 | 1,20 | 1,75 | 1,40 |
| Muestra 7 | 1,56 | 1,31 | 1,38 | 1,14 |
| Muestra 8 | 1,73 | 0,90 | 1,75 | 1,48 |
| Muestra 9 | 3,49 | 2,42 | 0,74 | 0,68 |
| Muestra 9b | 1,91 | 0,51 | 0,81 | 0,34 |
| Muestra 10 | 1,02 | 1,30 | 0,92 | 0,97 |
| Muestra 10b | 2,06 | 0,78 | 0,70 | 0,58 |

Tabla XLII. – Cambios producidos en la estabilidad (en horas) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 5,30 | 7,23 | 7,70 | 8,55 |
| Muestra 2 | 7,73 | 8,00 | 8,20 | 9,93 |
| Muestra 3 | 7,25 | 7,58 | 8,00 | 9,62 |
| Muestra 4 | 7,40 | 7,83 | 7,55 | 9,48 |
| Muestra 5 | 7,17 | 7,50 | 7,82 | 8,40 |
| Muestra 6 | 6,65 | 7,13 | 7,88 | 8,35 |
| Muestra 7 | 6,37 | 7,47 | 6,93 | 8,45 |
| Muestra 8 | 7,23 | 6,72 | 7,72 | 9,03 |
| Muestra 9 | 6,45 | 7,80 | 8,08 | 9,58 |
| Muestra 9b | 7,00 | 7,15 | 6,68 | 9,22 |
| Muestra 10 | 6,90 | 6,20 | 8,18 | 8,98 |
| Muestra 10b | 6,92 | 4,88 | 7,12 | 8,57 |

Tabla XLIII. – Cambios producidos en el k270 durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 0,34 | 0,34 | 1,37 | 1,66 |
| Muestra 2 | 0,43 | 0,38 | 1,98 | 1,77 |
| Muestra 3 | 0,31 | 0,25 | 2,04 | 1,81 |
| Muestra 4 | 0,47 | 0,30 | 1,77 | 1,30 |
| Muestra 5 | 0,41 | 0,62 | 2,31 | 2,05 |
| Muestra 6 | 0,41 | 0,37 | 1,03 | 1,84 |
| Muestra 7 | 0,46 | 0,34 | 4,35 | 3,21 |
| Muestra 8 | 0,48 | 0,35 | 3,91 | 3,54 |
| Muestra 9 | 0,47 | 0,50 | 0,48 | 0,75 |
| Muestra 9b | 0,53 | 0,40 | 3,25 | 0,94 |
| Muestra 10 | 0,45 | 0,42 | 3,16 | 2,30 |
| Muestra 10b | 0,41 | 0,44 | 3,11 | 2,33 |

Tabla XLIV. – Cambios producidos en el k232 durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 2,99 | 2,93 | 1,95 | 2,59 |
| Muestra 2 | 2,85 | 2,67 | 1,56 | 1,93 |
| Muestra 3 | 2,44 | 2,45 | 1,57 | 2,21 |
| Muestra 4 | 3,62 | 2,48 | 1,64 | 2,29 |
| Muestra 5 | 3,03 | 3,40 | 2,15 | 2,70 |
| Muestra 6 | 2,96 | 3,03 | 2,98 | 2,49 |
| Muestra 7 | 4,88 | 3,88 | 2,37 | 3,33 |
| Muestra 8 | 5,07 | 3,65 | 2,37 | 2,97 |
| Muestra 9 | 3,51 | 3,72 | 3,38 | 3,65 |
| Muestra 9b | 3,51 | 3,39 | 2,04 | 3,37 |
| Muestra 10 | 3,39 | 3,24 | 2,24 | 2,68 |
| Muestra 10b | 3,23 | 3,33 | 2,02 | 2,72 |

Tabla XLV. – Cambios producidos en el % de compuestos polares durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 4,38 | 3,47 | 3,71 | 3,17 |
| Muestra 2 | 3,70 | 2,52 | 2,09 | 2,10 |
| Muestra 3 | 3,64 | 2,45 | 2,08 | 2,17 |
| Muestra 4 | 3,89 | 2,68 | 2,38 | 2,78 |
| Muestra 5 | 4,29 | 3,18 | 2,67 | 2,95 |
| Muestra 6 | 4,39 | 3,42 | 3,15 | 2,83 |
| Muestra 7 | 4,99 | 2,55 | 2,37 | 2,15 |
| Muestra 8 | 5,71 | 3,60 | 3,41 | 2,92 |
| Muestra 9 | 4,46 | 3,97 | 3,31 | 3,73 |
| Muestra 9b | 5,21 | 3,34 | 2,67 | 3,77 |
| Muestra 10 | 5,02 | 3,59 | 2,69 | 3,04 |
| Muestra 10b | 4,70 | 4,55 | 2,87 | 3,04 |

Tabla XLVI. – Cambios producidos en los triglicéridos oxidados (en mg/g) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 22,01 | 10,85 | 19,16 | 13,28 |
| Muestra 2 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 3 | 16,55 | 13,77 | 6,62 | 7,10 |
| Muestra 4 | 20,01 | 16,30 | 11,24 | 11,55 |
| Muestra 5 | 19,77 | 19,91 | 13,20 | 12,97 |
| Muestra 6 | 20,40 | 21,59 | 18,57 | 13,31 |
| Muestra 7 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 8 | 34,76 | 23,30 | 13,68 | 15,92 |
| Muestra 9 | 21,83 | 25,62 | 20,99 | 21,03 |
| Muestra 9b | 28,10 | 22,09 | 12,70 | 21,56 |
| Muestra 10 | 25,80 | 22,51 | 9,23 | 13,15 |
| Muestra 10b | 22,13 | 23,73 | 11,30 | 12,85 |

Tabla XLVII. – Cambios producidos en los dímeros (en mg/g) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 1,91 | 7,10 | 2,32 | 5,24 |
| Muestra 2 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 3 | 0,00 | 0,00 | 2,39 | 2,87 |
| Muestra 4 | 0,00 | 0,00 | 1,70 | 4,39 |
| Muestra 5 | 0,00 | 0,00 | 1,07 | 3,26 |
| Muestra 6 | 0,00 | 0,00 | 0,30 | 3,03 |
| Muestra 7 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 8 | 0,00 | 0,40 | 4,09 | 2,11 |
| Muestra 9 | 0,00 | 0,37 | 0,18 | 3,90 |
| Muestra 9b | 0,46 | 0,17 | 2,46 | 4,28 |
| Muestra 10 | 0,58 | 0,22 | 3,52 | 5,16 |
| Muestra 10b | 0,80 | 0,55 | 3,00 | 5,44 |

Tabla XLVIII. – Cambios producidos en los ácidos grasos libres (en mg/g) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 9,15 | 2,37 | 4,12 | 3,35 |
| Muestra 2 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 3 | 9,86 | 2,47 | 2,73 | 2,43 |
| Muestra 4 | 8,83 | 2,56 | 2,52 | 2,54 |
| Muestra 5 | 12,31 | 2,28 | 2,32 | 2,75 |
| Muestra 6 | 12,52 | 2,35 | 2,26 | 2,02 |
| Muestra 7 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 8 | 11,17 | 2,92 | 3,71 | 2,64 |
| Muestra 9 | 12,28 | 3,02 | 2,73 | 2,71 |
| Muestra 9b | 11,41 | 1,52 | 1,44 | 1,73 |
| Muestra 10 | 12,97 | 3,61 | 3,55 | 3,18 |
| Muestra 10b | 12,27 | 4,43 | 3,47 | 3,01 |

Tabla XLV. – Cambios producidos en los diglicéridos (en mg/g) durante el estudio de la decoloración

| MUESTRAS | ETAPAS | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | CRUDO | NEUTRO | DECOL. | DESOD. |
| Muestra 1 | 10,62 | 4,79 | 11,49 | 9,63 |
| Muestra 2 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 3 | 9,99 | 8,13 | 9,06 | 9,18 |
| Muestra 4 | 10,06 | 7,93 | 8,21 | 9,31 |
| Muestra 5 | 10,83 | 9,61 | 10,11 | 10,52 |
| Muestra 6 | 10,98 | 10,26 | 10,37 | 9,79 |
| Muestra 7 | -- | -- | -- | -- |
| Muestra 8 | 11,17 | 9,38 | 11,95 | 8,45 |
| Muestra 9 | 10,50 | 10,69 | 9,20 | 9,66 |
| Muestra 9b | 11,41 | 9,26 | 9,62 | 9,63 |
| Muestra 10 | 10,78 | 9,59 | 9,52 | 8,90 |
| Muestra 10b | 10,20 | 12,33 | 10,90 | 9,09 |

4.6. ESTUDIO DE LA DECOLORACION: INFLUENCIA DE LAS TIERRAS DE BLANQUEO

Para completar el estudio anterior era necesario realizar un análisis comparativo de la influencia del tipo de tierra empleado, siempre dentro de ser tierras activadas de procedencia nacional. Dado que existe influencia del estado inicial del aceite neutro que pasa a decoloración, se han representado los valores analíticos en relación al valor de entrada en decoloración.

En la **gráfica 31** se han representado los datos correspondientes al grado de acidez, y no parecen existir diferencias muy apreciables en el comportamiento de las cuatro tierras, probablemente por ser igualmente de activación ácida.

En el índice de peróxidos, representado en la **gráfica 32**, se observa que, dado que debe buscarse un índice de peróxidos mínimo, se obtienen buenos resultados con cualquiera de las tres tierras de Gádor, mientras que la de Benesa lleva a valores bastante superiores además de tener una menor duración. La tierra Fulmont-AA da muy buenos resultados, y tiene una mayor duración que las demás, aunque no se reflejaron los datos correspondientes al tiempo total que se mantuvo esta tierra sin llegar a agotar los filtros, que fue de 11 h.

Al igual que ocurría con el índice de peróxidos, es deseable buscar un índice de p-anisidina mínimo. En la **gráfica 33** se observa un mejor comportamiento de la tierras de Gádor frente a la tierra de Benesa. Dado que ésta daba índices de peróxidos demasiado altos, es desechable desde un punto de vista oxidativo.

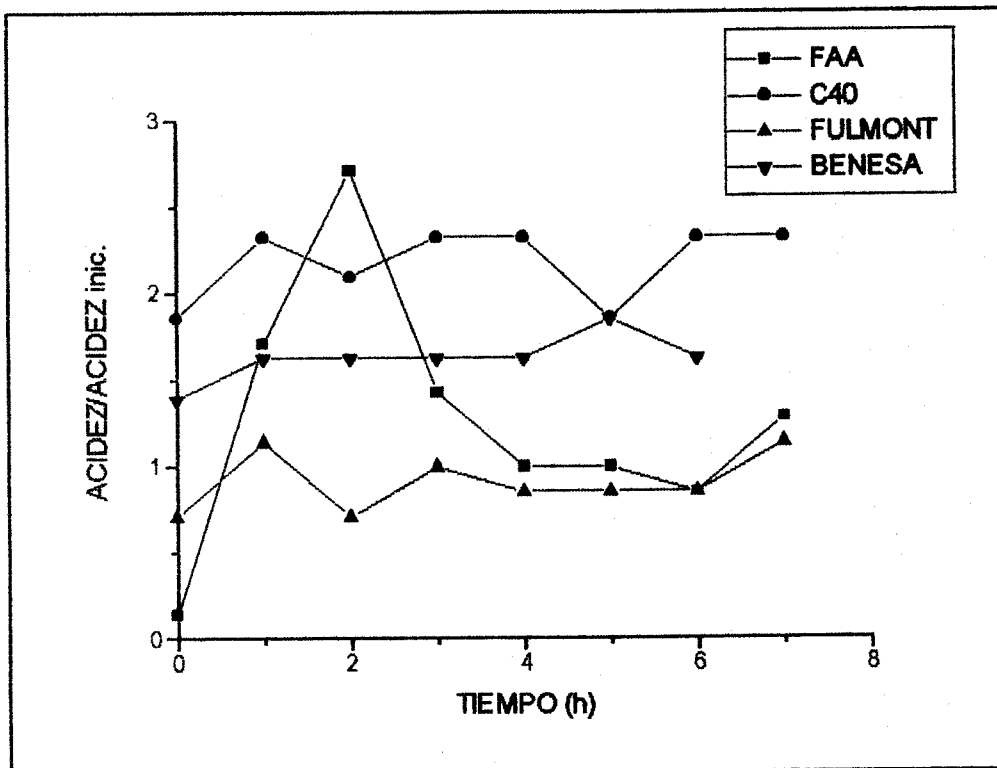
Para ver de forma global la evolución de los compuestos oxidativos es necesario recurrir al índice de Totox, que debe ser mínimo al igual que los análisis anteriores. Este índice se representa en la **gráfica 34**, y se observa que el mejor comportamiento lo dan las tres tierras de Gádor.

Junto con el índice de Totox, hay que optimar en base a una disminución del color, que se representa en las **gráficas 35 y 36**. Las tres tierras de Gador presentan buen comportamiento en cuanto al color espectrofotométrico total. La tierra de Benesa, sin embargo, parece provocar un ligero aumento del color. Por otra parte, en la gráfica correspondiente a la absorbancia a 550 nm, podemos observar cómo evolucionan los carotenos y carotenoides durante la decoloración, esto es los compuestos que dan coloración amarillo/roja. Todas las tierras presentan similar comportamiento, aunque parece observarse que C-40 provoca una buena disminución de rojos.

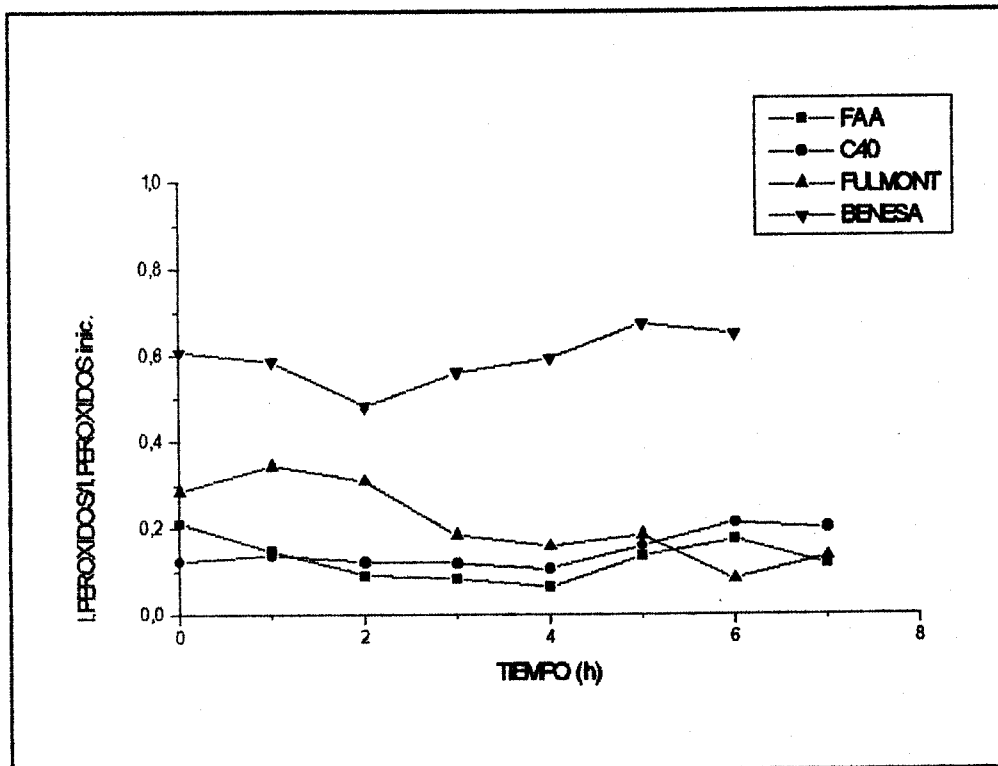
Se ha completado el estudio oxidativo con los coeficientes de extinción a 270 y 232 nm. En la **gráfica 37** se observa que el comportamiento del k_{270} es mejor en el caso de la tierra de Benesa. Aunque el k_{270} da idea de las cetonas α,β -insaturadas, que se producen en las reacciones finales de oxidación, su comportamiento es distinto al índice de p-anisidina, donde la tierra de Benesa daba valores muy altos. Esto podría explicarse en base a que esta tierra provoca una menor conjugación en el aceite, aunque sí favorece la aparición de compuestos tipo 2-alquenal. Comparando con la evolución del k_{232} , que se representa en la **gráfica 38**, se puede apreciar que ambos índices varían inversamente, esto es, se produce una disminución de dienos conjugados a la vez que se da un incremento de

los trienos conjugados. Este hecho es explicable en base a que las tierras decolorantes provocan un aumento en la conjugación (100). Por ello, en la tierra de Benesa sí se obtienen valores altos del contenido en dienos conjugados frente a las tierras de Gádor.

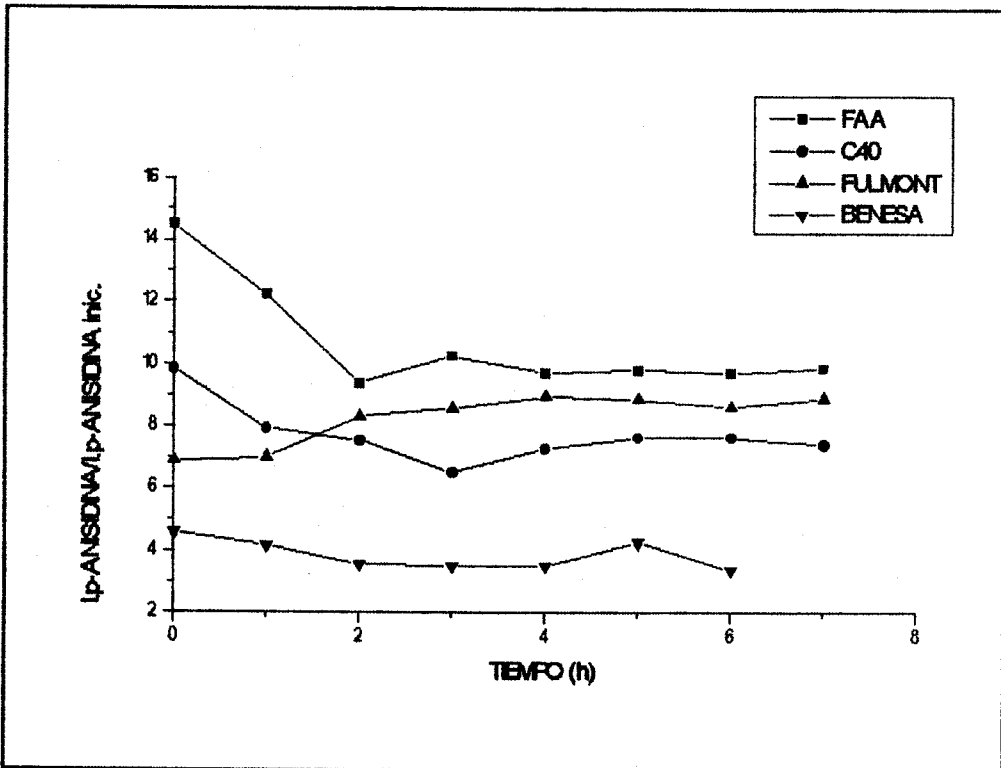
Por último, se han realizado análisis de estabilidad, cuyos datos se han representado en la **gráfica 39**. Todas las tierras presentan un comportamiento similar, por lo que, a pesar de las diferencias en las evoluciones oxidativas que se dan en las cuatro muestras, no se puede concluir nada de su estabilidad.



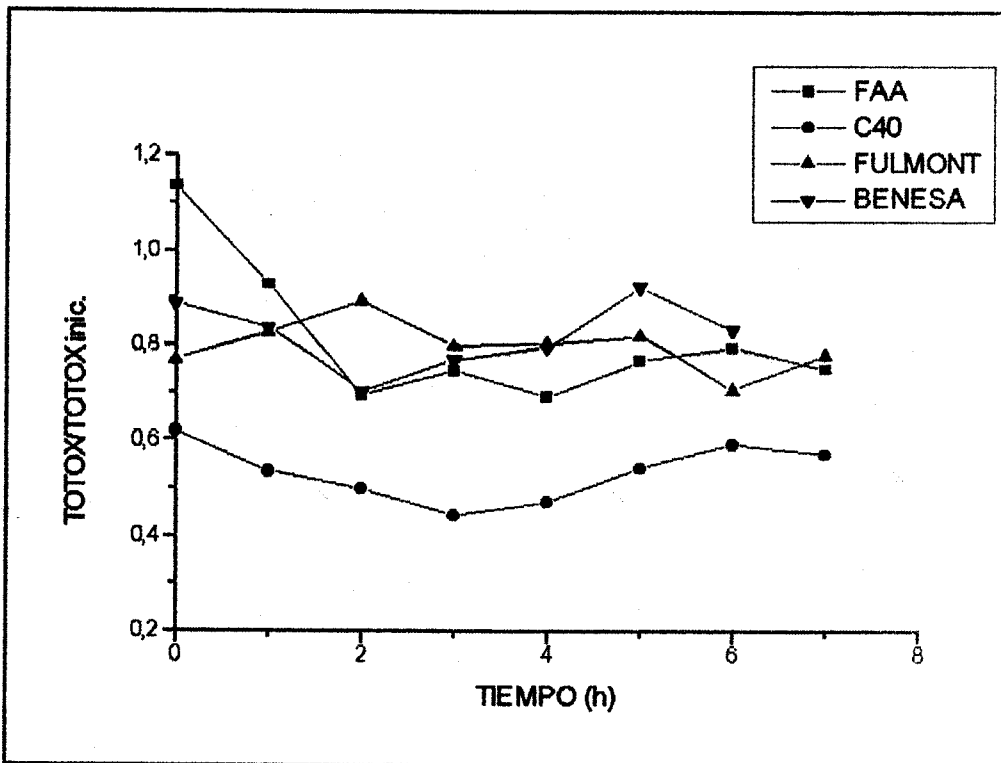
GRAFICA 31



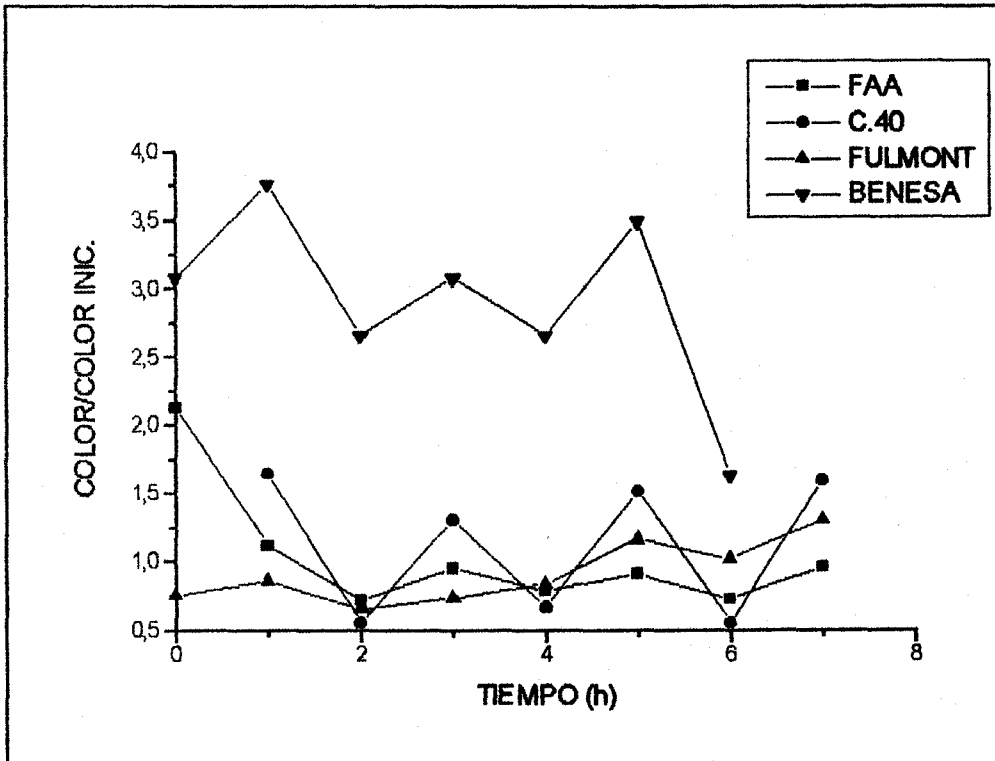
GRAFICA 32



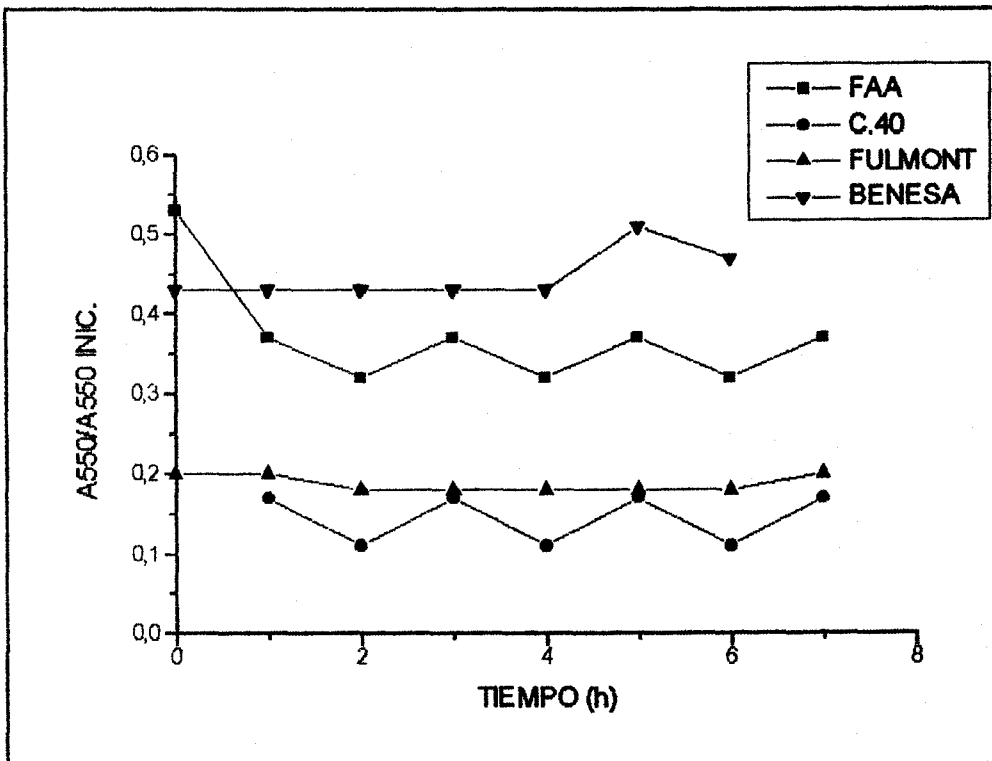
GRAFICA 33



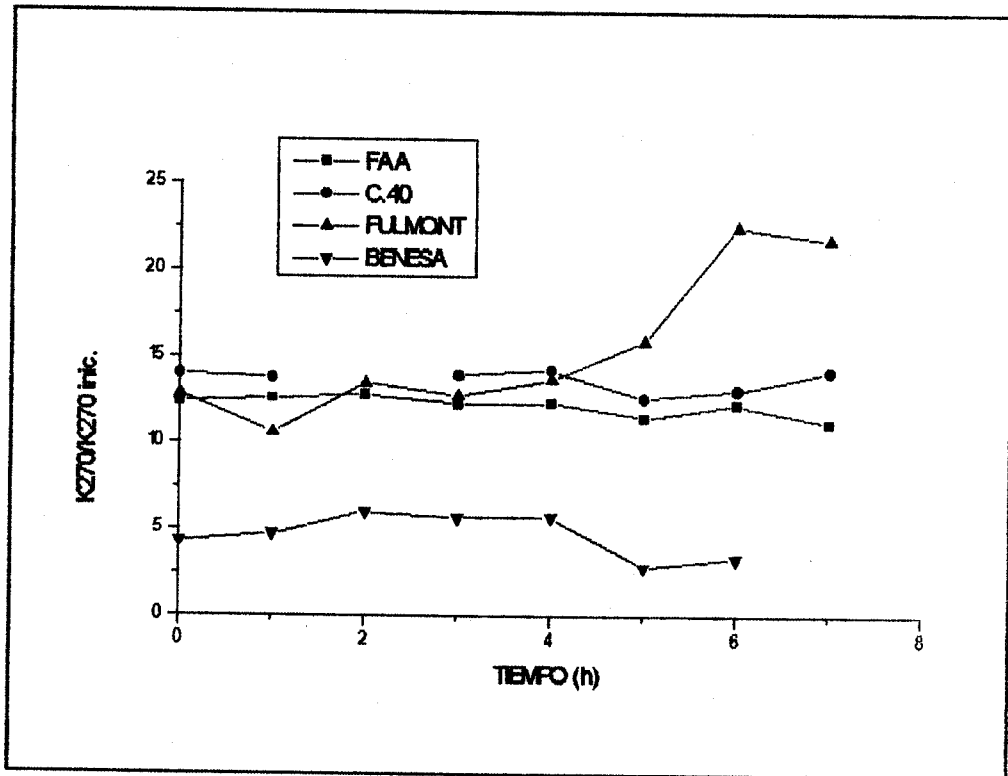
GRAFICA 34



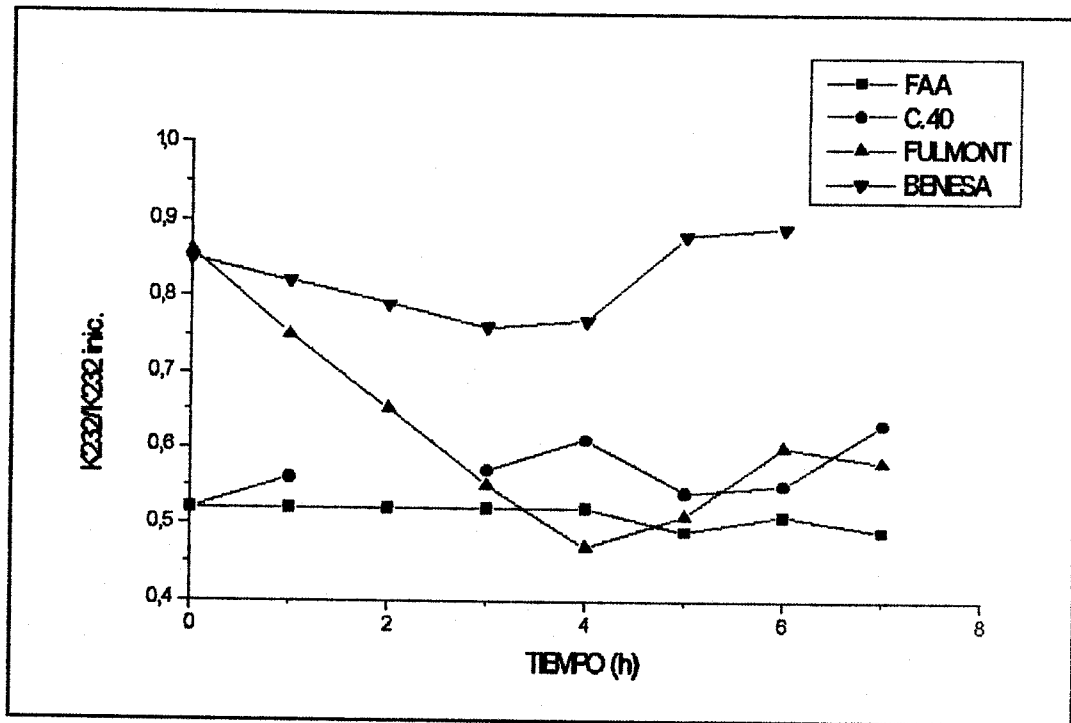
GRAFICA 35



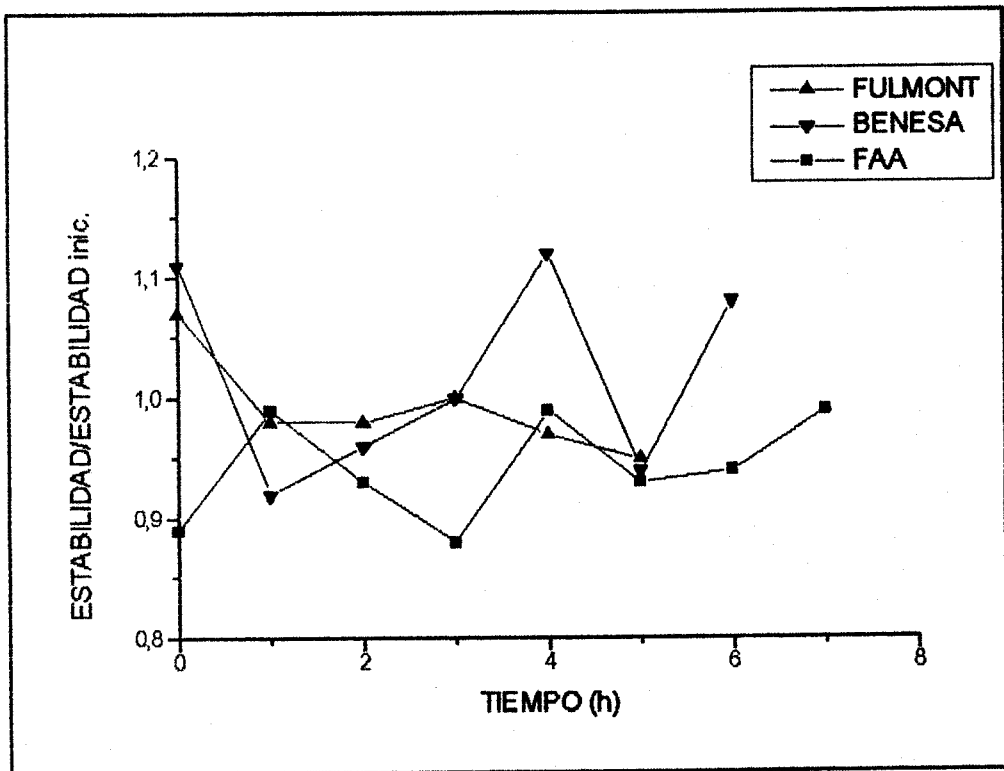
GRAFICA 36



GRAFICA 37



GRAFICA 38



GRAFICA 39

5. CONSIDERACIONES FINALES

5.1. INFLUENCIA DEL ALMACENAMIENTO DE LA SEMILLA

La humedad de la semilla influye principalmente en el grado de acidez del aceite que contiene, existiendo una humedad crítica en torno al 7 %, por debajo de la cual aquél no varía apreciablemente.

El contenido de agua de la semilla se puede reducir mediante secado, para prevenir el aumento de acidez, si bien a costa de inducir alteraciones oxidativas y térmicas.

Almacenando la semilla en atmósfera de nitrógeno, se consigue mantener inalterados en su aceite el grado de acidez, los compuestos de oxidación y el color. Adicionalmente, permite controlar la temperatura del silo y reducir riesgos asociados al autocalentamiento (combustión).

Por todo ello, si se toman en consideración el coste energético de la operación de secado, el que los compuestos de alteración térmica u oxidativa son difícilmente eliminables en etapas posteriores del proceso y provocan además la aparición de otros nuevos, junto con una importante reducción potencial en las primas de seguros, por causa de la disminución de riesgos, resulta aconsejable recomendar el almacenamiento de la semilla en atmósfera de nitrógeno.

5.2. INFLUENCIA DE LA ETAPA DE EXTRACCIÓN

Las operaciones de beneficio del aceite contenido en las semillas no provocan nuevas alteraciones en el aceite, sino que prosiguen las que ya se habían iniciado durante su almacenamiento, aumentando

ligeramente los compuestos de origen hidrolítico (diglicéridos y ácidos grasos libres), oxidativo (más de la oxidación secundaria que de la primaria) y térmico (principalmente dímeros), aunque éstos muy poco. También se intensifica el color.

Dichas alteraciones se dan con mayor intensidad en la extracción con disolventes que cuando la extracción es mecánica, motivo por el que se recomienda la segregación de los aceites respectivos, habida cuenta de que, como se mencionó en el anterior apartado, los compuestos de alteración térmica u oxidativa presentes, darán lugar a nuevos compuestos alterados en etapas posteriores.

5.3. INFLUENCIA DEL ALMACENAMIENTO DE ACEITE CRUDO

La presencia de sedimentos en el depósito de almacenamiento favorece las alteraciones hidrolíticas y oxidativas, cuyos respectivos índices evolucionan rápidamente hacia valores tanto más altos cuanto mayor es el volumen ocupado por aquéllos. La aplicación de nitrógeno durante el almacenamiento industrial, limita las reacciones hidrolíticas y afecta favorablemente al color, pero no afecta sensiblemente a los compuestos de oxidación.

Aunque los cambios que se observan son menos acusados a escala industrial que a la de laboratorio, posiblemente debido a factores hidrostáticos o geométricos, a la vista de los resultados obtenidos se recomienda purgar los fondos de los depósitos, antes de almacenar los aceites crudos.

5.4. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE LA REFINACIÓN

La neutralización permite eliminar adecuadamente la acidez libre del aceite, sin afectarlo en lo que a oxidación y a estabilidad se refiere.

En la etapa de decoloración (con tierras activadas), la finalidad principal que se persigue es una disminución del color, no variando los productos de la hidrólisis y reduciéndose la presencia de compuestos procedentes de la oxidación primaria. Sin embargo, se produce un fuerte aumento de los compuestos originados en la oxidación secundaria, en especial cuando se opera con vapor directo (y vacío). Las mejores reducciones del color se consiguen a las temperaturas más bajas y se observa que no todas las tierras ensayadas tienen el mismo comportamiento desde el punto de vista de la decoloración ni de la oxidación. No obstante, en la elección de la misma habrían de tenerse en cuenta, además de lo anterior, también su vida útil y la retención de aceite.

La desodorización, según las condiciones, elimina compuestos volátiles indeseables, acidez y color, pero no es tan efectiva respecto de los compuestos resultantes de la oxidación (en especial, de la secundaria), además de inducir daño térmico.

Dado que en las etapas de refinación no disminuyen los compuestos de oxidación y que incluso pueden aumentar, se recomienda considerar entre otros criterios de elección de una tierra decolorante, que tenga una baja actividad potenciadora de la oxidación secundaria, así como trabajar a temperaturas lo más bajas posible, sin inyección directa de vapor.

6. CONCLUSIONES

1. La calidad del aceite contenido en las semillas de girasol se ve afectada, principalmente, por las condiciones en que se han almacenado éstas:
 - 1.1. Humedades por encima de un cierto valor crítico, favorecen la hidrólisis, y hacen aumentar la acidez libre.
 - 1.2. La exposición al oxígeno atmosférico da lugar a alteraciones que se manifiestan por la aparición de compuestos oxidados.
 - 1.3. La influencia conjunta de ambos factores favorece la actividad fisiológica del vegetal, cuya temperatura aumenta, pudiendo llegar incluso a la inflamación y afectando, en cualquier caso, al color del aceite.
2. La etapa de recuperación del aceite contenido en las semillas apenas afecta a su calidad, si bien los aceites extraídos con disolventes presentan un color más intenso y una mayor proporción de compuestos de la oxidación secundaria, que los extraídos por prensada.
3. La calidad de los aceites crudos se puede ver afectada por las condiciones de su almacenamiento:
 - 3.1. La presencia de sedimentos favorece las alteraciones hidrolíticas y oxidativas.
 - 3.2. El grado de alteración se reduce cuando se almacena en atmósfera de nitrógeno.

4. La refinación sólo corrige parcialmente los defectos de dichos aceites:
 - 4.1. El único efecto de la neutralización sobre la calidad es que reduce la acidez libre.
 - 4.2. En la decoloración se reducen el color y los compuestos de la oxidación primaria, pero aumentan los originados en la secundaria.
 - 4.3. Durante la desodorización se eliminan todos los volátiles indeseables, pero los compuestos de oxidación secundaria sólo parcialmente.

5. Para obtener un aceite de buena calidad hay que mantener bajo control todas las etapas del proceso, para lo que se recomienda especialmente:
 - 5.1. Almacenar las semillas en atmósfera inerte.
 - 5.2. No mezclar los aceites crudos de presión y de extracción.
 - 5.3. Almacenar estos aceites sin sedimentos y en atmósfera inerte.
 - 5.4. Llevar a cabo la decoloración a temperatura moderada, eligiendo las tierras de modo que no provoquen alteraciones oxidativas secundarias.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bernardini, E. "Tecnología de aceites y grasas"
Ed. Alhambra, Madrid (1981), pg 53-55
- 2.- Inform, vol. 5, nº 6 (Junio, 1994)
- 3.- Bailey, A.E. "Aceites y grasas industriales", (2ª ed. española) Ed. Reverté, Barcelona (1979), pg 4-7
- 4.- Schettler, "Lipids and lipidoses", Ed. Springler-Verlag, Berlín (1967), pg 4
- 5.- Schettler, "Lipids and lipidoses", Ed. Springler-Verlag, Berlín (1967), pg 35-36
- 6.- Bailey, A.E. "Aceites y grasas industriales", (2ª ed. española) Ed. Reverté, Barcelona (1979), pg 45
- 7.- Emanuel, N.M.; Lyaskovskaya, Y.N. "The inhibition of fat oxidation processes", Pergamon Press, Londres (1967), pg 236
- 8.- Kwon, T.W. et al.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 61 (1984) 1843-1846
- 9.- Rossell, J.B.; Pritchard, J.L.R. "Analysis of oilseeds, fats and fatty foods", Elsevier Applied Science, Londres (1991) pg 314
- 10.- Gordon, M.H.; Abdul Rahman, I.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 574-576
- 11.- Jung, M.Y.; Yoon, S.H.; Min, D.B.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 66 (1989) 118-120
- 12.- Ostric-Matijasevic, B.; Turkulov, J.
Rev. Fr. Corps Gras 20 (1973) 5-10
- 13.- Morrison, W.H. III
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 59 (1982) 284-285
- 14.- Dobarganes, M.C.; Pérez Camino, M.C.; Márquez Ruiz, G.; Ruiz Méndez, M.V.
"New analytical possibilities in quality evaluation of refined oils", en "Edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices", D.R. Erickson (Ed.), Champaign, Illinois (1990), pg 427-429
- 15.- Miyashita, K., Takagi, T.

- J. Amer. Oil Chemists' Soc. 63 (1986) 1380-1384
- 16.- Frankel, E.N.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 61 (1984) 1908-1917
- 17.- Frankel, E.N.
Prog. Lipid Res. 22 (1982) 1-33
- 18.- Dupuy, H.P.; Rayner, E.T.; Wadsworth, J.I.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 53 (1976) 628-633
- 19.- Narasimhan, S. et al.
J. Food Sci. Technol. 23 (1986) 273-277
- 20.- Rossell, J.B.
Lipid Technol. 3 (1991) 122-126
- 21.- Bailey, A.E. "Aceites y grasas industriales", (2ª ed. española) Ed. Reverté, Barcelona (1979), pg 40-42
- 22.- Bailey, A.E. "Aceites y grasas industriales", (2ª ed. española) Ed. Reverté, Barcelona (1979), pg 398-408
- 23.- Eguiazu, G.M.; Motta, A.
Grasas y Aceites 37 (1986) 307-312
- 24.- Eguiazu, G.M.; Motta, A.
"Intergranular relative air humidity as a parameter of biological deterioration in stored sunflower", en XI International Sunflower Conference
- 25.- Robertson, J.A.; Roberts, R.G.; Chapman, G.W.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 62 (1985) 1335-1339
- 26.- Motta, A.; Eguiazu, G.M.
Grasas y Aceites 42 (1991) 371-375
- 27.- Eguiazu, G.M.
Grasas y Aceites 35 (1984) 246-250
- 28.- Eguiazu, G.M.; Grünwald, Th.
Grasas y Aceites 35 (1984) 320-324
- 29.- Eguiazu, G.M.
Grasas y Aceites 35 (1984) 325-329
- 30.- Morrison, W.H. III; Robertson, J.A.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 55 (1978) 272-274

- 31.- Pathak, P.K.; Agrawal, Y.C.; Singh, B.P.N.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 580-582
- 32.- Turkulov, J.; Veselinovic, S.; Dimic, E.
Fette Wiss. Technol. 91 (1989) 391-393
- 33.- Frankel, E.N. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 64 (1987) 987-992
- 34.- Altschul, A.M. "Cottonseed and cottonseed products", A.E. Bailey, Ed. Interscience, New York (1948) cap. V
- 35.- Larmour, R.K.; Sallans, H.R.; Craig, B.M.
Can. J. Research 22 (1944) 1-18
- 36.- Sallans, H.R.; Sinclair, G.D.; Larmour, R.K.
Can. J. Research 22 (1944) 181-190
- 37.- Zamora, R.; Hidalgo, F.J.; Alaiz, M.
Grasas y Aceites 42 (1991) 155-162
- 38.- Mallowan, J.
Cotton Oil Press, 4 n^o 11 (1921) 47-49
- 39.- Guillaumin, A.
Compt. Rend. 187 (1928) 571-572
- 40.- Shejbal, J.
Dif. Antiparassit. Ind. Aliment. Prot. Alimenti, Atti Simp, 2nd 1977 (publ. 1979) 185-200
- 41.- Rouzière, A.
Oleagineux 41 (1986) 329-344
- 42.- Rouzière, A.
Oleagineux 41 (1986) 507-518
- 43.- Eguiazu, G.M.; Frank, H.K.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 86 (1984) 16-18
- 44.- Robertson, J.A.; Chapman, G.W.; Wilson Jr, R.L.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 61 (1984) 768-771
- 45.- Eguiazu, G.M.
Grasas y Aceites 37 (1986) 25-28
- 46.- Johansson, A.; Appelqvist, L.A.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 56 (1979) 995-997
- 47.- Mallowan, J.
Cotton Oil Press, 5, n^o 4 (1921) 40-43

- 48.- Ramstad, P.E.; Geddes, W.F.
Minn. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull. n^o 156 (1942)
- 49.- Milner, M.; Warshowsky, B.; Tervet, I.W.; Geddes, W.F.
Oil and Soap 20 (1943) 265-268
- 50.- Milner, M.; Geddes, W.F.
Cereal Chem. 23 (1946) 449-470
- 51.- Krober, O.A.; Collins, F.I.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 25 (1948) 296-298
- 52.- Stansbury, M.F.; Guthrie, J.D.
J. Agr. Research 75 (1947) 49-61
- 53.- Pons, W.A. Jr; Murray, M.D.; O'Connor, R.T.;
Guthrie, J.D.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 25 (1948) 308-313
- 54.- Chapman, G.W. Jr; Robertson, J.A.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 57 (1980) 339-342
- 55.- Chapman, G.W. Jr; Robertson, J.A.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 54 (1977) 195-198
- 56.- Grosch, W.
Fette Wiss. Technol. 91 (1989) 1-6
- 57.- Yao, J.J.; Wei, L.S.; Steinberg, M.P.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 60 (1983) 1245-1249
- 58.- Tanteeratarm, K.; Wei, L.S.; Steinberg, M.P.
J. Food Sci. 54 (1989) 593-597
- 59.- Sanders, J.H.
Oil and Soap 21 (1944) 357-360
- 60.- Coukerton, E.J. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 834-839
- 61.- Sherwin, E.R.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 55 (1978) 809-814
- 62.- Ohlson, J.S.R.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 53 (1976) 299-301
- 63.- Brevedan, M.I.V.; Carelli, A.A.; Crapiste, G.H.
Aceites y Grasas, vol. Diciembre (1955) 401-404
- 64.- Benjellon, B. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 210-211

- 65.- Prior, E.M. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 401-411
- 66.- Zaher, F.A. et al
Seifen-Oele-Fette-Wachse 112 (7) (1986) 223-225
- 67.- Gordon, M.H.; Rahman, I.A.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 68 (1991) 577-579
- 68.- Faur, L.
Rev. Fr. Corps Gras 36 (1989) 265-270
- 69.- Leszkiewicz, T.W. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 65 (1988) 1511-1515
- 70.- Kwon, T.W. et al
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 61 (1984) 1843-1846
- 71.- Murthi, T.N. et al
J. Food Sci. Technol. 24 (1987) 84-87
- 72.- Mistry, B.S.; Min, D.B.
J. Food Sci. 52 (1987) 831-832
- 73.- Nasirullah y K.V. Nagaraja
Fette Wiss. Technol. 91 (1989) 80-82
- 74.- Ostric-Matijasevic, B.; Turkulov, J; Karlovic, D.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 57 (1980) 323-325
- 75.- Mounts, T.L.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 58 (1981) 51A-54A
- 76.- Morrison, W.H. III
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 52 (1975) 522-525
- 77.- Eickhoff, K.P.
Aceites y Grasas, Diciembre (1994), 95-107
- 78.- Vázquez Ladrón, R.; de Castro Ramos, R.
Grasas y Aceites 31 (1980) 9-11
- 79.- Bondioli, P.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Foschi, F.
Riv. Ital. Sostanze Grase 67 (1990) 75-79
- 80.- Bogdanor, J.M.; Griselli, F.; Foschi, F.
Riv. Ital. Sostanze Grase 66 (1989) 7-10
- 81.- Taylor, D.R.; Ungermann, C.B.; Delaney, K.A.;
Henderson, J.H.
"El blanqueado adsorbente efectivo de aceites
comestibles". Presentado en la 1ª Reunión

- internacional sobre la tecnología de grasas y aceites, Simposio y Exhibición. Univ. Estatal de Campinas, Campinas, Sao Paulo , Brasil (Julio 1991)
- 82.- Henderson, J.H.; Ariaansz, R.F.; Taylor, D.R.; Ungermann, C.B.
"Efectos del blanqueado en los índices de peróxido y p-anisidina del aceite de soja". Presentado en la 1ª Reunión internacional sobre la tecnología de grasas y aceites, Simposio y Exhibición. Univ. Estatal de Campinas, Campinas, Sao Paulo , Brasil (Julio 1991)
- 83.- Dpto. Técnico de Equirepsa/Argón; Servent, E. (Cereol Ibérica)
Alimentación, Equipos y Tecnol., Abril (1994) 23-26
- 84.- Norma AOCS, Ai 2-75(81)
- 85.- Norma UNE 55.011-73
- 86.- Norma UNE 55.023-73
- 87.- Norma UNE 55.127-81
- 88.- Norma UNE 55.047-73
- 89.- Gutiérrez, F.
Grasas y Aceites, 40 (1989) pg 1-5
- 90.- Norma AOCS Cc 13c-50 (81)
- 91.- Waliking, A.E.; Wessels, H.
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64: 1329 (1981)
- 92.- Dobarganes, M.C.; Pérez Camino, M.C.; Márquez Ruiz, G.
Actes du Congrès International "Chevreul" pour l'étude des corps gras, vol. II, Anger, June 1989, pg 578
- 93.- Masa, A; Ormsdee, R.A; Strecker, L.R.
J. Amer. Oil Chemists' Soc. 69 (1992) 1003-1008
- 94.- Patterson, H.B.W.
"Handling and storage of oilseeds, oils fats and meals", Ed. Elsevier Applied Science, Londres

- (1989), pg 309
- 95.- Erickson, D.R.; Pryde, E.H.; Brekke, O.L.; Mounts, T.L.; Falb, R.A.
"Manual de procesamiento y utilización de aceite de soya", Asociación Americana de la Soja, Champaign, Illinois (1980), pg 260-261
- 96.- Bailey, A.E. "Aceites y grasas industriales", (2ª ed. española) Ed. Reverté, Barcelona (1979), pg 514
- 97.- Mag, T.K.
"Bleaching - Theory and practice", en "Edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices", D.R. Erickson (Ed.), Champaign, Illinois (1990), pg 107-116
- 98.- Erickson, D.R.; Pryde, E.H.; Brekke, O.L.; Mounts, T.L.; Falb, R.A.
"Manual de procesamiento y utilización de aceite de soya", Asociación Americana de la Soja, Champaign, Illinois (1980), pg 98
- 99.- Cowan, J.C.
Soybean Dig. (1966) vol. 26, pg 48-53
- 100.- Erickson, D.R.; Pryde, E.H.; Brekke, O.L.; Mounts, T.L.; Falb, R.A.
"Manual de procesamiento y utilización de aceite de soya", Asociación Americana de la Soja, Champaign, Illinois (1980), pg 102
- 101.- Erickson, D.R.; Pryde, E.H.; Brekke, O.L.; Mounts, T.L.; Falb, R.A.
"Manual de procesamiento y utilización de aceite de soya", Asociación Americana de la Soja, Champaign, Illinois (1980), pg 259

a. Inmaculada Otero Mateos
Optimización de la conservación de la semilla
de girasol. Procesos de extracción y refinación de su
aceite.

apto Ann Lande

Siete

Octubre

96

~~Alicia
Buen~~

Marta

~~Victoria~~

~~Victoria~~

Inmaculada Otero

~~Reyes~~