

Cinética de la reacción de elaidización del ácido oléico durante la desodorización y/o refinación física industrial de las grasas comestibles

Por M. León Camacho*, M^a. V. Ruiz Méndez y E. Graciani Constante

Instituto de la Grasa, C.S.I.C. Avda. Padre García Tejero, nº 4. 41012 Sevilla. España.

Fax: 34 954 616 790. E-mail: mleon@cica.es

El presente trabajo forma parte de la Tesis doctoral de M. León Camacho "Isomerización cis trans en la desodorización de aceites comestibles". U. de Sevilla

RESUMEN

Cinética de la reacción de elaidización del ácido oléico durante la desodorización y/o refinación física industrial de las grasas comestibles.

Se estudia la isomerización cis trans del ácido oléico durante la refinación física discontinua de los aceites de girasol, oliva y soja en planta piloto de 250 Kg de carga usando nitrógeno como gas de arrastre en lugar de vapor de agua. Para cada uno de los ensayos realizados con los diferentes aceites, los resultados se han expresado en fracciones molares de los distintos isómeros del 18:1. Se ha determinado el orden de formación del ácido eláidico (cero o puede ser considerado cero en el periodo de tiempo que dura una refinación física, cinco horas como máximo), y los valores de las constantes de velocidad, energía de activación y factor de frecuencia. El método analítico utilizado (cromatografía de gases de los ésteres metílicos y determinación de las fracciones molares) es adecuado para poder aplicar los resultados obtenidos en las industrias del sector de refinación de aceites comestibles.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de girasol - Aceite de oliva - Aceite de soja - Cis-trans isomerización del ácido oleico - Refinación física de aceites comestibles.

SUMMARY

Kinetics of the elaidization's reaction of oleic acid in the deodorization and/or physical refining of edible fats.

A detailed study has been made of cis-trans isomerization of the oleic acid in the discontinuous physical refining of olive, soybean and sunflower oils in pilot plant of 250 Kg using nitrogen as stripping gas in place of steam. In each experimental assay, the expression of the analytical results have been made as molar fraction of different isomers of the acid 18:1: 18:1(9c), 18:1(9t), 18:1(w7c). The order of the reaction of formation of elaidic acid has been studied (zero or can be considered zero for the time taken in an industrial deodorization and/or physical refining, five hours). The kinetic constants "specific rate", "activation energy" and "response factor" were determined. The analytical method used (GLC of the methyl esters and determination molar fraction) is appropriate for direct application of results in edible fats industry.

KEY-WORDS: Cis-trans isomerization of oleic acid - Olive oil - Physical refining edible fats - Soybean oil - Sunflower oil.

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo consiste en determinar la cinética de las reacciones de elaidización

del ácido oléico durante la desodorización y o refinación física que sufren los aceites vegetales comestibles (aceites de oliva, girasol y soja). Antecedentes de este estudio son los trabajos, previamente realizados por estos autores (León Camacho et al, 1999 a),(León Camacho et al, 1999 b),(León Camacho et al, 2001) y (León Camacho et al, 2002). La cuantificación de los contenidos en ácidos grasos trans en los aceites comestibles refinados industrialmente está basada en el método cromatográfico oficial para la determinación de ácidos grasos trans en el aceite de oliva, según la E U en su Reglamento n1 1429/92, D.O.C.E L150 de la EEC (Reglamento, 1992), con un cambio fundamental, propuesto y ampliamente discutido por los autores (León Camacho et al, 1999 b), consistente en expresar los resultados de los distintos isómeros como sus fracciones molares calculadas dentro de la misma familia. Tanto la elaidización de los ácidos linoléico (León Camacho et al, 2001) y linolénico (León Camacho et al, 2002) se han estudiado, a nivel de planta piloto de 250 Kg de capacidad, durante la desodorización y/o refinación física de aceites de girasol, de oliva y/o de soja, sacando como conclusión que, durante el tiempo de duración de este tipo de operaciones industriales, las reacciones de isomerización de dichos ácidos son, o pueden ser consideradas, de orden "0". Se han establecido los valores de las "Constantes de velocidad", "Energía de activación" y "Factor de frecuencia".

Arrhenius estableció la dependencia (Rodríguez Velasco et al, 1975)

$$k = A \cdot e^{-E^{\#}/RT}$$

k = Velocidad de la reacción.

A = "Factor de frecuencia" o "Factor preexponencial".

E[#] = Energía de activación.

R = Constante de los gases perfectos.

T = Temperatura.

La ventaja de expresar los resultados en función de las "fracciones molares" consiste en que los resultados obtenidos son adecuados para poder relacionar la isomerización de cada ácido cis en los

distintos aceites, independientemente de que cada aceite refinado tenga una composición porcentualmente diferente en el ácido estudiado. Se ha tenido en cuenta que las metodías analíticas y los resultados obtenidos sean adecuados para su utilización por las industrias refinadoras de aceites comestibles para ajustar sus condiciones de operación y obtener aceites desodorizados con niveles de ácidos grasos trans ajustados a las funciones objetivos de las Empresas.

En el citado trabajo (León Camacho et al, 2001) se expone una justificación teórica del tratamiento cinético y matemático seguido, partiendo de las siguientes premisas previas: a) Durante el proceso de desodorización, y/o refinación física, el cambio de volumen que sufre el aceite puede considerarse nulo a efectos de los cálculos teóricos. b) Durante la desodorización y/o refinación física, se puede considerar constante el número total de moles de los isómeros de cada ácido graso presente en el aceite (su variación es inferior a un 2 % en los casos extremos de refinación física de un aceite con muy alta acidez).

Para la desodorización y/o refinación física de estos aceites se ha utilizado nitrógeno como gas de arrastre, de acuerdo con los estudios comenzados hace varios años en este Instituto de la Grasa (Graciani Constante et al, 1991), (Graciani Constante et al, 1994), (Ruiz Méndez et al, 1996), (Pérez-Camino et al, 1993), (Ruiz Méndez et al, 1997).

Según han comprobado Acman, R.G. et al (Ackman et al, 1974) en los procesos de desodorización o destilación neutralizante de los aceites comestibles se forman los isómeros trans de los ácidos grasos insaturados. Tanto Jawad, I.M. et al (Jawad et al, 1983 a) y (Jawad et al, 1983 b) como Devinat, G. et al (Devinat et al, 1980) y Maza A. (Maza et al, 1992) han demostrado que en la refinación física de aceite de soja, los cambios ocurridos en la estereoisomería de los ácidos grasos, la polimerización de éstos y la composición de los triacilglicérols son función directa del tiempo y la temperatura del proceso, que las variables independientes de la desodorización afectan a la composición química del aceite y a su calidad final. Análogamente, Rossell, J.B. et al (Rossell et al, 1982) han estudiado las transformaciones en la composición de isómeros trans y otros compuestos del aceite de soja en la desodorización a alta temperatura y OKeefe, S.F. (OKeefe et al, 1992), en un estudio sobre la influencia de la temperatura en la formación de 18:3 (9c, 12c, 15 t), en la desodorización del aceite de soja, determina parámetros cinéticos de esta transformación a nivel de laboratorio. Estudios similares de Wolff, R.L. y colaboradores (Wolff et al, 1996), (Wolff et al, 1994) y (Wolff, 1993), realizados a nivel de laboratorio o en plantas industriales, calentando el aceite bajo vacío y con arrastre de vapor de agua a diferentes temperaturas y tiem-

pos, para observar la formación de isómeros trans del ácido linolénico han determinado que la velocidad de formación del isómero monotrans depende de la posición del doble enlace (Wolff et al, 1996) y han constatado la disminución de los niveles de isómeros monotrans (Wolff et al, 1994) y el simultáneo incremento de los isómeros ditrans sin que hayan observado una relación simple entre ambos procesos (Wolff, 1993). Todos estos estudios están realizados cuantificando los diferentes isómeros como porcentaje sobre el total de ácidos grasos del aceite, mientras que en el presente trabajo, la cuantificación se realiza como se ha indicado anteriormente (León Camacho et al, 1999 b).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En los trabajos citados (León Camacho et al, 2001), (León Camacho et al, 2002), (Graciani Constante et al, 1994) y (Ruiz Méndez et al, 1996) se expone la metodología de desodorización y/o refinación física de cada uno de los aceites ensayados en la planta piloto experimental desodorización discontinua del Instituto de la Grasa (de 250 Kg de capacidad máxima). En resumen, consiste en preparar los aceites para la desodorización final de la forma tradicionalmente utilizada por las industrias.

2.1. Aceites usados

Aceite decolorado de oliva preparado a partir de aceite de oliva lavado y secado mediante un tratamiento a vacío de 30 minutos a 90 °C con 0'5 % de tierras decolorantes (Optimun D- Gador) (Ruiz Méndez et al, 1996).

El aceite de girasol decolorado utilizado en la desodorización ha sido preparado según la técnica expuesta en (Graciani Constante et al, 1994): Una mezcla de aceite de girasol, 2:1, de un aceite de girasol desgomado (con 0'2 % de ácido fosfórico concentrado a 40 °C durante 20 minutos), neutralizado (a 80 °C), lavado y decolorado (tratamiento a vacío de 20 minutos a 90 - 100 °C con 0'2 % de las tierras decolorantes expuestas anteriormente), con un aceite de girasol (con 0'2 % de ácido fosfórico concentrado a 40 °C durante 20 minutos, las gomas se separan por centrifugación a 80 °C) (Graciani Constante et al, 1991).

La refinación de los aceites de soja utilizados han sido realizadas según las recomendaciones de la ASA: Desgomado "Long mix." Neutralización y dos lavados con un 7 % de agua, respectivamente. Decoloración: mediante adición, al aceite lavado, de ácido cítrico y tierras tonsyl (1% respecto al aceite) y calentamiento durante 10 minutos a 70 °C con posterior secado del aceite y nuevo calentamiento durante 20 minutos a 105 °C (León Camacho et al, 2001).

2.2. Método de desodorización y/o refinación física utilizado

En cada ensayo experimental, el aceite utilizado es introducido en un desodorizador discontinuo de 250 Kg de capacidad, instalado en la Planta Piloto del Instituto de la Grasa, una detallada descripción del mismo puede verse en (Graciani Constante et al, 1991), (Graciani Constante et al, 1994) y (Ruiz Méndez et al, 1996), a temperatura ambiente y bajo vacío, El fluido térmico utilizado para calentar los aceites está a 5 °C por encima de la temperatura estimada para el ensayo. Que se regula con una precisión de 0.5 °C. El flujo de gas de arrastre (nitrógeno) se empieza a introducir cuando los aceites alcanzan los 90-100 °C en el desodorizador y se mide con una precisión de 0.2-0.05 % a fondo de escala. El punto inicial de la experiencia " Hora cero" se establece cuando el aceite alcanza la temperatura del ensayo en el interior del desodorizador. Todas la experiencias tienen una duración de cinco horas salvo una que duró 10 horas. La precisión con que se toman las muestras del interior del desodorizador es de 0.5 minutos. Las muestras se toman a las 0 h, 1.5 h, 3 h, 4 h, and 5 h en todos los ensayos realizados, (Tabla 1) salvo en el ensayo G-17, de 10 horas de duración que se tomaron muestras cada hora a partir del tiempo 0.

2.3. Diseños experimentales realizados

Los niveles utilizados para las variables independientes de la desodorización y/o refinación física fueron: temperatura, \pm entre 240 y 265 °C; flujo de gas de arrastre (nitrógeno) entre 0.8 y 3 m³ / t de

aceite y hora; Altura de capa de aceite, entre 0.45 y 0.80 m, medida a través del peso de aceite introducido (precisión de 0.5 Kg); y presión absoluta en la cabeza del desodorizador, 3-4 mbar en todos los casos. Para determinar el efecto de las variables independientes sobre la formación de ácido eláidico Se siguieron los siguientes diseños experimentales: Un cuadrado latino 4x4, para la refinación física del aceite de girasol y un diseño cúbico centrado 2³, para la refinación física del aceite de oliva (Tabla I). Los ensayos realizados en la refinación física del aceite de soja también están expuestos en la citada Tabla I.

2.4. Metodología analítica

Ya citada en (León Camacho et al, 1999 b), (León Camacho et al, 2001) y (León Camacho et al, 2002), se puede resumir en cromatografía gas líquido: Columna polar de ciano-propilsilicona de Supelco (SP-2380 - de 60 m por 2.5 e-4 m i, 1.0 e-7 m de espesor de fase). Gas portador, hidrógeno a 19 psi. Temperaturas: Inyector a 200 °C, detector a 250 °C, programación 1) 20 min. isoterma a 170 °C; 2) calentamiento a 3 1/min hasta 200 °C y 3) 10 min. en isoterma. Se realiza un solo pinchazo. Fracción molar del isómero (en adelante: f.m.) = Área del isómero / Suma de las áreas de todos los isómeros ó = Porcentaje del isómero / Suma de los porcentajes de todos los isómeros (León Camacho et al, 1999 b).

Los resultados del estudio estadístico y del análisis de la varianza realizado para este tipo de determinaciones puede verse en (León Camacho et al, 1999 b), pero en todos los casos y cuando se realiza una sola metilación y un solo pinchazo el error típico

Tabla I
Ensayos de desodorización realizados con los distintos aceites.

| N ₂ m ³ /Tm h | 240 °C | 248 °C | 250 °C | 256 °C | 260 °C | 265 °C |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------|--|-----------------------------|---------------------------|-------------|
| 0'8 | 100 kg G-1 | 125 kg G-2 | | 150 kg G-3 | | 175 kg G-4 |
| 1 | 125 kg S-1 | | 175 kg S-2 | | 150 kg S-3 | |
| 1'4 | 125 kg G-5 | 150 kg G-6 | | 175 kg G-7 | | 100 kg G-8 |
| 1'5 | 125 kg O-1 175 kg O-3 | | | | 125 kg O-2 175 kg O-4 | |
| 2 | 150 kg G-9 175 kg S-4 | 175 kg G-10 | 150 kg O-5 150 kg O-6 150 kg O-7 150 kg S-5 | 100 kg G-11 100 kg G-17* | 100 kg S-6 | 125 kg G-12 |
| 2'5 | 125 kg O-8 175 kg O-10 | | | | 125 kg O-9 175 kg O-11 | |
| 3 | 175 kg G-13 150 kg S-7 | 100 kg G-14 | 100 kg S-8 | 125 kg G-15 | 150 kg G-16 125 kg S-9 | |
| 4 | 100 kg S-10 | | | | 175 kg S-11 | |

G, O y S = Ensayos realizados con aceite de girasol, oliva y de soja respectivamente.

(*) La experiencia G-17 duró 10 h y se tomaron muestras cada hora a partir de la hora 0".

Nota : m³/Tm h = metros cúbicos de gas portador por tonelada de aceite y hora de trabajo.

en la determinación de la f.m. del ácido elaídico es menor de $1'8 \cdot 10^{-3}$, en la de la f.m. del ácido oleico es de $1'8 \cdot 10^{-3}$ y en la f.m. del 18:1(w7c) es de $3'6 \cdot 10^{-4}$ (León Camacho et al, 1999 b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación cromatográfica de la f.m. correspondiente al ácido elaídico 18:1(9t) en las condiciones experimentales expuestas, presenta problemas debido a la baja resolución cromatográfica, sobre todo cuando las columnas pierden platos teóricos por el uso. Ésto implica una mayor varianza en la determinación de estas fracciones molares (f.m.) y por consiguiente mayores errores en las determinaciones realizadas que en los casos de los ácidos linoléico y linolénico (León Camacho et al, 1999 b).

Para poder estudiar, desde el punto de vista cinético, la formación de ácido elaídico (expresada como f.m.) durante la refinación física, el volumen total del aceite desodorizado y la cantidad total de los isómeros de un ácido graso no deben variar durante la desodorización. Éstas premisas puede considerarse que se cumplen cuando la acidez de los aceites a desodorizar son del orden de los valores tradicionalmente válidos para las empresas (inferiores al 2 % expresado como ácido oléico). La disminución total del volumen del aceite estaría como máximo en un 2 %, que se puede considerar nula a efectos de este estudio. Y la pérdida de moles en la suma de los isómeros correspondientes a los 18:1, siempre será inferior al máximo posible de pérdidas de ácidos grasos que nunca supera el 2 % que corresponde a

todos los ácidos grasos libres presentes en el aceite. Para aceites de superior acidez, la reducción de volumen o las pérdidas en la cantidad total de ácidos grasos presentes durante la operación ya no podría ser consideradas nulas y los resultados no serían aplicables. Las empresas, de forma general, consideran que es necesario aplicar la refinación química en aceites con acideces muy altas. La discusión teórica que permite las afirmaciones anteriores puede consultarse en el trabajo citado anteriormente (León Camacho et al, 2001).

La muestra representativa del tiempo "cero" (cuando el aceite en el interior del desodorizador alcanza la temperatura de trabajo) no se corresponde con la del aceite decolorado. Se precisa un tiempo, más o menos largo, para que la masa de aceite alcance su temperatura de trabajo y durante este tiempo se producen algunas isomerizaciones. Dado el diseño del equipo experimental, en el instante de tomar la muestra a "tiempo cero", ésta puede no ser totalmente representativa del aceite existente en el interior del desodorizador; el termopar que mide la temperatura tiene una posición concreta y las variaciones de viscosidad que están sufriendo los aceites hace que su composición pueda no ser totalmente homogénea en el interior del desodorizador, a pesar de la agitación que le produce el paso del nitrógeno como gas de arrastre. Por estos hechos experimentales, no se considera la muestra inicial apta para los cálculos cinéticos; la homogeneidad en el seno del reactor a "tiempo cero", es muy discutible.

En la Tabla II se recoge el análisis estadístico de los resultados de formación del ácido elaídico correspondientes a los ensayos realizados con el acei-

Tabla II

Influencia de las distintas variables independientes de la desodorización sobre la f.m. de los isómeros del 18:1 obtenidos en las diferentes desodorizaciones del aceite de girasol y aplicación de la ley de Snedecor a los mismos

| | Tiempo | Flujo de N. F Signif. | Temperatura F Signif. | Altura de capa F Signif. |
|------------|--------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 18:1(9t) | 0.0 h | 0.51 | 2.82 99 % | 2.77 |
| | 1.5 h | 0.05 | 11.70 99 % | 1.61 |
| | 3.0 h | 0.86 | 23.01 99 % | 0.81 |
| | 4.0 h | 0.59 | 51.11 99 % | 0.47 |
| | 5.0 h | 0.19 | 1227.78 99 % | 1.82 |
| 18:1(9c) | 0.0h | 3.07 | 2.29 | 4,72 90 % |
| | 1.5h | 0.43 | 3.30 90 % | 0,70 |
| | 3.0h | 0.43 | 8.25 97,5% | 0,30 |
| | 4.0h | 2.95 | 43.79 99 % | 3,79 90 % |
| | 5.0h | 0.25 | 272.74 99 % | 0,97 |
| 18:1 (w7c) | 0,0h | 2.21 | 2.24 | 1.71 |
| | 1,5h | 0.70 | 0.25 | 0.43 |
| | 3,0h | 0.27 | 4.27 90,0% | 0.27 |
| | 4,0h | 1.46 | 1.68 | 2.84 |
| | 5,0h | 0.36 | 4.81 95,0% | 0.87 |

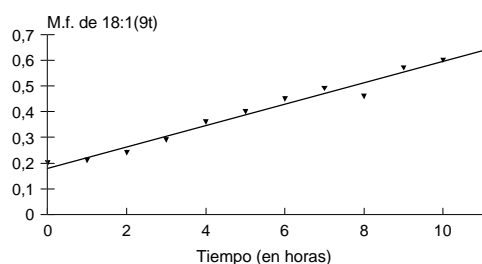


Figura 1
Representa la f.m. del ácido elaídico formado en función del tiempo de operación. Ensayo, G-17, realizado con aceite de girasol.

te de girasol. De dichos resultados se concluye que sólo la temperatura de desodorización tiene una significación muy importante en todos los tiempos de duración de los ensayos. El tiempo y la temperatura son las variables independientes de la refinación física que influyen de forma directa sobre la elaidización del ácido oléico. Las otras dos variables independientes influyen a través del tiempo que ha de estar el aceite en el desodorizador para que su refinación física sea la adecuada según la función objetivo de la Empresa: Obtener un buen aceite desodorizado a precios competitivos. Las variables flujo de gas de arrastre (nitrógeno) y altura de capa de aceite, no tiene una significación en la formación del ácido elaídico. Resultados análogos se obtienen con los otros dos aceites.

Para determinar el orden de la reacción se ha utilizado tanto el método diferencial así como el de las concentraciones parciales iniciales utilizando en todos los casos el ensayo realizado con aceite de girasol G-17 (Graciani Constante et al, 1994), (Ruiz Méndez et al, 1996), (Rodríguez et al, 1975). En la

Gráfica 1 (método diferencial) se representa la f.m. del ácido elaídico en función del tiempo de operación, puede observarse que, si no se considera el tiempo cero y como duración máxima para una desodorización seis horas, la cinética de formación es de orden "0", o puede ser asimilada a dicho orden "0", en un intervalo de tiempo suficiente para que tengan lugar las diferentes desodorizaciones y/o refinaciones físicas industriales de las grasas comestibles. Los resultados de utilizar el método de las concentraciones iniciales parciales están expuestos en la Tabla III y confirman que la cinética de reacción es de orden "0", o se puede considerar de orden "0", en los intervalos de tiempos propuesto.

En la Tabla IV se incluyen los valores de las "Constantes de velocidad" calculadas al igual que en el caso de los isómeros del 18:2 (9c,12c) (León Camacho et al, 2001) y del 18:3(9c,12c,15c) (León Camacho et al, 2002).

En la Tabla V se recogen los valores de las "Energías de activación" y de los "Factores de frecuencia" para la formación del ácido elaídico, calculados siguiendo los mismos criterios que en los trabajos anteriores ya citados (León Camacho et al, 2001) y (León Camacho et al, 2002).

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la cinética de elaidización del ácido oléico es muy similar para los aceites de oliva y girasol estudiados.

La velocidad de formación del ácido elaídico es pequeña, según se deduce de los valores presentados en la Tabla IV (k entre 10^{-3} y 10^{-4} f.m. ácido cis-trans h^{-1}), comparada con los valores descritos para la formación de los diferentes isómeros trans de los ácidos linoléico (k entre 3 y 10 f.m. ácido cis-trans h^{-1} ; León Camacho et al, 2001) y linolénico (k entre $2 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ f.m. ácido cis-trans h^{-1} ; León Camacho et al, 2002).

Tabla III

Orden de la reacción, método de las concentraciones iniciales parciales constantes $\ln(f.m.) = (\text{Orden de la reacción}) * \ln(\text{velocidad inicial}) + C$. F.m. = Fracción molar del ácido elaídico.

| Tiempo (hora de comienzo) | $\ln(f.m. \text{ a la hora de comienzo})$ | $\ln(\text{velocidad inicial a la hora de comienzo})$ | Orden de la reacción (hasta 7 horas) | Correlación |
|---------------------------|---|---|--------------------------------------|-------------|
| 1 | -1.58 | -7.77 | -0.17 | 0.94 |
| 2 | -1.41 | -7.78 | | |
| 3 | -1.22 | -7.82 | | |
| 4 | -1.03 | -7.88 | | |
| 5 | -0.92 | -7.89 | | |
| 6 | -0.81 | -7.87 | | |

Nota: Ln = logaritmo neperiano. C = Constante.

Tabla IV
Valores obtenidos para las constantes de velocidad

| Temperatura | "k"(f.m. ácido cis-trans, h ⁻¹) | | | Correlación | Significación |
|-------------|---|-----------------------|-----------------------|-------------|---------------|
| | Oliva | Girasol | Soja | | |
| 240 °C | 1.52 10 ⁻⁴ | | | 0.9191 | >99.9 % |
| 240 °C | | 2.57 10 ⁻⁴ | | 0.9373 | >99.0 % |
| 240 °C | | | 2.49 10 ⁻⁴ | 0.9482 | >99.9 % |
| 248 °C | | 3.32 10 ⁻⁴ | | 0.8622 | >99.9 % |
| 250 °C | 2.24 10 ⁻⁴ | | | 0.845 | >99 % |
| 250 °C | | | 2.27 10 ⁻⁴ | 0.9727 | >99.9 % |
| 256 °C | | 6.20 10 ⁻⁴ | | 0.9613 | >99.9 % |
| 260 °C | 4.39 10 ⁻⁴ | | | 0.9535 | >99.9 % |
| 260 °C | | | 4.27 10 ⁻⁴ | 0.9789 | >99.9 % |
| 265 °C | | 1.01 10 ⁻³ | | 0,9942 | >99.9 % |

Tabla V

| Aceite | Energía de activación E [‡] (Kcal mol ⁻¹) | Factor de frecuencia A (f.m. h ⁻¹) |
|---------|---|---|
| Girasol | 16.5 | 15000 |
| Oliva | 14.8 | 13000 |
| Soja | 9.1 | 13 |
| Único | 14.1 | 12000 |

(*) Se ha realizado un ajuste único con todos los valores de un mismo aceite a partir de la muestra tomada a las 1.5 horas.

Valores estimados según el siguiente ajuste por mínimos cuadrados a $\ln(\text{F.m. del ácido}) = -E^{\ddagger}/(R^*T) + B^*\ln(t, \text{ en horas}) + \ln(A)$ y se han realizado ajuste para cada desmuestra, supuestas todas las rectas paralelas, y posteriormente se ha realizado un ajuste para el término independiente en función del tiempo. Valores estimados según el siguiente ajuste por mínimos cuadrados a $\ln(\text{f.m.}) = E^{\ddagger}/R^*T + a$, y $a = B^*\ln(t) + \ln A$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a D. Francisco Rodríguez Berbel y Dña. Esperanza Oliveras por la labor realizada, A "Aceites Toledo", "Acepresa", "Bush Ibérica S.A." y "Carburos Metálicos S.A." por los aceites, tecnología y soporte financiero suministrado y a la CICYT por la financiación de los proyectos (ALI 91-720), (PTR 93 61) y (ALI 94 716).

BIBLIOGRAFÍA

Ackman, R.G. and Hooper, S.N. (1974). Linolenic acid artifacts from the deodorization of oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **51**, 42-49.

Devinat G., Scamaroni L. et Naudet M. (1980). Isomérisation de l'acide linoléique durant la désodorisation des huiles de colza et de soja. *Corps Gras*, **27**, 283-287.

Graciani Constante, E.; Rodríguez Berbel, F.C.; Paredes Torronteras, A. and Huesa Lope, J. (1991). Deacidification by distillation using nitrogen as stripper. Possible application to the refining of edible fats. *Grasas y Aceites*, **42**, 286-292.

Graciani Constante, E.; Rodríguez Berbel, F.C. and Ruiz Méndez, M.V. (1994). Physical refining of edible oils using nitrogen as stripping gas. *Grasas y Aceites*, **45**, 132-146.

Jawad, I.M., Kochhar, S.P. and Hudson, B.J.F. (1983 a). Quality characteristics of physically refined soyabean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. *J. Fd. Technol.* **18**, 353-360.

- Jawad, I.M., Kochhar, S.P. and Hudson, B.J.F. (1983 b). The physical refining of edible oils 1. Effects on component fatty acids and on triglycedides". *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **17**, 289-293.
- León Camacho, M.; Ruiz-Méndez, M^a. V. y Graciani Constante, E. (1999a). Changes in olive oil components during deodorization and/or physical refining at the pilot plant scale using nitrogen as stripping gas. *Fett/Lipid*, **101**, 38-42.
- León-Camacho, M.; Ruiz-Méndez, M^a. V. y Graciani-Constante, E. (1999b). Isomerization of fatty acids during deodorization and/or physical refining - stripping with nitrogen. *Fett/Lipid*, **101**, 290-294.
- León Camacho, M.; Ruiz-Méndez, M^a. V.; Graciani Constante, M^a.M. y Graciani Constante, E. (2001). Kinetics of the cis-trans isomerization of linoleic acid in the deodorization and/or physical refining of edible fats. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103**, 85-92.
- León Camacho, M.; Ruiz-Méndez, M^a. V. y Graciani Constante, E.(2002). "Kinetics of the cis-trans isomerization of linolenic acid in the deodorization and/or physical refining of edible fats." Enviado para su publicación.
- Maza, A.; Ormsbee, R.A. and Strecker, L.R. (1992). Effects of deodorization and steam-refining parameters on finished oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 1003-1008.
- O'Keefe, S. F.; Wiley, V.A. and Wright, D. (1993). Effect of temperature on linolenic acid loss and 18:3 (9-cis, 12-cis, 15-trans formation in soyabean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 915-917.
- Pérez-Camino, M.C.; Ruiz-Méndez, M.V., Márquez-Ruiz, G.; and Dobarganes, M.C. (1993). Aceites de oliva vírgenes y refinados: Diferencias en componentes menores glicéricos. *Grasas y Aceites*, **44**, 91-95.
- Reglamento de la Comisión CEE n^o 1 1429/92 de 26 de mayo de 1992. Por el que se modifica el reglamento CEE n1 2568/91. *D.O.C.E. L 150*, 2 junio 1992, 17-20.
- Rodríguez Velasco, J., Sánchez Burgos, F. y Domínguez Pérez, M. (1975). Lecciones de cinética química. Ed. Publicaciones de la Univ. De Sevilla, Sevilla, España.
- Rossell, J.B.; Kochhar, S.P. and Jaward, I.M. (1982). Chemical changes in soy oil during high temperature processing. Proceeding. 2^o Simposium internacional de la Asociación Americana de la Soja.
- Ruiz Méndez, M^a.V.; Garrido Fernández, A.; Rodríguez Berbel, F.C. and Graciani Constante, E. (1996). Relationships among the variables involved in the physical refining of olive oil using nitrogen as stripping gas. *Fett/Lipid*, **98**, 121-125.
- Ruiz-Méndez, M.V., Márquez-Ruiz, G.; and Dobarganes, M.C. (1997). Relationships between quality of crude and refined edible oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. *Food Chemistry*, **60**, 549-554.
- Wolff,-R.L. (1993). Heat-induced geometrical isomerization of alpha-linolenic acid: effect of temperature and heating time on the appearance of individual isomers. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **70**, 425-430.
- Wolff,-R.L.; Sebedio,-J.L. (1994). Characterization of gamma-linolenic acid geometrical isomers in borage oil subjected to heat treatments (deodorization). *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **71**, 117-126.
- Wolff,-R.L.; Nour,-M.; Bayard,-C.C. (1996). Participation of the cis-12 ethylenic bond to cis-trans isomerization of the cis-9 and cis-15 ethylenic bonds in heated alpha-linolenic acid. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **73**, 327-332.

Recibido: Abril 2002
Aceptado: Noviembre 2002