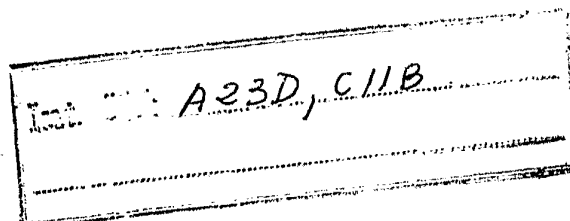


429490



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UNILEVER N.V.

Domicilio: Burg s'Jacobplein 1, ROTTERDAM, Holanda

Enunciado: PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN
ACEITE GLICERIDO COMESTIBLE

Prioridad: De la solicitud de patente británica
Nº 40150/73 del 24 de Agosto 1974

TR

El invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aceites glicericidos comestibles. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aceites glicericidos comestibles con el objeto de mejorar sus propiedades de almacenado, que consiste en tratar los aceites glicericidos comestibles con adsorbentes particulares y una tierra blanqueadora en una secuencia determinada.

Es bien conocido que los aceites glicericidos comestibles tienden a desarrollar sabores desagradables durante su almacenado, haciendo que sean cada vez menos aceptables para aplicaciones alimenticias. Para reducir la formación de los sabores desagradables y para mejorar de manera general las propiedades de almacenado del aceite glicericido comestible, una práctica corriente hasta la fecha consistía en someter el aceite glicericido comestible a un tratamiento de refinado. Sin embargo, incluso dichos aceites comestibles pueden seguir presentando una tendencia a producir sabores desagradables, particularmente en condiciones de almacenado prolongado.

En esta técnica se conocen varios tratamientos de refinado y el método más corriente consiste en desenlodar, neutralizar, blanquear con tierra y desodorizar con vapor el aceite. Sin embargo, particularmente con aceites glicericidos que presentan ya un sabor fuerte inaceptable propio, dichos procedimientos no conducen siempre a la obtención de un aceite glicericido comestible dotado de propiedades de almacenado satisfactorias. Se ha comprobado ahora que sometiendo un aceite glicericido comestible a un tratamiento, en primer lugar, con un adsorbente adecuado, y a continuación a un tratamiento realizado con una tierra blanqueadora, se consiguen mejoras notables en las propiedades de almacenamiento del aceite glicericido co-

mestible.

Se ha propuesto ya en la técnica tratar aceites gliceridos comestibles con un adsorbente. Por ejemplo, la solicitud de patente británica, núm. 865.807 describe un procedimiento para el tratamiento de aceites comestibles con alumina activa da, estando el aceite, durante este tratamiento, en solución en un solvente no polar. El aceite, preferentemente en estado no blanqueado, se hace pasar a través de una columna que contiene la alumina, y a continuación se desodoriza con vapor. Otro método se pregoniza en la solicitud de patente francesa, número 990.704, y de acuerdo con este método, el aceite, disuelto en un solvente, se hace pasar a través de una columna que contiene un gel de sílice. El aceite puede ser un aceite crudo o un aceite que ha sido sometido a un tratamiento blanqueador.

Se ha comprobado ahora, que una mejora notable e inesperada se obtiene en la estabilidad de almacenado de los aceites gliceridos comestibles, tratados en solución en una columna que contiene un adsorbente tal como gel de sílice o alumina, si el aceite glicerido comestible se blanquea a continuación con una tierra blanqueadora. Aunque la técnica anterior enseña que el aceite se trata con el adsorbente en lugar de tratarlo para blanquearlo con una tierra blanqueadora, o se blanquea antes de dicho tratamiento con el adsorbente, se ha comprobado ahora que una fase de blanqueado ulterior permite obtener ventajas inesperadas que no pueden obtenerse si se realizan los dos tratamientos en el orden inverso, es decir en primer lugar el blanqueador y a continuación el tratamiento del aceite con un adsorbente.

Por consiguiente, el invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de aceite glicerido comestible con

el fin de mejorar sus propiedades de almacenado, en el cual el aceite glicerido comestible en solución en un solvente no polar, se pone en contacto con un adsorbente en una columna que contiene el adsorbente, y se caracteriza en que el aceite después de dicho tratamiento con el adsorbente, es tratado con una tierra blanqueadora.

Los aceites gliceridos comestibles que pueden ser tratados de acuerdo con el invento son todos los aceites gliceridos comestibles bien conocidos en la industria de los aceites y de las grasas. A título de ejemplo de estos aceites pueden indicarse los aceites de coco, de palma, de ricino, de pescado, de soja, de linaza, de colza, de girasol, de cártamo, de semillas de algodón, de simiente de uva, etc.

Las ventajas del invento se obtienen particularmente con aceite de palma, aceite de soja y aceite de simiente de uva. Los aceites gliceridos comestibles pueden ser tratados en forma cruda, es decir bajo la forma de una solución en un solvente no polar, por ejemplo bajo la forma de una mezcla de hexano y de aceite de soja, o pueden haber sido sometidos ya a algún tratamiento de pre-refinado. Es ventajoso que dos aceites gliceridos comestibles hayan sido sometidos ya a una fase de pre-refinado con un álcali, durante la cual se neutralizan los ácidos grasos libres.

Es esencial que el aceite glicerido comestible se encuentre en solución en un solvente no polar cuando se trata con el adsorbente. Los solventes no polares adecuados son fracciones de petróleo, pentano, hexano, ciclohexano, heptano y parecidos incluyendo mezclas de varios solventes no polares. Una fracción de petróleo particularmente adecuada es la que tiene un punto de ebullición en la gama de 63 - 71°C. La cantidad de

solvente puede variar de 10 a 95% en peso de la solución, y generalmente varía entre 50 y 80% en peso de la solución.

Como se ha indicado más arriba, el aceite glicerido comestible, en solución en un solvente no polar, se pone en contacto con un adsorbente. Aunque este contacto pueda ser
5 obtenido mediante una simple agitación o un proceso de percolación, ya que un tiempo de contacto suficiente es el factor principal, de manera ventajosa y por tanto preferida, el contacto se realiza en una columna que contiene el adsorbente,
10 que puede ser por ejemplo el que se describe en la solicitud de patente de Gran Bretaña, núm. 865.807 y en la solicitud de patente francesa núm. 990.704.

La temperatura a la cual puede realizarse el contacto es ampliamente variable. Para la mayoría de las aplicaciones prácticas, la temperatura estará incluida entre 0 y 60°C,
15 y preferentemente entre 10 y 40°C.

La cantidad de adsorbente que ha de ser utilizada depende de un cierto número de factores tales como el tamaño de los poros del adsorbente, el tipo de adsorbente, el espesor de la capa en la columna, la producción de la columna, etc.
20 En general, la relación entre el aceite y el adsorbente varía entre 0,3 : 1 y 20 : 1, aproximadamente. El adsorbente que ha de ser utilizado en el invento, está constituido por óxidos metálicos y óxidos de metaloides, en particular alumina y sílice. De manera particular, las sílices bajo la forma de gel
25 de sílice son particularmente adecuadas en el invento. Las mezclas de sílices y aluminas pueden también ser utilizadas, así como mezclas de sílices y aluminas con otros adsorbentes, siempre y cuando la cantidad de sílice o de alumina sea predominante.
30

La silice o la alumina no deben ser demasiado finas ni demasiado gruesas. En general se utilizan silices o aluminas que tienen un tamaño de poro medio superior a 30 Å, y preferentemente entre 50 y 2.000 Å. Unos ejemplos adecuados de las aluminas y silices que pueden utilizarse con el invento son aluminas tales como gibbsita o bayerita, y silices tales como geles de silice conocidos bajo las marcas comerciales Sorbsil (Joseph Crosfield and Sons, Warrington, Reino Unido) y Kieselgel M (Fa. Herrmann, Cologne, Alemania).

Otros ejemplos de aluminas o silices adecuadas son el Aluminiumoxid 504C (Fluka AG, Buchs, Suiza), Kieselgel N^o 7734 (E. Merck, Darmstadt, Alemania) y Silica Gel tipo 62 (Grace GmbH., Bad Homburg, v.d.H, Alemania).

Después de poner en contacto el aceite glicerido comestible con el adsorbente, se somete a un tratamiento con una tierra de blanqueamiento. Este tratamiento se realiza en las condiciones de un tratamiento blanqueador con una tierra de blanqueamiento. Estas condiciones son: temperatura generalmente incluida entre 50 y 120°C, presión generalmente incluida entre 1 y 760 mm de Hg, proporción de tierra blanqueadora generalmente incluida entre 0,05 y 5%.

Varios tipos usuales de tierras de blanqueamiento pueden ser utilizados, principalmente tierras de batanero activadas. Ejemplos adecuados de las mismas son los productos comerciales como Tonsil ACCFF, Tonsil 60 C (Fa. Südchemie, Munich, Alemania), y además Fulmont C300 (Laporte Industries Ltd., Redhill, Reino Unido).

Se ha comprobado que en el proceso del invento se necesita una menor cantidad de tierra de blanqueamiento que en los procedimientos blanqueadores convencionales. Preferentemente, la

cantidad de tierra de blanqueamiento está incluida entre 0,05 y 0,5%. El tratamiento con tierra de blanqueamiento puede realizarse directamente después de que el aceite haya sido puesto en contacto con el adsorbente o puede realizarse después de que el aceite haya sido sometido a otros tratamientos de refinado tales como el desenlodado, la neutralización, etc. Este último tratamiento se hace cuando se pone el aceite crudo en contacto con el adsorbente. Al respecto, se ha comprobado que si se utiliza gel de sílice como material adsorbente, la fase de pre-neutralización es superflua ya que el gel de sílice adsorbe prácticamente todos los ácidos grasos libres presentes en el aceite crudo.

Además, el gel de sílice presenta la ventaja suplementaria respecto a la alumina, por ejemplo, de que adsorbe difícilmente los tocoferoles que son útiles como antioxidantes y las vitaminas contenidas en los aceites glicéridos comestibles.

Es esencial que el tratamiento con tierra de blanqueamiento se realice cuando el solvente ha sido separado del aceite, por ejemplo, por destilación. Cuando se lleva a la práctica el procedimiento según el invento, se obtienen aceites glicéridos comestibles límpidos con propiedades de almacenamiento mejoradas, particularmente por lo que se refiere a una fuerte reducción de la tendencia a formar sabores desagradables después de un prolongado periodo de almacenamiento. En comparación con los tratamientos de refinado convencionales, la composición del ácido graso del aceite glicérido, permanece prácticamente inalterada y en particular la cantidad de ácidos grasos esenciales no sufre cambio.

Después de la fase de blanqueamiento, el aceite puede someterse además a todos los tratamientos usuales para obtener

aceites comestibles, adecuados para las aplicaciones particulares previstas. Se ha comprobado que un tratamiento desodorante ulterior, por ejemplo con vapor, puede mejorar todavía más el color y las propiedades de almacenamiento del aceite.

5 Por tanto, un modo de realización preferido del invento consiste en un procedimiento en tres fases que incluye un tratamiento con el adsorbente, un tratamiento con la tierra de blanqueamiento y una desodorización con vapor.

En lo que sigue, el invento se ilustrará más concretamente por medio de ejemplos.

EJEMPLO I

Se utilizaron cuatro muestras de aceite de soja. Las muestras I -III habían sido sometidas a una neutralización con un álcali y se utilizaron bajo la forma de una solución al 25% en hexano; la muestra IV estaba constituida por un aceite crudo bajo la forma de una mezcla de aceite y hexano (30% de aceite en 70% de hexano). Estas soluciones se pusieron en contacto con Kieselgel M (procedente de Fa. Herrmann, Colonia, Alemania), que presentaba un tamaño medio de poros de 50 - 200 Å, en una columna. La columna tenía un diámetro de 12 cm., una altura de 100 cm y un volumen de 11,3 litros.

Se preparó una mezcla de gel de sílice en hexano y se dejó descansar durante una hora. A continuación, se llenó la columna con hexano y se introdujo la lechada de gel de sílice en la columna. Después de cerrar la parte superior de la columna, se bombeó el aceite en solución en la columna, por la parte inferior. La solución de aceite se mantuvo a una temperatura de 20°C y de 50°C respectivamente, antes de ser introducida en la columna por medio de un intercambiador térmico. La camisa de la columna se mantuvo a las mismas tempera-

turas. El tiempo de permanencia fue de 0,25 hora, y el caudal de 20 litros por hora.

En cada columna de tratamiento, se recogieron varias fracciones que se caracterizaron por lo que sigue:

	relación de aceite/gel de sílice (en Kg/Kg)
5	
Muestra I	1,2 - 1,6
Muestra II	1,3 - 1,6
Muestra III	0,54 - 1,2
Muestra IV	0,47 - 2,1

10 En todas estas fracciones no pudo ser determinada la presencia de epoxitriglicéridos. La adsorción completa de los epoxitriglicéridos por el gel de sílice es una indicación del funcionamiento adecuado del tratamiento en la columna. Después de la evaporación del hexano, se blanquearon los aceites con 2% de tierra blanqueadora (Tonsil ACCFF procedente de 15 Fa. Südchemie, Munich, Alemania) durante 20 minutos a 105°C/1 mm Hg. A continuación, se desodorizaron los aceites durante 5 horas a 180°C/1 mm Hg con 60% de agua. En el caso de aceite crudo (muestra IV), el tratamiento en columna fue seguido por un procedimiento de deslodado antes del blanqueo con 20 tierra. El resultado de estos experimentos fue el siguiente: Aspectos: Todos los aceites estaban exentos de color después del tratamiento.

Propiedades de almacenado: Muestras de 50 gramos de los aceites 25 tratados se almacenaron en la oscuridad en botellas de 100 ml con un espacio conteniendo aire en la parte superior.

El sabor de los aceites se determinó a intervalos 30 regulares durante un periodo de 14 semanas por una comisión de

comprobación que consistía en 12 - 15 personas familiarizadas con el sabor del aceite de soja. Se hizo una comparación entre los aceites tratados de acuerdo con el invento, los aceites que habían sido refinados de manera convencional y los aceites que habían sido tratados con gel de sílice, pero sin blanqueamiento posterior. Los resultados se representan en las figuras 1 - 4. Estos resultados muestran claramente una mejora notable de los aceites tratados de acuerdo con el invento.

EJEMPLO II

Se usó una muestra de aceite de simiente de uva. El aceite había sido sometido a un tratamiento de deslodado con agua, a una neutralización por álcali y una ebullición en silicato sódico. Después de filtrado, se disolvieron 560 gramos de aceite en 1.120 ml de hexano. Se puso en contacto esta solución con Kieselgel M (procedente de Fa. Herrmann, Colonia, Alemania) que presentaba un tamaño medio de poros de 50 - 200 Å, en una columna. La columna tenía un diámetro de 6 cm, una altura de 50 cm y un volumen de 1,4 litros.

Se preparó una lechada con 140 gramos de gel de sílice en hexano y se dejó descansar durante 1 hora. La columna se llenó hasta la mitad con hexano y se colocó la lechada de gel de sílice en la columna. Después de que el nivel del hexano había bajado hasta el nivel del gel de sílice, se introdujo en la columna la solución de aceite de simiente de uva. Esta solución atravesó el gel de sílice en 4 horas. El proceso se mantuvo a una temperatura de 20°C. El rendimiento del aceite tratado con gel de sílice aumentó hasta 93% mediante lavado del gel de sílice con hexano fresco. Después de evaporación del solvente, se blanqueó a continuación el aceite con 2% de

tierra de blanqueamiento (Tonsil ACCFF procedente de Fa. Süd-
chemie, Munich, Alemania) durante 20 minutos a 105°C/1 mm Hg.
A continuación, se eliminó el olor del aceite durante 5 horas
a 210°C/1 mm Hg con 60% de agua.

5 Aspecto: el aceite estaba casi exento de color.

Color Lovibond en un receptáculo de 50,8 mm (2 pulgadas): Ama-
rillo 2.

Propiedades de almacenado: se almacenaron muestras de 50 gra-
mos de los aceites tratados en la oscuridad en botellas de 100
10 ml con un espacio de aire en la parte superior.

El sabor del aceite se determinó a intervalos regulares duran-
te un periodo de 14 semanas por medio de una comisión de veri-
ficación que consistía en 12 - 15 personas.

Se hizo una comparación entre el aceite tratado de
15 acuerdo con el invento y el aceite que había sido refinado con
vencionalmente, es decir sin tratamiento con gel de sílice. El
sabor del aceite fresco desodorizado, tratado de acuerdo con
el invento era excelente. La calidad de conservación del acei-
te de simiente de uva refinado con gel de sílice se mantuvo sa-
tisfactoriamente durante más de 8 semanas.
20

El aspecto del aceite de simiente de uva refinado de
manera convencional era de un verde intenso. El color Lovibond
en un receptáculo de 50,8 mm (2 pulgadas) era amarillo 40, ro-
jo 0,3, azul 9. El sabor de este aceite era dudoso ya después
25 de la desodorización. Estos resultados demuestran claramente
que se obtiene una mejora importante del aceite tratado de acue-
do con el invento.

EJEMPLO III

Se realizaron cuatro experimentos con aceite de soja,
30 haciendo variar el orden del tratamiento con el adsorbente y la

tierra de blanqueamiento.

El tratamiento con el adsorbente en la columna se realizó tanto en presencia como en ausencia de solvente, lo mismo que el tratamiento de blanqueamiento.

5 Las condiciones del tratamiento con adsorbente en la columna eran las siguientes:

adsorbente: silicagel como en el ejemplo I

temperatura: 22°C

relación entre aceite/silicagel: 100:25 partes en
10 peso. En el caso del tratamiento bajo la forma de una mezcla de aceite y hexano, se disolvieron 500 gramos de aceite en 1.166 gramos de hexano.

Las condiciones del tratamiento con tierra de blanqueamiento fueron:

15 tierra de blanqueamiento: Tonsil ACCFF, como en el ejemplo I

temperatura: 105°C

presión: 1 mm Hg

tiempo: 30 minutos

20 relación aceite/tierra de blanqueamiento: 100:2 partes en peso.

En el caso del tratamiento bajo la forma de una mezcla de aceite en hexano, se agitó esta mezcla en condiciones de reflujo durante 30 minutos a 65°C. La mezcla consistía en
25 1.166 gramos de hexano y 500 gramos de aceite.

El orden de los tratamientos fue el siguiente:

A: tratamiento con silicagel, bajo forma de mezcla de aceite con hexano, y a continuación blanqueamiento.

30 B: tratamiento con silicagel bajo la forma de mezcla de aceite con hexano, y a continuación blanqueamiento de la mezcla.

C: tratamiento de blanqueamiento, a continuación tratamiento con silicagel de la mezcla.

5 D: tratamiento de blanqueamiento de la mezcla de aceite con hexano y a continuación tratamiento de la mezcla con silicagel.

10 Los aceites así tratados se almacenaron y se determinó su sabor de la manera descrita en el ejemplo I. Un aceite con propiedades aceptables debe tener una cualificación inicial superior a 6, y después de un periodo de almacenado de 10 semanas debe tener una cualificación no sustancialmente inferior a 5.

15 En la figura 5, se representan los resultados de las cualificaciones. Se ve claramente en estos resultados que el procedimiento A permite obtener los mejores resultados, y que el procedimiento B es superior a los procedimientos C y D, los cuales no están de acuerdo con el invento.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

20 1. Procedimiento para el tratamiento de un aceite glicerido comestible con el objeto de mejorar su color y sus propiedades de almacenamiento, en el cual el aceite glicerido comestible, en solución en un solvente no polar, se pone en contacto con un óxido metálico o un óxido de metaloide adsorbente en una columna que contiene el adsorbente, caracterizado porque el aceite se trata a continuación con una tierra de blanqueamiento después de separar el solvente del aceite.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite se somete ulteriormente a un tratamiento

miento de desodorización.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el adsorbente tiene un tamaño medio de los poros superior a 30 Å, preferentemente incluido entre 50 y 2.000 Å.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque el adsorbente está constituido por alumina o silice.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el adsorbente es un gel de silice.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque el aceite se somete a refinación por un álcali antes de su tratamiento con el adsorbente.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el aceite es un aceite crudo no tratado.

8. Procedimiento sustancialmente conforme a lo que se describe aquí, con referencia a los ejemplos, en el cual un aceite glicerido comestible en solución en un solvente no polar se pone en contacto con un óxido de metal o de metaloide adsorbente en una columna que contiene el adsorbente y se trata a continuación con una tierra de blanqueamiento después de separar el solvente del aceite.

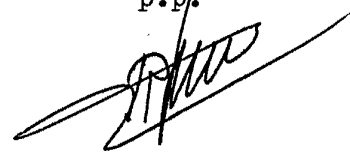
9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN ACEITE GLICERIDO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 23 de Agosto 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

30

FIG.1

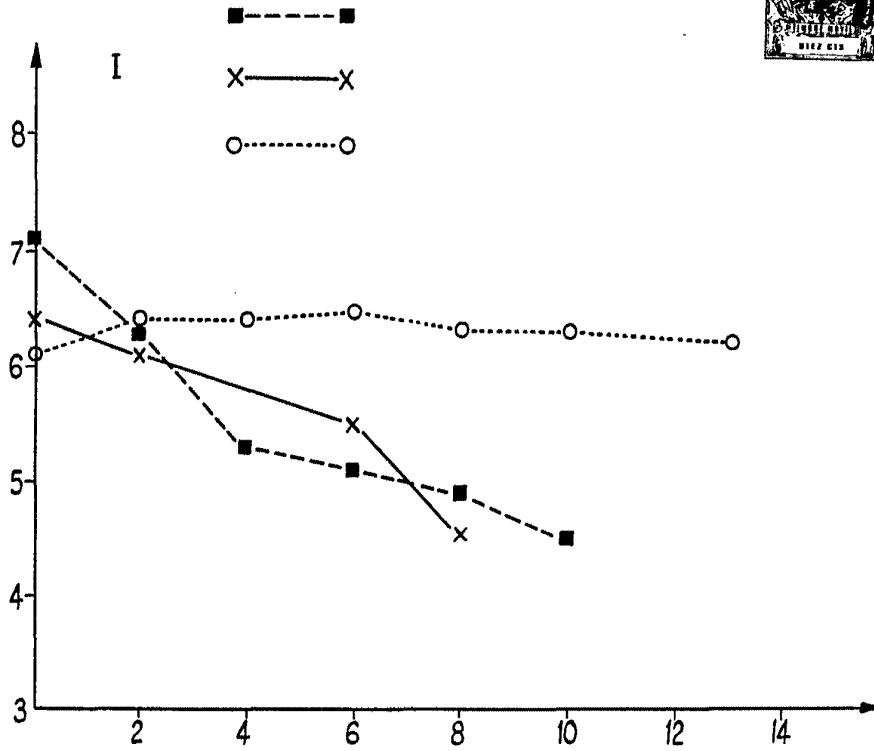
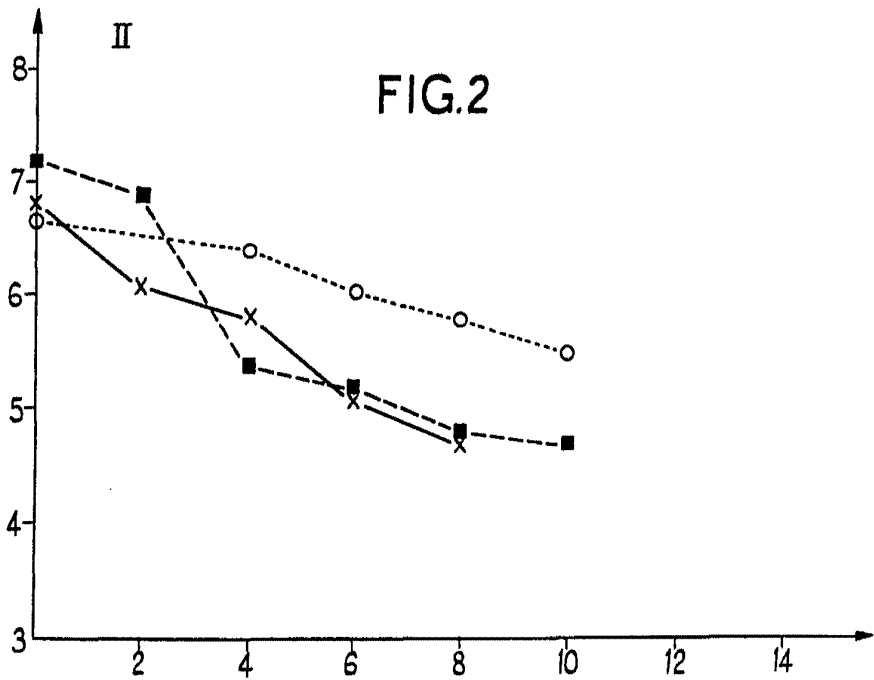


FIG.2



ESCALA VARIABLE
Madrid, 23 agosto 1.974
BERNARDO UNGRIA

P.
[Handwritten signature]



FIG.3

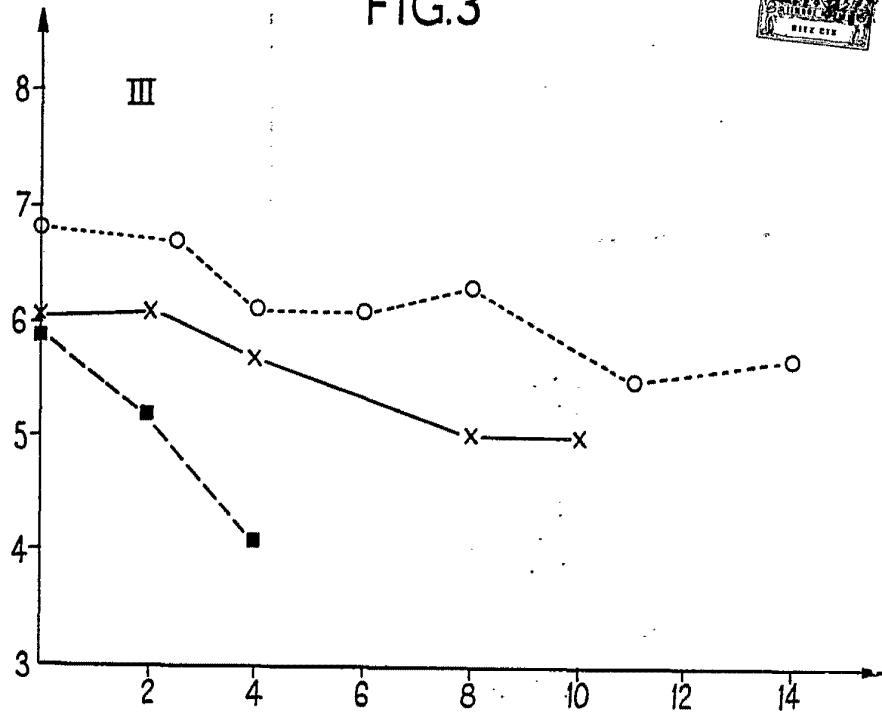
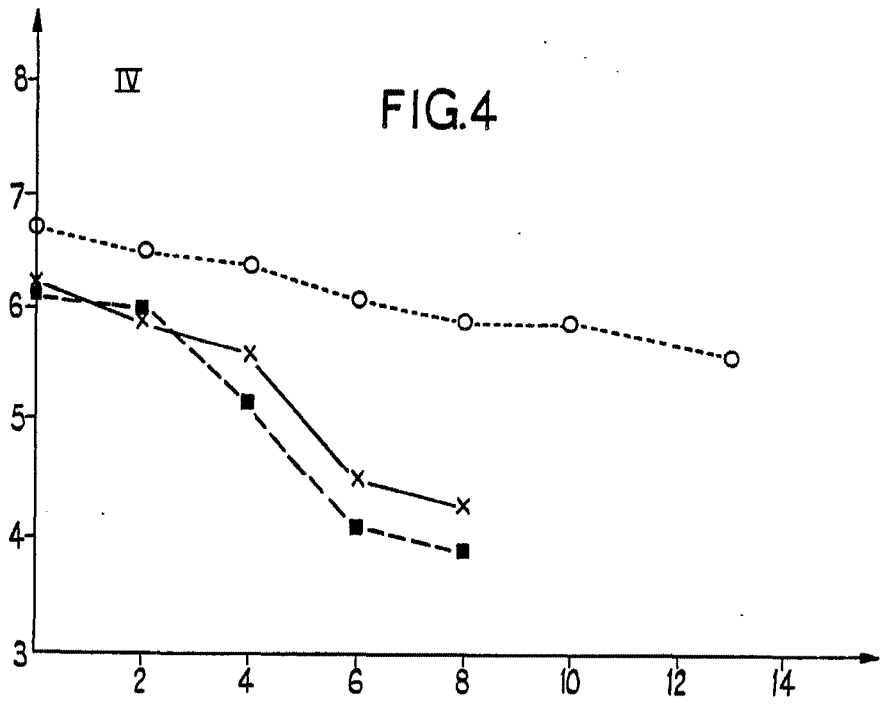


FIG.4



ESCALA VARIABLE
Madrid, 23 agosto 1.974
BERNARDO UNGRIA

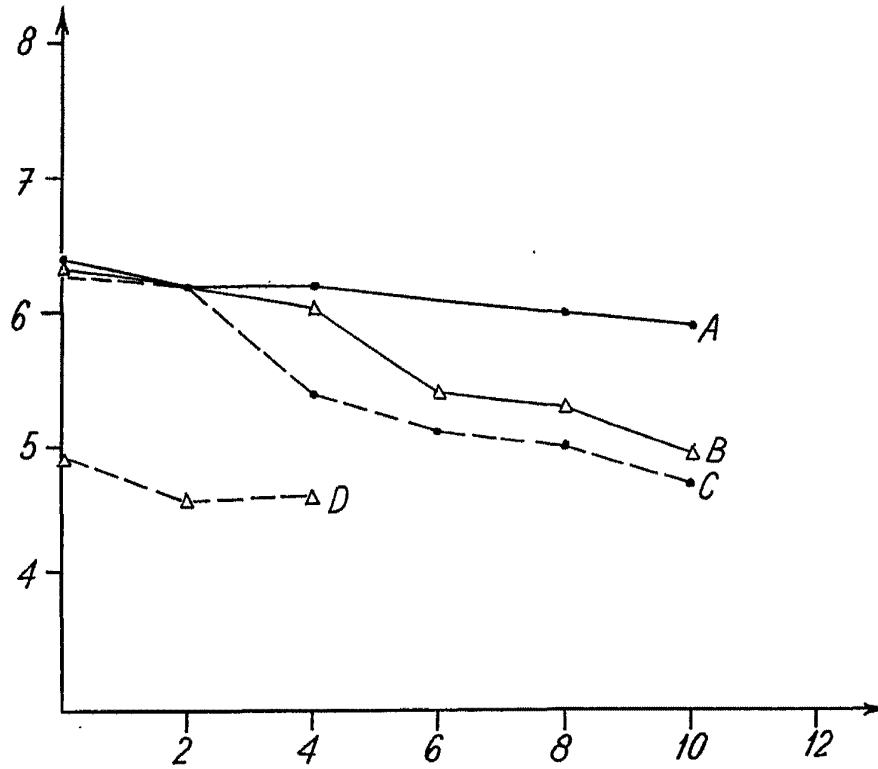


Fig.5.

ESCALA VARIABLE
Madrid, 23 agosto 1.974
BERNARDO UNGRIA
P.P.