



## OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 393 470

21) Número de solicitud: 201130850

(51) Int. Cl.:

**A23B 7/015** (2006.01) **A23L 3/30** (2006.01)

(12)

#### PATENTE DE INVENCIÓN

В1

(22) Fecha de presentación:

25.05.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

21.12.2012

Fecha de la concesión:

13.01.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

20.01.2014

(73) Titular/es:

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS (100.0%) Cra. de Valldemossa, km 7,5 07071 Palma de Mallorca (Illes Balears) ES

(72) Inventor/es:

FEMENIA MARROIG, Antoni; ADROVER OBRADOR, Simón; SIMAL FLORINDO, Susana y ROSSELLÓ MATAS, María Carmen

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

54 Título: PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA CRISTALIZACIÓN TOTAL O PARCIAL DEL ACEITE DE OLIVA DURANTE SU CONSERVACIÓN A BAJA TEMPERATURA.

(57) Resumen:

Procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite de oliva durante su conservación a baja temperatura.

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite de oliva durante su conservación a baja temperatura manteniendo a la vez las propiedades físico-químicas y sensoriales, que comprende la aplicación de ultrasonidos de potencia sobre dicho aceite de oliva. Así mismo, la presente invención también se refiere al aceite de oliva obtenido mediante este procedimiento.

#### **DESCRIPCIÓN**

## PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA CRISTALIZACIÓN TOTAL O PARCIAL DEL ACEITE DE OLIVA DURANTE SU CONSERVACIÓN A BAJA TEMPERATURA

#### 5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite de oliva mediante la utilización de ultrasonidos de potencia en forma de pulsos electrónicos, manteniendo a la vez las propiedades físico-químicas y sensoriales de dicho aceite durante su conservación a baja temperatura, por un período no inferior a los 16 meses. La presente invención también se refiere al aceite de oliva obtenido mediante este procedimiento.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

El aceite de oliva es un producto que presenta características organolépticas y químicofísicas sumamente complejas. Por tanto se debe tener un especial cuidado a la hora de manipularlo, almacenarlo y conservarlo, ya que si se utilizan condiciones deficientes el aceite puede experimentar cambios que pueden alterar sus propiedades (1).

20

Actualmente, la principal preocupación de los productores de aceite de oliva virgen extra es la de poder garantizar la estabilidad y la calidad del aceite, el mayor tiempo posible. En el caso particular del aceite de oliva, la oxidación es la principal causa de la pérdida de calidad, y la velocidad con la que este proceso tiene lugar es uno de los 25 factores más importantes que determinan la vida útil de este producto (2).

Para mantener la calidad de los componentes volátiles y no volátiles (fenoles y componentes minoritarios) responsables de las características organolépticas y propiedades nutritivas tan apreciables del aceite de oliva durante su almacenamiento, 30 es absolutamente esencial controlar todos y cada uno de los factores que afectan a la oxidación lipídica.

La elevada estabilidad oxidativa del aceite de oliva virgen extra respecto a otros aceites vegetales se debe principalmente a la composición de ácidos grasos, en 35 particular, a la elevada relación entre ácidos grasos mono- y poliinsaturados y a la

#### ES 2 393 470 B1

presencia de algunos componentes minoritarios que juegan un papel muy importante en la preservación de la oxidación (3).

A pesar de la alta estabilidad del aceite de oliva virgen extra, este también es susceptible a experimentar procesos oxidativos, como son la oxidación enzimática, que se produce normalmente durante el proceso de extracción y durante la fritura, la foto-oxidación, cuando el aceite se expone a la luz y el auto-oxidación que se produce, principalmente, cuando el aceite está en contacto con el oxígeno durante el procesamiento, envasado y almacenamiento (4, 5, 6).

10

La oxidación lipídica es consecuencia de la interacción entre el triacilglicerol de los ácidos grasos y el oxígeno molecular presente a la matriz del aceite. El principal producto de la reacción son los hidroperóxidos que se generan mediante un mecanismo que incluye la aparición de radicales libres. Esta reacción de oxidación presenta una 15 energía de activación elevada, esto hace que la reacción aumente su velocidad en presencia de precursores como pueden ser trazas de metal o por la acción de la luz. También se ha observado como la temperatura de conservación del aceite puede influir de forma notable en las reacciones de oxidación lipídica (1).

20 Un hecho que hay que destacar es el aumento de la oxidación de los lípidos en presencia de ácidos grasos libres y de trazas de metales como el hierro y el cobre (7). En cambio los compuestos fenólicos y los carotenos disminuyen estas reacciones de auto-oxidación, mientras que los tocoferoles, las clorofilas y los fosfolípidos demuestran sus actividades anti y pro-oxidantes en función del aceite y de las 25 condiciones de almacenamiento (8, 9).

En el documento de Mason, T.J., Paniwnyk, L., Lorimer, J.P. "The uses of ultrasound in food technology", *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996), 253-256 se realiza una revisión de las diferentes aplicaciones de los ultrasonidos en el campo agroalimentario.

30 En el caso de los ultrasonidos de potencia, que son los utilizados en la presente invención, no se menciona la posibilidad de utilizarlos para la conservación de aceites. Incluso a diferencia de la presente invención, se indica que los ultrasonidos de potencia pueden provocar un aumento de los agentes de nucleación.

35 En el documento de Patrick, M., Blind, R., Janssen, J. "The effect of ultrasonic

#### ES 2 393 470 B1

intensity on the crystal structure of palm oil", *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2004), 251-255, se describe la influencia de la intensidad de los ultrasonidos de potencia sobre la textura en aceites de palma, pero no se menciona ningún procedimiento para atenuar o eliminar el proceso de cristalización durante la conservación de aceites a baja 5 temperatura.

En el documento WO0205921 se describen diferentes procedimientos para obtener grasas en forma sólida o emulsionada mediante la aplicación de ultrasonidos de potencia. No obstante, este documento no menciona ni sugiere un procedimiento para 10 atenuar o eliminar el proceso de cristalización durante la conservación de aceites a baja temperatura.

#### DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN

- 15 Un primer objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento capaz de permitir una óptima conservación del aceite de oliva a baja temperatura evitando su cristalización total o parcial y que, a su vez, mantiene las propiedades físico-químicas y los atributos sensoriales intactos.
- 20 El procedimiento descrito en la presente invención permite cumplir con este objetivo y así obtener un aceite de oliva con dichas propiedades.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 25 La figura 1a representa la calificación de los atributos positivos de la muestra inicial no tratada y de la muestra inicial tratada con ultrasonidos de potencia (Panell de Tast Oficial de Catalunya).
- La figura 1b representa la calificación de los posibles defectos de la muestra inicial no tratada y de la muestra inicial tratada con ultrasonidos (Panell de Tast Oficial de 30 Catalunya).
  - La figura 2 muestra la evolución del grado de acidez para cada una de las muestras de aceite de oliva envasadas bajo diferentes condiciones.
  - La figura 3 muestra la evolución del Índice de Peróxidos para cada una de las muestras de aceite de oliva almacenadas bajo diferentes condiciones.
- 35 La figura 4 muestra la evolución del parámetro K<sub>232</sub> para cada una de las muestras de

aceite de oliva envasadas bajo diferentes condiciones.

La figura 5 muestra la evolución del parámetro  $K_{270}$  para cada una de las muestras de aceite de oliva envasadas bajo diferentes condiciones.

La figura 6 muestra la evolución de la estabilidad oxidativa para cada una de las 5 muestras envasadas bajo diferentes condiciones.

La figura 7 muestra la comparación de la cristalización de una muestra de aceite de oliva virgen extra tratada con ultrasonidos (izquierda) y una muestra no tratada (derecha), después de 4 meses de su almacenamiento a 4-6°C de temperatura.

La figura 8 representa el grado de cristalización de las muestras conservadas a baja 10 temperatura (4-6°C) con tratamiento con ultrasonidos (frasco izquierdo) y sin tratar con ultrasonidos (frasco derecho) al cabo de 16 meses de almacenamiento.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

15 La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite de oliva, preferiblemente aceite de oliva virgen extra, durante su conservación a baja temperatura manteniendo a la vez las propiedades físico-químicas y sensoriales, que comprende la aplicación de ultrasonidos de potencia sobre dicho aceite de oliva.

20

En particular, dicho procedimiento comprende las etapas de:

- a) Aplicación de pulsos ultrasónicos sobre el aceite de oliva presente en botellas de vidrio opaco a una potencia entre 300 y 350 W y a una temperatura inferior a 30°C.
- 25 b) Eliminación del aire presente en la matriz interna del aceite.
  - c) Almacenamiento de dicho aceite de oliva a una temperatura de refrigeración entre 4 y 6°C.

En la etapa (a) los pulsos ultrasónicos se aplican preferiblemente durante 10 minutos.

30

Dicho procedimiento utiliza la técnica de los ultrasonidos de potencia, aplicada en forma de pulsos ultrasónicos, para eliminar de forma parcial o total los gases, principalmente el oxígeno, disueltos en el aceite de oliva extra virgen, consiguiendo minimizar o evitar las reacciones de oxidación que tienen lugar durante el proceso de 35 conservación del aceite de oliva extra virgen y que pueden originar durante el periodo

#### ES 2 393 470 B1

de conservación la pérdida de calidad del mismo y su descalificación como tal.

De este modo, el aceite de oliva pretratado con pulsos ultrasónicos y conservado a baja temperatura, no presenta alteraciones en las propiedades físico-químicas, ni en los atributos sensoriales (como mínimo durante un periodo de 16 meses), consiguiendo además reducir de forma significativa el proceso de cristalización de las grasas que se produce cuando los aceites de oliva son almacenados a baja temperatura.

La eliminación de aire de la etapa (b) se realiza preferiblemente mediante el 10 desplazamiento del aire con un gas inerte más denso que el aire, por ejemplo argón.

La presente invención también se refiere al aceite de oliva obtenido mediante el procedimiento descrito en cualquiera de las realizaciones anteriores. Dicho aceite de oliva es preferiblemente aceite de oliva virgen extra.

15

La presente invención también se refiere a la utilización de ultrasonidos de potencia sobre aceite de oliva en un procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite de oliva, preferiblemente aceite de oliva virgen extra, durante su conservación en frío manteniendo a la vez las propiedades físico-químicas y sensoriales. En 20 particular dicho procedimiento comprende las etapas de:

- a) Aplicación de pulsos ultrasónicos, aplicados preferiblemente durante 10 minutos, sobre el aceite de oliva presente en botellas de vidrio opaco a una potencia entre 300 y 350 W y a una temperatura inferior a 30°C;
- b) Eliminación del aire presente en la matriz interna del aceite,
   25 preferiblemente por desplazamiento con un gas inerte más denso que el aire, por ejemplo argón;
  - c) Almacenamiento de dicho aceite de oliva a una temperatura de refrigeración entre 4 y 6°C.
- 30 A continuación se ilustra la presente invención mediante ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la invención.

#### **EJEMPLOS**

#### Materiales: variedad de aceitunas y elaboración del aceite de oliva virgen extra

Para realizar este estudio se ha utilizado un aceite de oliva virgen extra monovarietal procedente de aceitunas de la variedad denominada empeltre o mallorquina. El aceite se elaboró en la Cooperativa Agrícola de Sóller "San Bartolomé" situada en la localidad de Sóller (Mallorca). Las aceitunas se recogieron de una finca afiliada a la cooperativa de Sóller, situada en la Sierra de Tramuntana (norte de la Isla de Mallorca). Con el fin de minimizar el tiempo entre la cosecha y la extracción del aceite, la elaboración del aceite se realizó el mismo día. Se obtuvieron aproximadamente unos 30 litros de aceite de oliva virgen extra, mediante el proceso continuo de tres fases, con este sistema se obtienen aceites de máxima calidad, tanto en lo que se refiere a las propiedades físico-químicas como a los atributos sensoriales característicos del aceite de oliva virgen extra.

15

**Procedimiento:** Una vez obtenido el aceite de oliva virgen extra, éste se vierte en botellas de vidrio opaco de 250 ml, las cuales se colocan en un tanque de ultrasonidos (potencia 340W), a temperatura controlada (inferior a los 30°C en todo momento) y durante 10 minutos las muestras de aceite se someten a pulsos ultrasónicos, eliminando 20 mediante éstos de forma parcial o total el oxígeno disuelto en la matriz del aceite de oliva. Una vez transcurridos los diez minutos, se elimina el aire presente entre la superficie del aceite y la parte inferior del tapón de la botella, por desplazamiento de éste con un gas inerte (argón, en nuestro caso), y se cierra con un tapón hermético. Finalmente, para garantizar la opacidad de la botella, se cubre la misma con papel de 25 aluminio y se mantiene en nevera a temperatura de refrigeración (4-6°C).

## Estudio del posible efecto de la aplicación de ultrasonidos sobre la calidad del aceite de oliva virgen extra

30 La muestra de aceite de oliva tratada con ultrasonidos fue sometida a diferentes determinaciones de tipo físico-químico y sensorial con el objetivo de comprobar si el tratamiento con ultrasonidos de potencia tuvo influencia, de forma significativa, sobre las principales características del aceite inicial. Los principales índices de calidad: grado de acidez, índice de peróxidos, índice K<sub>270</sub> e índice K<sub>232</sub>, fueron determinados para las mismas muestras (muestra original y muestra tratada con ultrasonidos) en tres

laboratorios diferentes (Laboratorio de Ingeniería Agroalimentaria de la Universidad de las Islas Baleares, Laboratorio Agroalimentario de Granada y Laboratorio Agroalimentario Oficial de Cataluña, situado en la ciudad de Reus), siguiendo la normativa correspondiente al Reglamento CEE Nº 2568/91 de la UE específico para 5 aceites de oliva.

Tabla 1. Caracterización de los parámetros de calidad correspondientes a la muestra inicial de aceite de oliva virgen y a la muestra tratada con Ultrasonidos.

Laboratorio	Muestra	GA (% ácido oleico)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg aceite)	$\mathbf{K}_{270}$	$K_{232}$
UIB	Inicial	$0,7\pm0,1$	$10,0 \pm 1,5$	$0,11 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,03$
	Ultrasonidos	$0,7\pm0,1$	$10,0 \pm 1,4$	$0,11 \pm 0,03$	$1,64 \pm 0,04$
Granada	Inicial	$0,7\pm0,1$	$11,5 \pm 1,5$	$0,11 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,04$
	Ultrasonidos	$0.8 \pm 0.1$	$11,0 \pm 1,3$	$0,12 \pm 0,02$	$1,82 \pm 0,03$
Reus	Inicial	$0.6 \pm 0.1$	$9,0 \pm 1,4$	$0,12 \pm 0,03$	$1,73 \pm 0,02$
	Ultrasonidos	$0,7 \pm 0,1$	$9,0 \pm 1,4$	$0,13 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,02$

10

Como puede observarse en la tabla 1, los resultados obtenidos en los tres laboratorios no presentaron diferencias significativas en ninguno de los parámetros de calidad mencionados, lo cual indica que la aplicación de ultrasonidos no tuvo influencia sobre los principales indicadores físico-químicos de la calidad del aceite.

15

Este hecho también se reflejó en los resultados obtenidos en el análisis sensorial realizado en el Laboratorio Agroalimentario de Granada (tabla 2). En este laboratorio, el panel de cata, reconocido por el Consejo Oleícola Internacional (COI) y autorizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA), otorga una 20 puntuación global a la media de atributos positivos, así como a la media de los posibles defectos. En ambos casos los resultados fueron totalmente coincidentes, siendo de 5,4 el valor del atributo positivo y de 0 el de defectos.

Tabla 2. Caracterización sensorial del aceite de oliva inicial y de la muestra tratada con ultrasonidos. (Laboratorio Agroalimentario de Granada)

Muestra inicial			
Determinación	Valor		
Mediana defectos	$0\pm0,0$		
Mediana atributos positivos	$5,4\pm0,1$		
	VIRGEN		
Clasificación	EXTRA		

Muestra Ultrasonidos			
Determinación	Valor		
Mediana defectos	$0\pm0,0$		
Mediana atributos positivos	$5, 4 \pm 0, 1$		
	VIRGEN		
Clasificación	EXTRA		

5

En el caso del Panel de Cata Oficial de Catalunya, también reconocido por el COI y autorizado por el MAPA, la descripción sensorial, tanto de los atributos positivos como negativos es más detallada. En la figura 1a se muestran las principales características organolépticas de las dos muestras analizadas. Como puede observarse 10 la coincidencia entre ambas muestras en los atributos positivos característicos del aceite de la variedad empeltre (frutado de oliva, picante, dulce, amargo y verde hoja) es casi total, siendo también cero, en ambos casos, el valor de los posibles defectos (figura 1b).

15 Por tanto, la conclusión más importante de este estudio previo a la conservación del aceite de oliva virgen extra, es que la aplicación de los pulsos ultrasónicos en las condiciones indicadas (potencia 340W, temperatura < 30°C, tiempo 10 min) no altera de forma significativa las características físico-químicas y sensoriales que determinan la calidad del aceite de oliva virgen extra.

#### Envasado del aceite de oliva virgen extra. Procedimientos evaluados

Una vez elaborado el aceite y comprobada la idoneidad del uso de los ultrasonidos de potencia en forma de pulsos ultrasónicos como pretratamiento, se procedió al envase 5 del aceite de oliva utilizando botellas comerciales de cristal oscuro con una capacidad de 250 ml. Se decidió embotellar el aceite sin filtrar, con esto, a pesar del aspecto inicialmente turbio, se garantizan al máximo las propiedades sensoriales del mismo (10).

10 Con la finalidad de comprobar la eficacia del nuevo procedimiento de conservación se utilizaron diferentes procedimientos basados en el uso de atmósfera modificada, ausencia de luz y baja temperatura (todos ellos sin pretratamiento con ultrasonidos). En concreto, se destinaron 24 botellas para cada uno de los diferentes procedimientos de almacenamiento objeto de estudio que se describen a continuación.

15

Las metodologías o técnicas de envasado del aceite utilizadas fueron las siguientes:

- Control [1]: esta muestra pretende simular el aceite que un consumidor habitual puede conservar, a pesar de ello las muestras (botellas de vidrio oscuro de 250 ml) se conservaron a 20°C para evitar bruscos cambios de temperatura durante el largo 20 periodo de almacenamiento.
  - <u>Atmósfera [2]:</u> esta muestra fue conservada en botellas de vidrio oscuro de 250 ml en atmósfera inerte. Esto se consiguió desplazando el aire presente entre la superficie del aceite y el tapón de la botella con argón. La temperatura de almacenamiento fue de 20°C.
- 25 Opaco [3]: esta muestra fue conservada dentro de botellas de vidrio de 250 ml recubiertas con varias capas de papel de aluminio para garantizar la opacidad total, evitando la presencia de luz. La temperatura de almacenamiento fue de 20°C.
- <u>Temperatura [4]</u>: dado que el aceite de oliva no es más que un zumo de una fruta, esta muestra se conserva en botellas de vidrio oscuro de 250 ml a temperatura de 30 refrigeración (4-6°C.).

Los resultados obtenidos mediante estos cuatro tratamientos se compararon al procedimiento objeto de esta invención:

• <u>Ultrasonidos [5]:</u> esta muestra fue pre-tratada con ultrasonidos de potencia (340 W); 35 se aplicaron pulsos ultrasónicos durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos

termostatizado, la temperatura del baño en ningún momento superó los 30°C y las muestras se conservaron en botellas de vidrio oscuro de 250 ml a temperatura de refrigeración (4-6°C), en atmósfera modificada (Ar) y ausencia total de luz.

5 Las muestras [1], [2] y [4] se conservaron en presencia de luz. Las condiciones de luz utilizadas, en ciclos de 12 horas, fueron las siguientes: lámpara fluorescente compacta espiral de 11W de potencia, 595 de lumen (flujo lumínico), clase A de luz diurna.

Las muestras de aceite conservadas bajo diferentes condiciones de almacenamiento 10 fueron sometidas a un control periódico de los principales parámetros físico-químicos y sensoriales con el fin de determinar la influencia de las diferentes variables: atmósfera inerte, ausencia de luz y baja temperatura sobre la calidad del aceite de oliva, además de incorporar la muestra pretratada con ultrasonidos, dado que, cómo ha quedado demostrado, este tratamiento no modifica las características (químicas y sensoriales) del aceite de oliva.

Durante el seguimiento de la evolución de las diferentes muestras de aceite se determinaron, por una parte, los principales indicadores químicos de calidad que establece la regulación (Reglamento CEE Nº 2568/91) de los aceites de oliva, es decir, 20 el grado de acidez, el índice de peróxidos, y los índices espectrofotométricos K<sub>232</sub> y K<sub>270</sub>. Además de los parámetros mencionados, a pesar de no estar recogido por la legislación, pero dada su importancia también se evaluó la estabilidad oxidativa de las diferentes muestras de aceite. Para la determinación de este parámetro se ha utilitzado un Rancimat 679 marca (Metrohm Ltd CH-9101, Herisau, Suissa), siguiendo el método descrito por Gutiérrez-Rosales (11) y Velasco y Doborganes (12).

Por otra parte, también se llevó a cabo el seguimiento de las características organolépticas de los aceites con una frecuencia aproximada de 3 meses. Para la caracterización sensorial y clasificación organoléptica se utilizó el método de cata 30 descriptivo sin repeticiones, descrito por el Consejo Oleícola Internacional, aplicando la norma CE Nº 640/2008, de 4 de julio de 2008.

## Evolución de la calidad del aceite de oliva durante el almacenamiento: parámetros físico-químicos

#### Grado de acidez (GA)

- 5 En el caso de los triglicéridos, la materia biológicamente sintetizada es neutra, por lo tanto la existencia de ácidos grasos libres en la matriz del aceite es una anomalía o desorden molecular producto de un mal estado de conservación de los frutos, de un proceso incorrecto de elaboración o de una mala conservación.
- 10 La evolución del GA para cada una de las diferentes muestras de aceite en función del tiempo de almacenamiento se muestra en la figura 2.

En la figura 2 se ha representado en color rojo el valor máximo que puede alcanzar el GA por encima del cual el aceite de oliva no obtendría la calificación de virgen extra.

15 Como puede observarse, el análisis inicial ya se encuentra en un valor muy próximo al 0,8 % de ácido oleico. Este hecho, además de dar poco margen de variación para no perder la categoría de aceite virgen extra (Reglamento CEE 2568/91), implica la presencia de anomalías, es decir ácidos grasos libres con capacidad pro-oxidante si las condiciones de conservación utilizadas no lo impiden.

20

Como se puede observar en la figura 2, sólo el GA correspondiente a las muestras temperatura (baja temperatura) y ultrasonidos (baja temperatura + ultrasonidos) prácticamente no experimentaron variaciones importantes durante los 16 meses en los cuales se llevó a cabo el seguimiento de la evolución del GA, manteniéndose siempre 25 por debajo del límite establecido para la categoría de aceite de oliva virgen extra.

No ocurrió lo mismo con las muestras conservadas bajo atmósfera inerte y en envase opaco, así como con la muestra control. Cómo se puede observar las muestras conservadas en atmósfera inerte y la muestra control experimentaron un brusco 30 aumento del GA entre el segundo y el cuarto mes de almacenamiento, mientras que en el caso de la muestra conservada en ausencia de luz, el aumento fue más gradual, si bien al segundo mes el valor del GA determinado ya fue de 0,82 % de ácido oleico, es decir ligeramente superior al límite establecido por la reglamentación europea para el aceite de oliva virgen extra.

Varios autores han estudiado la evolución de este parámetro (GA) bajo diferentes condiciones de almacenamiento como son la ausencia/presencia de luz (13, 14), el uso de atmósfera inerte y la aplicación de diferentes temperaturas (15), Todos los autores mencionados presentan la misma conclusión: el GA del aceite de oliva aumenta a 5 medida que transcurre el tiempo de conservación debido a la aparición de compuestos generados durante las reacciones de degradación de los triglicéridos. En la mayor parte de los estudios anteriores, se observó un menor aumento del GA cuando se minimizaron las fuentes potencialmente oxidativas; es decir, para una misma temperatura, el aumento en el GA de un aceite de oliva conservado en atmósfera inerte 10 fue menor que el correspondiente a otra muestra no conservada en similares condiciones y lo mismo ocurre cuando el aceite se mantuvo en ausencia de luz o a baja temperatura. Estas tendencias parecen ser ciertas cuando el aceite de partida presenta un GA relativamente bajo, donde predominan las reacciones de oxidación iniciadas por los factores externos (luz, atmósfera inerte, temperatura) sobre las reacciones de 15 oxidación generadas por la presencia de ácidos grasos libres, consecuencia del proceso de elaboración o del estado de los frutos en el momento de la extracción del aceite. En todos los estudios citados anteriormente, el aceite de partida presentaba un GA inferior o igual a 0,3% ácido oleico, haciendo que prioricen los factores externos sobre las reacciones de oxidación.

20

Los aceites que presentan un GA inicial relativamente elevado, como es nuestro caso (0,7% ácido oleico), presentan una cantidad relativamente importante de ácidos grasos libres que dado su carácter pro-oxidante pueden promover posteriores reacciones de oxidación, así por el hecho de protegerlos del oxígeno o de la luz, no se consigue 25 minimizar los procesos de oxidación (1). Los resultados de este estudio indican que el grado de oxidación, en estos tipos de aceites, se puede minimizar si se disminuye la temperatura de conservación, ya que ésta afecta a la movilidad de las moléculas. Este hecho podría explicar el porqué en nuestro estudio, las muestras control y las conservadas en atmósfera inerte y en envase opaco, exhibieron un mayor aumento del 30 valor del GA durante el almacenamiento.

#### Índice de Peróxidos (IP)

Este parámetro ofrece información sobre el estado de oxidación del aceite de oliva. Un 35 valor elevado del IP indica que al aceite contiene a su matriz una cantidad considerable

de oxígeno activo y por lo tanto pueden darse diferentes reacciones de oxidación o lo que es el mismo el aceite puede perder su calidad con más rapidez. El IP se expresa como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de aceite (meq.O<sub>2</sub>/Kg de aceite).

5

En la figura 3 puede observarse la evolución de este índice para las diferentes muestras de aceite almacenadas durante un período de dieciséis meses. Todas las muestras, excepto para el control a los 16 meses de almacenamiento, el valor de la IP se mantuvo por debajo del límite legislado (línea de color rojo a 18 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite). En general, 10 se observa un aumento progresivo de este parámetro, acelerándose a partir del décimo mes en la mayor parte de las muestras.

No obstante, se aprecia de forma clara como la muestra pretratada con ultrasonidos fue la que mostró un mejor comportamiento, presentando los valores más bajos para este 15 índice, sin llegar a alcanzar los 15 meq de O<sub>2</sub>/kg de aceite en ningún momento del periodo de almacenamiento evaluado.

El aumento del IP durante al almacenamiento ha sido observado por otros autores (13, 14, 15) en estudios basados en el efecto de la luz, la atmósfera inerte y la temperatura 20 sobre las condiciones de almacenamiento del aceite de oliva.

En la mayor parte de los estudios revisados se observó un aumento progresivo de este parámetro a lo largo del tiempo, y como ocurría en el caso del GA, el incremento era menor cuando se minimizaban las condiciones oxidantes. Este hecho parece estar en 25 aparente contradicción con lo que se observa en el presente estudio con la variedad empeltre. Una posible explicación de esta contradicción podría deberse al igual que para el GA al hecho de partir de un aceite con un GA relativamente elevado (superior a los de los aceites de oliva de los estudios mencionados), ya que ello supone un factor a tener en cuenta en el aumento de las reacciones de autooxidación, incluso más 30 importante que las oxidaciones promovidas por factores externos.

#### Coeficiente de extinción K<sub>232</sub>

El índice  $K_{232}$  permite detectar la presencia de compuestos de oxidación primaria 35 (peróxidos e hidroperóxidos).

En la figura 4 se muestra la evolución del coeficiente de extinción K<sub>232</sub> para las diferentes muestras de aceite durante el periodo de almacenamiento. El valor de la línea roja corresponde al valor límite que puede presentar un aceite de oliva para ser 5 clasificado como virgen extra.

Los valores correspondientes al índice K<sub>232</sub> aumentaron de forma progresiva aunque moderada a lo largo de los 16 meses de duración del estudio. En este caso no se observaron grandes diferencias entre la muestra de aceite pretratada con ultrasonidos y las demás muestras. Además, es interesante remarcar que los valores de este parámetro se encontraron, en todo momento y para todas las muestras, claramente por debajo del valor máximo legislado, hecho que puede atribuirse a la elevada estabilidad del aceite de oliva de la variedad Empeltre.

15 Otros autores han observado aumentos graduales de este parámetro durante el almacenamiento de aceites de oliva bajo diferentes condiciones (13), además de una buena correlación con el valor del parámetro IP (15).

Cabe destacar que la muestra pretratada con ultrasonidos, y por tanto con un menor 20 contenido de oxígeno en la matriz del aceite, presentó valores por debajo de 2,0 durante todo el período de almacenamiento.

#### Coeficiente de extinción K<sub>270</sub>

25 A diferencia del parámetro anterior, el índice  $K_{270}$  permite la detección de productos de oxidación secundaria (aldehídos, cetonas, etc.).

En la figura 5 se muestra la evolución del coeficiente de extinción a 270 nm. Como puede observarse los valores de K<sub>270</sub>, no presentan variaciones significativas a lo largo 30 del tiempo de almacenamiento, para ninguna de las diferentes metodologías de almacenamiento ensayadas.

De forma parecida a lo que se observó con el parámetro K<sub>232</sub>, y teniendo en cuenta el valor máximo (0,22) al cual un aceite puede llegar sin perder la calificación de virgen 35 extra, se puede ver como los valores experimentales en todos los análisis y para todos

los métodos de conservación se encuentran claramente alejados de este valor. No se observaron diferencias significativas entre el tratamiento con ultrasonidos y los demás tratamientos para este valor.

5 Estas observaciones están, en general de acuerdo con los trabajos de Di Giovacchino (15), los cuales tampoco observaron cambios significativos durante el almacenamiento de dos muestras de aceite de oliva virgen, una muestra conservada con atmósfera con gas inerte y otra con aire. Además, en el estudio de Caponio (13) donde se analizaba el efecto de la presencia de luz sobre la conservación del aceite de oliva, tampoco se 10 detectaron cambios significativos del parámetro K<sub>270</sub> con el tiempo en el caso de una muestra de aceite conservada en envase opaco.

#### Estabilidad oxidativa. Método Rancimat

15 Algunos investigadores afirman que la estabilidad oxidativa medida a partir del método Rancimat, a pesar de no estar considerado un parámetro de calidad, proporciona una información muy valiosa sobre la vida útil del aceite de oliva (16).

La estabilidad oxidativa de un aceite se define como el tiempo necesario para que el 20 aceite empiece a presentar síntomas de enranciamiento. Esta estabilidad depende de las características propias del aceite, como pueden ser el grado de insaturaciones, el contenido de antioxidantes naturales (polifenoles) y la presencia de trazas metálicas, el estado de oxidación, etc. (14). Además, este parámetro puede variar en función de las condiciones utilizadas para su conservación: temperatura, presencia de luz, presencia 25 de oxígeno, tipo de recipiente, etc.

En la figura 6 puede observarse la evolución de la estabilidad oxidativa a lo largo del tiempo para cada uno de los métodos de conservación aplicados.

30 El descenso observado de la estabilidad oxidativa, para todas las metodologías de almacenamiento, podría atribuirse a la degradación de componentes minoritarios como los polifenoles o los carotenos (14) durante el periodo de almacenamiento.

No obstante, en la figura 6 se observa de forma clara como el método de conservación 35 en frío combinado con ultrasonidos presentan, a lo largo de los dieciséis meses de

almacenamiento, los valores más elevados para la estabilidad oxidativa de los aceites de oliva.

#### Análisis sensorial de las muestras de aceite envasadas en diferentes condiciones 5 durante el periodo de almacenamiento

La muestra inicial de aceite utilizada para los procedimientos denominados control, atmósfera inerte, envase opaco y baja temperatura presentó los mismos valores, tanto para la media del atributo frutado (5,4) como para el valor relativo a la ausencia de 10 defectos, que la muestra inicial pretratada con ultrasonidos de potencia (ultrasonidos + baja temperatura).

Tabla 3. Análisis sensorial de las muestras durante el periodo de almacenamiento

				Almacenami	ento (meses)		
Procedimiento		Inicial	3	6	9	12	16
	Defectos	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$1,\!4\pm0,\!1$	$1,9\pm0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,7\pm0,1$
(1) Control	Frutado	$5,\!4\pm0,\!1$	$4,0\pm0,2$	$\textbf{3,2} \pm \textbf{0,1}$	$2,7\pm0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$
(20°C)	Calificación	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen
		Extra	Extra				
	Defectos	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$1,0\pm0,1$	$1,\!4\pm0,\!1$	$2,\!0\pm0,\!1$	$2,\!4\pm0,\!3$
(2) Atmósfera	Frutado	$5,\!4\pm0,\!1$	$3,7\pm0,1$	$3,9\pm0,1$	$3,7\pm0,2$	$3,6\pm0,1$	$2,9\pm0,1$
inerte	Calificación	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen
		Extra	Extra				
	Defectos	$0,\!0\pm0,\!0$	$0,0\pm0,0$	$1,1\pm0,2$	$1,6\pm0,2$	$2,\!0\pm0,\!2$	$2,3 \pm 0,2$
(3) Envase	Frutado	$5,\!4\pm0,\!1$	$3,\!6\pm0,\!1$	$3,8{\pm}~0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$3,\!4\!\pm0,\!1$	2,9± 0,2
opaco	Calificación	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen
		Extra	Extra				
	Defectos	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$0,\!0\pm0,\!0$	$0,\!0\pm0,\!0$
(4) Baja	Frutado	$5,\!4\pm0,\!1$	$4,\!8\pm0,\!2$	$\textbf{4,7} \pm \textbf{0,2}$	$4,6\pm0,1$	$4,\!6\pm0,\!2$	$3,8 \pm 0,2$
temperatura	Calificación	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen
		Extra	Extra	Extra	Extra	Extra	Extra
	Defectos	$0,\!0\pm0,\!0$	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$0,0\pm0,0$	$0,\!0\pm0,\!0$	$0,0 \pm 0,0$
(5) ultrasonidos	Frutado	$5,\!4\pm0,\!1$	$\textbf{4,9} \pm \textbf{0,1}$	$5,2\pm0,3$	$5,3\pm0,2$	$5,\!6\pm0,\!2$	$3,9 \pm 0,3$
+ baja	Calificación	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen	Virgen
temperatura		Extra	Extra	Extra	Extra	Extra	Extra

Como puede observarse en la tabla 3, el análisis sensorial, correspondiente al tercer mes de almacenamiento, para cada uno de los métodos de conservación refleja que las muestras no presentaron ningún defecto. No obstante, si se analizan los valores de los atributos positivos, y los comparamos con los valores del análisis inicial (valoración mediana de los atributos positivos = 5,4), ya se puede observar de forma clara como el procedimiento bajo el cual las muestras de aceite conservan mejor el atributo frutado corresponde a la conservación a temperatura de refrigeración (sin tratamiento con ultrasonidos), así como a la muestra tratada con ultrasonidos + baja temperatura. De hecho, las muestras conservadas en atmósfera inerte y en envase opaco son las que más alteraciones han sufrido desde el punto de vista organoléptico, ya que presentan una disminución más pronunciada del atributo frutado. Este aspecto se encuentra en concordancia con los valores de los GA obtenidos por estas muestras durante los primeros meses de almacenamiento.

15

Como puede observarse en la tabla 3, en el análisis organoléptico correspondiente a los seis meses de almacenamiento, aparecen defectos para las muestras identificadas como control (20°C), y para las muestras conservadas en atmósfera modificada y en ausencia total de luz. Por este motivo, estas muestras, de acuerdo con la legislación vigente, 20 modificarían su categoría, pasando de la categoría virgen extra a la categoría virgen. En cambio, como puede observarse en la tabla 3, las muestras conservadas a temperatura de refrigeración (con y sin pretratamiento con ultrasonidos), no presentan ningún defecto, manteniéndose dentro de los márgenes legislados de máxima categoría (virgen extra). Además, si se observa la media de atributos positivos se ve como estos son similares a los obtenidos a la muestra inicial. Y, de hecho, es la muestra tratada con ultrasonidos la que presenta la valoración mediana de atributos positivos más elevada.

En el noveno y doceavo mes de almacenamiento los resultados fueron muy similares a 30 los obtenidos para el sexto mes. Así, para las muestras control, atmósfera inerte y envase opaco se detectaron defectos, aumentando ligeramente el valor de la media de los mismos en las tres muestras. Mientras que la media del atributo frutado fue disminuyendo, siendo la disminución más pronunciada en la muestra control. Por otra parte las muestras conservadas a baja temperatura (con y sin tratamiento con 35 ultrasonidos) no presentaron defectos, manteniendo una media de frutado de 4,6-4,7

para la conservada a baja temperatura y de 5,3-5,6 para la conservada a baja temperatura + ultrasonidos.

En el dieciseisavo mes de almacenamiento, los aceites almacenados a baja temperatura 5 (con y sin tratamiento con ultrasonidos), desde un punto de vista organoléptico, mantuvieron la categoría de virgen extra (defectos = 0, atributos positivos > 0), si bien la valoración mediana de los atributos positivos disminuyó en comparación con el análisis realizado a los 12 meses. Este descenso fue más notable en el caso de la muestra pretratada con ultrasonidos, pasando de una valoración de 5,6 a 3,9. En 10 cambio, para la muestra conservada a baja temperatura sin pretratamiento con ultrasonidos, la valoración pasó de 4,6 a 3,8.

Las muestras conservadas a 20°C (control), bajo atmósfera inerte y en ausencia de luz, mantuvieron, al cabo de dieciséis meses, la categoría de aceite de oliva virgen, puesto que a pesar de la valoración de los atributos negativos aumentó respecto del control realizado a los 12 meses, ninguno de las muestras superó la valoración de 3,5.

## El proceso de cristalización de las muestras almacenadas a baja temperatura durante el período de conservación

20

Analizando de forma conjunta los resultados de los análisis físico-químicos y sensoriales, realizados a lo largo de la evolución de la conservación del aceite de oliva, parece claro que la metodología más adecuada para la conservación del aceite de oliva virgen extra procedente de aceitunas de la variedad empeltre o mallorquina y con un grado de acidez inicial de 0,7 es, sin duda, la conservación a baja temperatura. No obstante, hay que destacar el hecho que cuando el aceite de oliva se encuentra dentro del rango de temperaturas comprendidas entre 0 y 8°C se observa la formación de un precipitado de color blanco-amarillento debido a la cristalización de los triglicéridos (TAGs), es decir, los ácidos grasos.

30

La variedad de ácidos grasos que forman los triglicéridos presentes al aceite de oliva son en parte los responsables de la complejidad de la cristalización (17). Si se considera que los ácidos grasos representan aproximadamente un 99% en peso del aceite de oliva y que de estos el mayoritario (65-80%) es el ácido oleico, éste será el 35 componente principal que condicionará el proceso de cristalización del aceite de oliva.

Tomando en consideración este importante aspecto, era más que previsible que las muestras conservadas a temperatura de refrigeración, a medida que pasara el tiempo de almacenaje, mostraran síntomas de la cristalización, y de hecho, así se observó de 5 forma clara en este tipo de muestras.

Las muestras conservadas a temperatura de refrigeración, tanto la tratada con ultrasonidos como la que no fue tratada, como ya se ha comentado al apartado de envasado, se conservaron a una temperatura aproximada de 4-6°C. Durante los análisis 10 periódicos a los que fueron sometidas, a partir del cuarto mes se empezaron a detectar importantes diferencias en el grado de cristalización que presentaban ambas muestras. Así, a pesar del color oscuro del vidrio, se observó como las muestras conservadas a temperatura de refrigeración sin tratamiento previo con ultrasonidos presentaban más síntomas de cristalización que las muestras conservadas a la misma temperatura, pero 15 tratadas con pulsos ultrasónicos.

En la figura 7, puede observarse la diferencia en el grado de cristalización entre una muestra tratada con ultrasonidos (probeta de la izquierda) y una no tratada (probeta de la derecha) después de ser conservadas por un periodo de 4 meses a 4-6°C. En esta 20 experiencia realizada en probetas, se aplicó una atmósfera modificada para ambas muestras.

Con lo descrito anteriormente se entiende que realizando un pretratamiento con pulsos ultrasónicos y almacenando el aceite en condiciones óptimas, puede tratarse de un 25 buen método de conservación, ya que a parte de mantener las propiedades fisicoquímicas y organolépticas, se mantiene el aceite más tiempo en estado líquido a temperatura de refrigeración, ya que se evita un problema característico de los aceites conservados a baja temperatura como es el de la cristalización de la materia grasa.

30 En la figura 8 puede observarse la clara diferencia entre estas muestras a los 16 meses de almacenamiento.

#### RELACIÓN BIBLIOGRÁFICA

35 (1) Bendini, A., Cerretani, L., Salvador, M.D., Fregapane, G., Lercker, G. (2009).

Stability of the sensory quality of virgin olive oil during storage: an overview. *Italian Journal of Food Science*, 21, 389-406.

- (2) Huang, C., Sumpio, D. (2008). Olive oil, the mediterranean diet, and 5 cardiovascular health. *Journal of the American College of Surgeons*, 207, 407-415.
  - (3) Psomiadou, E., Tsimidou, M. (2002). Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 716-721.
- 10 (4) Frankel, E.N. (1985). Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In "Flavor Chemistry of Fats and Oils". D.B. Min, T.H. Smouse. Eds. P1. AOCS Press, Champing, IL (USA).
- (5) Carrasco-Pandoro, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del
   15 Carlo, L., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnore, D., Fernández-Gutiérrez, A.
   (2005). Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8918-8925.
- (6) Luna, G., Morales, M.T., Aparicio, R. (2006). Changes induced by UV radiation 20 during virgin olive oil storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4790 4794.
  - (7) Frega, N., Mozzon, M., Lercker, G. (1999). Effect of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 76, 325-329.

- (8) Cinquanta, L., Esti, M., LaNotte, E. (1997). Evolution of phenolic compounds virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 74, 1259-1264
- 30 (9) Choe, E., Min, D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, 169-186.
- (10) Gómez-Caravaca A.M., Cerretani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Fernández Gutiérrez A. and Lercker G. (2007). Effect of filtration systems on the phenolic content in virgin olive oil by HPLC DAD-MSD. American. Journal of Food 35 Technology. 2, 671-680.

(11) Gutiérrez-Rosales, F. (1989). Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: Comparación entre el método del Oxígeno Activo (A.O.M) y el método Rancimat. *Grasas y Aceites*, 40, 1-5.

5

- (12) Velasco, J., Dobargones, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661-676.
- (13) Caponio, F., Bilancia, M.T., Pasqualone, A., Sikorska, E., Gomes, T. (2005).10 Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Food Research and Technology*, 221, 92-98.
- (14) Vacca, V., Del Caro, A., Poiana, M., Piga, A. (2006). Effect of storage period and exposure conditions on the quality of Bosana extra-virgin olive oil. *Journal of Food* 15 *Quality*, 29, 139-150.
  - (15) Di Giovacchino, L., Mucciarella, M.R., Costantini, N., Ferrante, M.L., Surricchio, G. (2002). Use of nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 339-344.

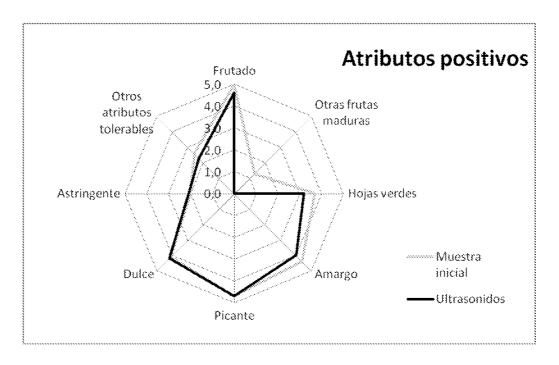
- (16) Aparicio, R., Roda, L., Albi, M.A., Gutiérrez, J. (1999). Effect of various compounds on on virgin olive oil stability measured by rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4150-4155.
- 25 (17) Jansen, M., Birch, H. (2009). Composition and stability of olive oil following partial crystallization. *Food Research International*, 42, 826-831.

#### **REIVINDICACIONES**

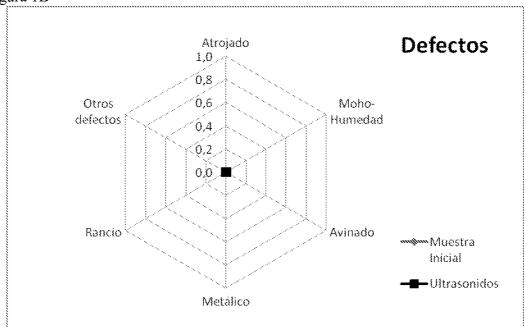
- 1.- Procedimiento para evitar la cristalización total o parcial del aceite 5 de oliva durante su conservación a baja temperatura manteniendo a la vez las propiedades físico-químicas y sensoriales, que comprende la aplicación de ultrasonidos de potencia sobre dicho aceite de oliva.
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
- a) Aplicación de pulsos ultrasónicos sobre el aceite de oliva presente en botellas de vidrio opaco a una potencia entre 300 y 350 W y a una temperatura inferior a 30°C;
  - b) Eliminación del aire presente en la matriz interna del aceite;

- c) Almacenamiento de dicho aceite de oliva a una temperatura de refrigeración entre 4 y 6°C.
- **3.-** Procedimiento según la reivindicación 2 en el que los pulsos ultrasónicos se aplican durante 10 minutos.
- **4.-** Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el mencionado aceite de oliva es aceite de oliva virgen extra.
- 5.- Aceite de oliva obtenido mediante dicho procedimiento.

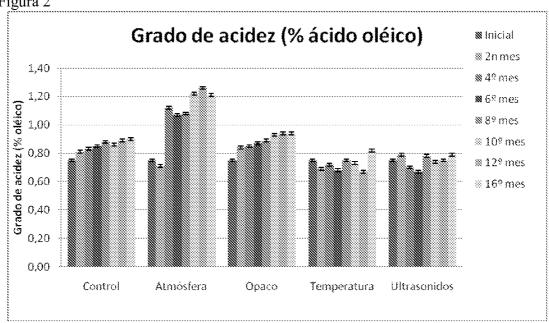
Figura 1A



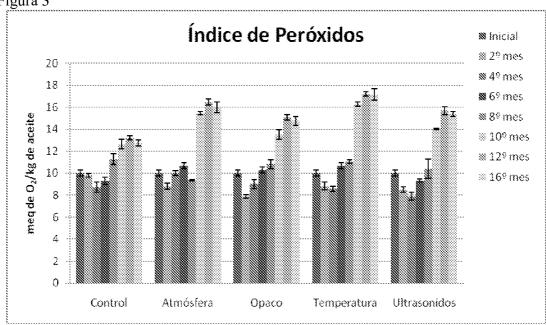




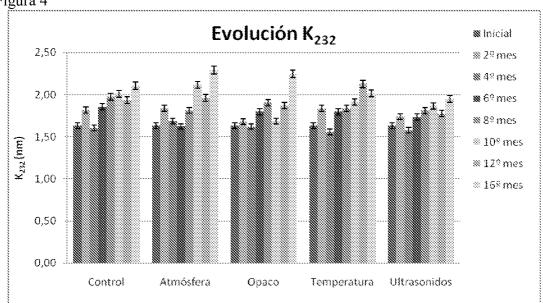




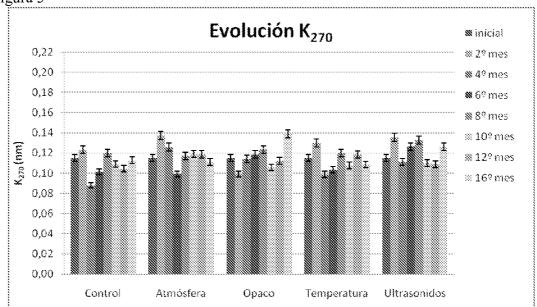














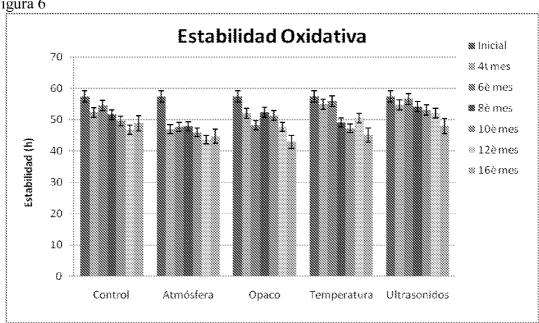


Figura 7

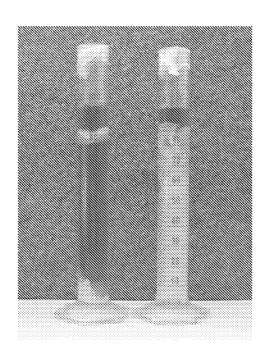
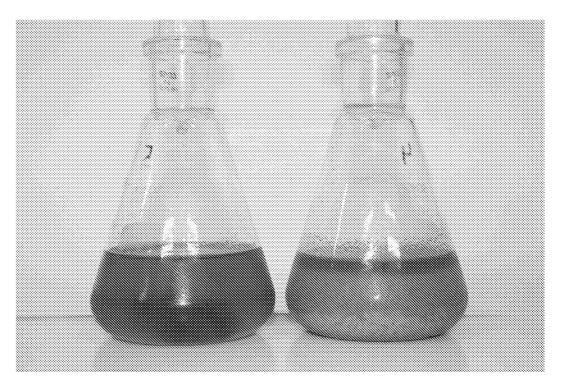


Figura 8



Muestra pretratada con ultrasonidos

Muestra sin pretratamiento



(21) N.º solicitud: 201130850

22 Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2011

32 Fecha de prioridad:

#### INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5) Int. Cl.:	<b>A23B7/015</b> (2006.01) <b>A23L3/30</b> (2006.01)		

#### **DOCUMENTOS RELEVANTES**

Categoría	<b>66</b>	Reivindicaciones afectadas	
X A	GB 207551 A (PETER MOELLER	5 1-4	
X A	GR 20050100482 A (NTOURTOGI (resumen) [recuperado el 04.04.20	5 1-4	
А	EP 1836908 A1 (TURATTI S R L)	26.09.2007	1-4
А	WO 0036923 A1 (NESTLE S A) 09	0.06.2000	1-4
А	WO 0205921 A1 (UNILEVER NV)	21.01.2002	1-4
A		ntensity ultrasound on crystallization behavior of anhydrous milk Chemists' Society. Jul. 2008. Vol. 85, Nº. 7, páginas 621-628.	1-4
X: d Y: d n A: re	egoría de los documentos citados e particular relevancia e particular relevancia combinado con ot nisma categoría efleja el estado de la técnica presente informe ha sido realizado para todas las reivindicaciones	de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después d de presentación de la solicitud	
Fecha de realización del informe 09.04.2012  Examinador J. Manso Tomico		Página 1/4	

# INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA Nº de solicitud: 201130850 Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) A23B, A23L Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) INVENES, EPODOC

**OPINIÓN ESCRITA** 

Nº de solicitud: 201130850

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.04.2012

#### Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-4

SI
Reivindicaciones 5

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-4

SI

Reivindicaciones 5 NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

#### Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

Nº de solicitud: 201130850

#### 1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GB 207551 A (PETER MOELLER HEYERDAHL)	25.05.1925
D02	GR 20050100482 A (NTOURTOGLOU VASILIS)	25.04.2007
D03	EP 1836908 A1 (TURATTI S R L)	26.09.2007
D04	WO 0036923 A1 (NESTLE S A)	09.06.2000
D05	WO 0205921 A1 (UNILEVER NV)	21.01.2002
D06	MARTINI S. et al. "Effect of high intensity ultrasound on crystallization behavior of anhydrous milk fat". Journal of the American Oil Chemists' Society. Jul. 2008. Vol. 85, No. 7, páginas 621-628. ISSN 1558-9331(electronic).	

### 2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente solicitud divulga un procedimiento de conservación del aceite de oliva a baja temperatura evitando su cristalización, pero manteniendo las propiedades físico-químicas y sus propiedades sensoriales.

El procedimiento, de las reivindicaciones 1- 4, consiste en la administración de pulsos ultrasónicos, durante 10 minutos, sobre el aceite de oliva a una potencia entre 300 -350 W, y a una temperatura inferior a 30° C.

D01 divulga un método de conservación y envasado de aceite mediante la utilización de un gas inerte a baja presión con el objetivo de reemplazar el oxígeno contenido en el aceite. De manera similar D02 divulga la utilización de atmosferas modificadas conteniendo mezclas de CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> para la conservación de aceite de oliva.

D03 divulga un procedimiento de conservación y esterilización de productos alimenticios, particularmente vegetales, que se caracteriza por comprender una serie de etapas como son: tratamiento con ultrasonidos, radiación ultravioleta y micro filtrado, seguido de un tratamiento con atmosfera de ozono y secado.

D04 divulga un procedimiento para controlar la solidificación o cristalización de un alimento conteniendo materia grasa mediante la utilización de un campo magnético.

D05 divulga un procedimiento para producir la cristalización de un líquido, preferiblemente un aceite vegetal o un producto a base de grasa animal, mediante la utilización de un tratamiento por ultrasonidos.

D06 se relaciona con el uso de ultrasonidos de alta frecuencia como procedimiento para alterar la cristalización de modelos lipídicos, como la leche entera deshidratada. Este estudio describe que la aplicación de este tipo de técnicas de ultrasonidos permite mayor rapidez del proceso de cristalización, así como la generación de cristales de menor tamaño.

Tanto D01 como D02 pueden ser tomados como documentos del estado de la técnica más cercanos al objeto de la invención. La diferencia entre estos y la presente solicitud sería la utilización de ultrasonidos para la conservación del aceite de oliva. El efecto técnico producto de esta diferencia sería el de, además de evitar la cristalización del aceite en su almacenamiento, la eliminación parcial o total de gases, principalmente oxígeno, disuelto en el aceite, consiguiendo minimizar las reacciones de oxidación, que pueden originar durante su almacenaje perdidas de calidad del aceite. Por tanto, el problema que plantearía la invención sería la provisión de método físico para la conservación del aceite de oliva que evite la cristalización del mismo cuando se almacena a baja temperatura. Aunque el tratamiento con ultrasonidos es un tratamiento ampliamente utilizado en la esterilización y conservación de productos alimenticios, como se describe en D03, no se puede derivar de manera obvia de los documentos citados, tomados solos o en combinación, que la utilización de los ultrasonidos de frecuencia entre 300-350 W fuese adecuada para evitar la cristalización del aceite de oliva durante su conservación a baja temperatura. Es más, en varios de los documentos del estado de la técnica la sonicación se ha utilizado para controlar el tamaño de los cristales que se querían generar, es decir, justo el proceso contrario. En base a los documentos del estado de la técnica, las reivindicaciones 1-4 de la presente invención cumplirían con los requisitos de novedad y actividad inventiva según se menciona en los arts. 6 y 8 de la ley 11/1986.

La reivindicación 5 define un producto por el procedimiento de las reivindicaciones 1-4, el cual no se refiere a un proceso de fabricación del aceite de oliva, sino un procedimiento de conservación de un aceite de oliva. Sin embargo, tal y como aparece redactada, la reivindicación va dirigida a un producto. En virtud de los documentos del estado de la técnica esta reivindicación carecería de novedad, puesto que cualquier aceite de oliva, incluso aunque fuese tratado con un método de conservación distinto, sería inherentemente el mismo al de la reivindicación 5, a menos que se divulgasen las características técnicas, por ejemplo de composición, que hiciesen de este producto, un aceite distinto a todos los demás. Así pues, la reivindicación 5 de la presente invención no cumpliría con lo mencionado en los arts. 6 y 8 de la ley 11/1986.