

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 393**

51 Int. Cl.:

C11B 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2007 E 07730513 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2009085**

54 Título: **Uso del carbonato cálcico como coadyuvante tecnológico en los procesos de extracción de aceites y grasas**

30 Prioridad:

19.04.2006 ES 200600992

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.10.2016

73 Titular/es:

**MINERA DEL SANTO ÁNGEL, S.L. (100.0%)
C/ Virgen del Rosario s/n
41565 Gilena, Sevilla, ES**

72 Inventor/es:

**MOYA VILAR, MANUEL;
FERNÁNDEZ VALDIVIA, DIEGO GINÉS;
DÍAZ RODRÍGUEZ, MARCO ANTONIO y
ESPINOLA LOZANO, FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 586 393 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso del carbonato cálcico como coadyuvante tecnológico en los procesos de extracción de aceites y grasas

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

[0001] La presente invención está relacionada con el uso del carbonato cálcico como coadyuvante tecnológico en los procesos de extracción de aceites y grasas, más concretamente aceite de oliva virgen.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

[0002] Entre el 98% y el 99% del aceite contenido en las aceitunas está constituido por los triglicéridos que se acumulan en las células de mesocarpio, en las vacuolas, y en menor cantidad se encuentra disperso en el citoplasma.

15

[0003] En la operación de extracción para la obtención de aceite de oliva de calidad hay que cuidar muchos detalles, condición indispensable para su extracción es que se haga por procedimientos físico-mecánicos y en condiciones, especialmente térmicas, que no produzcan ninguna alteración. En estos términos, la normativa europea define los aceites de oliva vírgenes como "aceites obtenidos a partir del fruto del olivo únicamente por procedimientos mecánicos u otros procedimientos físicos, en condiciones que no ocasionen la alteración del aceite, y que no hayan sufrido tratamiento alguno distinto del lavado, la decantación, el centrifugado y la filtración, con exclusión de los aceites obtenidos mediante disolventes, mediante coadyuvantes de acción química o bioquímica, o por procedimientos de reesterificación y de cualquier mezcla con aceites de otra naturaleza (Anexo del Reglamento CE 1513/2001).

25

[0004] Se obtienen aceites de calidad cuando partiendo de aceitunas enteras, sanas y en un idóneo estado de maduración se procesan lo más rápidamente posible, debido a que el almacenamiento o atrojado desencadena procesos fermentativos sobre el fruto. La operación de molienda o trituración tiene como objetivo romper las células de la pulpa, mesocarpio, y provocar la salida del aceite contenido en las vacuolas. Hasta 1960 la tecnología oleícola había utilizado únicamente los molinos de rulos, pero hoy día se utilizan los molinos de martillos con los que se puede obtener un alto grado de eficacia en la ruptura celular, aunque provocan emulsiones en la pasta al girar a grandes revoluciones (3.000 rpm).

35

[0005] El rendimiento graso industrial está relacionado con el grado de molienda, regulado en el molino de martillos por el diámetro de las perforaciones de la criba o rejilla (luz del tamiz). Por lo general y dependiendo de la variedad de aceituna molturada la luz del tamiz debe incrementarse conforme aumenta el índice de madurez de la aceituna.

40

[0006] El aceite liberado mecánicamente debe abandonar los tejidos celulares en forma de pequeñas gotas que a su vez puedan dar lugar a gotas mayores hasta formar bolsas que puedan separarse como una fase continua. Esta etapa se lleva a cabo en una termobatidora, dentro de unos límites muy estrictos de temperatura para no favorecer la pérdida de productos volátiles, responsables del aroma del aceite, y que no se inicien procesos de oxidación y enranciamiento. El aceite de oliva virgen es considerado como el zumo oleoso de un fruto, aceituna, y con una buena elaboración se deben mantener sin alteraciones su aroma, sabor y los componentes minoritarios que lo caracterizan.

45

[0007] La temperatura y duración del batido da como resultado el incremento de rendimiento en aceite en la extracción, cualquiera que sea el sistema de extracción: presión, centrifugación o percolación. No obstante, dicho incremento de temperatura y tiempo de batido tienen una incidencia negativa sobre la calidad y el contenido de antioxidantes y vitaminas en los aceites de oliva vírgenes (Hermoso et al., 1998).

50

[0008] En un proceso industrial, el rendimiento de la extracción oscila entre el 80% y el 90% del aceite total porque no se suelta todo el aceite presente en las aceitunas, queda algo en las células que no se han roto, en el sistema coloidal de la pasta de aceituna (microgeles) y ligado en forma de emulsión con el agua de vegetación. La dificultad de liberar este aceite radica en el hecho de que las gotitas de aceite disperso o emulsionado están rodeadas por una membrana lipoproteínica (fosfolípidos y proteínas) que las mantienen en ese estado, dificultando la unión de las mismas (Boskou, 1998).

55

[0009] Para obtener un buen aceite de calidad, tanto desde el punto de vista nutritivo como organoléptico se debe:

60

- a) Partir de frutos sanos y enteros, preferentemente recogidos del árbol.
- b) Óptimo estado de maduración y humedad, para evitar la adición de agua al proceso.

- c) Procesar la aceitunas recién recolectadas en un plazo no superior a 24 horas.
- d) Romper la mayoría de las células evitando la formación de emulsiones.
- e) Batir la pasta a temperatura moderada y sin alargar el tiempo de batido excesivamente.

- 5 **[0010]** Cualquier profesional de una almazara sabe que en las condiciones de operación antes mencionadas el rendimiento industrial puede caer, en bastantes ocasiones, entre un 10 y un 20% del contenido graso. Fácilmente se pueden perder entre 2 y 4 kg de aceite por cada 100 kg de aceituna cuando aparecen las llamadas "pastas difíciles" o pastas emulsionadas.
- 10 **[0011]** Los coadyuvantes tecnológicos se emplean, en la extracción, con el objetivo de recuperar la mayor parte del aceite retenido por las pastas. Estas sustancias se suelen adicionar en la termobatidora y ayudan a corregir la estructura celular, modifican las propiedades físico-mecánicas de las pastas y facilitan la separación del aceite. En España se viene utilizando desde 1986 (Orden de 13 de enero de 1986 del Ministerio de Sanidad y Consumo) el silicato magnésico hidratado (talco natural) y desde 1989 (Orden de 30 de noviembre de 1989 del Ministerio de Sanidad y Consumo) la carbohidrasa (pectinasas, celulasas y hemicelulasas) procedente de *Aspergillus aculeatus*.
- 15 No obstante, la normativa europea prohíbe, como se ha indicado anteriormente, la utilización de coadyuvantes tecnológicos biológicamente activos en la elaboración de los aceites de oliva vírgenes, no existiendo alternativas al uso del talco como coadyuvante tecnológico para la extracción de aceite de oliva virgen y virgen extra.
- 20 **[0012]** El aumento de temperatura y duración del batido da como resultado el incremento de rendimiento en aceite en la extracción, no obstante, dicho incremento tiene una incidencia negativa sobre la calidad de los aceites de oliva vírgenes. Por tanto, otra característica relevante para los coadyuvantes tecnológicos es que con su empleo se obtengan rendimientos de extracción superiores o similares a los obtenidos con el aumento de la temperatura, pero manteniendo
- 25 la calidad de los aceites. Esta circunstancia hace aún más difícil si cabe obtener sustancias alternativas que puedan ser empleadas en estos procesos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

30 DEFINICIONES:

[0013] Coadyuvante tecnológico: cualquier sustancia que no se consuma como ingrediente alimenticio en sí, que se utilice intencionadamente en la transformación de materias primas, de productos alimenticios o de sus ingredientes, para cumplir un objetivo tecnológico determinado durante el tratamiento o la transformación, y que

35 pueda tener como resultado la presencia no intencionada, pero técnicamente inevitable, de residuos de dicha sustancia o de sus derivados en el producto acabado, siempre que dichos residuos no presenten riesgo sanitario y no tengan efectos tecnológicos en el producto acabado (Real Decreto 3177/1983 de 16 de noviembre).

[0014] La presente invención proporciona un nuevo coadyuvante tecnológico, carbonato cálcico y/o piedra caliza, en

40 procesos de extracción de aceites y grasas.

[0015] Entendiendo que el carbonato cálcico está autorizado como aditivo alimentario, y debido a su alto peso específico (2,72 g/cm³), que lo hace fácilmente eliminable por centrifugación, se procedió a la elaboración de estudios para el uso del carbonato cálcico (CAS-Nº 471-34-1; EINECS 207-439-9) y de la piedra caliza (CAS-Nº

45 1317-65-3; EINECS 215-279-6) como coadyuvantes tecnológico en los procesos de extracción de aceites y grasas, más preferentemente aceites vegetales, aun más preferentemente aceite de oliva, y todavía más preferentemente aceite de oliva virgen y/o virgen extra.

[0016] Finalmente, se han analizado las características de los aceites obtenidos con el uso del coadyuvante,

50 comprobando que todos ellos cumplen con las especificaciones de calidad reguladas por la Unión Europea, que les otorgaría la calificación de "aceite de oliva virgen extra" y que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los aceites obtenidos con o sin coadyuvante (testigos).

[0017] Así, un primer aspecto de la presente invención está relacionado con el uso de un compuesto que comprenda

55 carbonato cálcico como coadyuvante tecnológico, preferentemente en la industria alimentaria, más preferentemente en procesos de extracción de aceites y grasas, más preferentemente aceites vegetales, aun más preferentemente aceite de oliva, y todavía más preferentemente aceite de oliva virgen o virgen extra. En una realización preferida de este aspecto de la invención el coadyuvante tecnológico es piedra caliza. En adelante este compuesto será denominado "compuesto de la invención".

60 **[0018]** En una segunda realización del primer aspecto de la invención el compuesto de la invención comprende una

riqueza de carbonato cálcico de al menos el 90%, sucesivamente y más preferentemente de al menos el 95, 98, 99%, y todavía más preferentemente del 99,28%.

5 **[0019]** En una tercera realización de la invención y según la segunda realización de la invención, el compuesto de la invención presenta una humedad de menos del 5%, más preferentemente de menos del 3% y todavía más preferentemente de menos del 1%.

10 **[0020]** En una cuarta realización de la invención y según cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto de la invención presenta un diámetro de partícula máximo de 55 μm , más preferentemente inferior a 44 μm ; más preferentemente entre 10-0,1 μm y en realizaciones sucesivamente más preferidas entre 5-1 μm , 4-1,5 μm , 3,5-2 μm , 3-2,5 μm , y todavía más preferentemente un diámetro medio de 2,65 μm .

15 **[0021]** En una quinta realización de la invención y según cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto de la invención es empleado en dosis de al menos el 0,01%, en realizaciones sucesivamente más preferidas de entre el 0,01-30%, 0,1-20%, 0,5-10%, 1-5%, y todavía más preferentemente de 1% o 3%.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

20 **[0022]**

FIG 1: Variación del rendimiento de extracción según la variedad de aceituna y el porcentaje de carbonato cálcico adicionado.

FIG 2: Variación del rendimiento de extracción debido a la adición de carbonato cálcico.

FIG 3: Gráfico de interacción del rendimiento de extracción frente a la dosis de carbonato para dos temperaturas.

25 **FIG 4:** Gráfico de interacción del rendimiento de extracción frente a la temperatura.

FIG 5: Superficie de respuesta para el rendimiento, manteniendo la temperatura constante a 30° C.

FIG 6: Variación del rendimiento de extracción según la variedad de aceituna y los porcentajes de carbonato cálcico y talco empleados.

FIG 7: Análisis Granulométrico del carbonato cálcico empleado en los ensayos.

30

EXPLICACIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 **[0023]** La eficacia del coadyuvante tecnológico propuesto (carbonato cálcico y piedra caliza) se ha evaluado a nivel de laboratorio utilizando el analizador de rendimientos Abencor para tres importantes variedades de aceitunas: Picual, Hojiblanca y Arbequina, con diferentes índices de madurez.

40 **[0024]** Los resultados obtenidos en los ensayos ponen de manifiesto que la utilización del carbonato cálcico micronizado permite aumentar los rendimientos de extracción hasta 4,51 kg de aceite por cada 100 kg de aceituna en la variedad Picual, 4,37 kg de aceite por cada 100 kg de aceituna de la variedad Hojiblanca y 2,63 kg de aceite por cada 100 kg de aceituna de la variedad Arbequina, con respecto a los ensayos realizados sin el uso de coadyuvantes, dependiendo dicha cantidad de la variedad, índice de madurez y humedad de las aceitunas, resultando su eficacia mayor en el tratamiento de pastas emulsionadas, también llamadas "pastas difíciles".

45 **[0025]** Los siguientes ejemplos de realización de la invención no pretenden ser limitantes de la misma y únicamente la ilustran para su mejor comprensión.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Ejemplo 1. Carbonato cálcico utilizado

50

[0026] Las características físico-químicas del carbonato cálcico empleado para la realización de los siguientes ejemplos de realización se muestran a continuación:

- Riqueza de carbonato cálcico	99,28%
55 - pH	8,2
- Peso específico	2,72 gr/cm ³
- Dureza	3
- Densidad aparente	1,20 gr/cm ³
- Superficie específica	5,8 m ² /gr

60

[0027] En la siguiente tabla se muestran otras características técnicas del carbonato cálcico empleado y en la Fig 7

se muestra una gráfica en la que se representa su granulometría.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	RESULTADOS DE ENSAYO TOLERADOS
Granulometría	Rechazos a $44 \mu\text{m} < 0'1 \%$
	% inferior a $1'95 \mu\text{m} 41'2 \pm 7 \%$
	Diámetro medio $2'65 \pm 0'5 \mu\text{m}$
Blancura (en seco)	$L^*: 94'4 \pm 1'0$ $a^*: 0'3 \pm 1'5$ $b^*: 3'4 \pm 0'6$
Humedad	$< 1'0 \%$
Densidad aparente	$1'20 \pm 0'2 \text{ gr/cc}$

[0028] Los ensayos se han realizado con muestras de aceitunas (*Olea europea* L.) de tres variedades: Picual, Hojiblanca y Arbequina, la primera procedente de Jaén y las otras dos procedentes de Gilena (Sevilla). Todas las muestras han sido caracterizadas mediante la determinación del índice de madurez (Uceda y Frías, 1975), la humedad y materias volátiles en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ y el contenido en aceite según el método soxhlet (Reglamento CEE 2568/91). Los resultados se muestran en la siguiente tabla (Tabla 1).

TABLA 1. Caracterización de las muestras de aceitunas

Variedad de aceituna	Índice de madurez	Humedad y materias volátiles, %	Aceite, %	Sólidos, %
Picual 1	3,2	48,86	19,90	31,24
Picual 2	3,8	42,26	22,56	35,18
Picual 3	5,5	43,35	23,06	33,59
Picual 4	5,6	44,25	28,89	26,87
Hojiblanca	4,9	42,30	27,13	30,57
Arbequina	4,5	44,64	29,24	26,13

Los datos corresponden a valores medios de tres réplicas

Ejemplo 3. Extracción de aceite y rendimiento

[0029] Los aceites han sido extraídos utilizando el analizador de rendimientos Abencor. Este equipo consta, esencialmente, de los tres elementos básicos para simular, a nivel de laboratorio, el proceso industrial de obtención de aceite de oliva virgen: molino de martillos, termobatidora y centrífuga de sólidos, y una serie de elementos auxiliares (Martínez et al., 1975).

[0030] Las condiciones generales de trabajo se detallan a continuación, mientras que la temperatura del agua de la batidora y el tiempo de batido se especifican en cada apartado de resultados experimentales:

- Diámetro de la criba del molino: 5,5 mm.
- Masa de aceituna batida: 500 g.
- Tiempo de centrifugación: 1 min.
- Adición de agua caliente ($\approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$) para arrastre: 100 mL.
- Tiempo de centrifugación con el agua añadida: 1 min.

[0031] Después de la centrifugación el aceite obtenido se ha decantado en una probeta durante, al menos, 3 horas, se ha filtrado con papel de filtro y se ha guardado a 4°C en atmósfera de N_2 hasta su análisis.

[0032] También se ha tomado una muestra del orujo que queda en la centrífuga para determinar la cantidad de aceite retenido en el mismo, mediante el método soxhlet, y poder evaluar por diferencia con el aceite inicial, presente

en la aceitunas, el rendimiento de extracción (kg de aceite por cada 100 kg de aceitunas procesadas). Se ha optado por este método en lugar de determinar el rendimiento mediante el volumen de aceite obtenido por ser más preciso, puesto que las medidas gravimétricas se realizan con mayor precisión que las volumétricas.

5 [0033] Se han realizado varios diseños experimentales que van desde la simple comparación de rendimientos con el uso o no de carbonato a la variación de la dosis del mismo con objeto de determinar la dosis óptima. También se han realizado diseños factoriales completos 22 y de superficies de respuesta, Box-Behnken, para evaluar conjuntamente la adición de carbonato, la temperatura y el tiempo de batido de la pasta de aceituna (Montgomery, D. C. Diseño y Análisis de Experimentos. Limusa Wiley. México, 2002.).

10

[0034] En todos los casos se ha realizado un tratamiento estadístico de los resultados, utilizando para los análisis de varianza (ANOVA) el paquete estadístico Statgraphics Plus 5.1 de Statistical Graphics Corp., Rockville, MD, USA y para los diseños estadísticos de experimentos el programa informático Design-Expert versión 6.0.6 de Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA.

15

Ejemplo 3. Eficacia del carbonato

[0035] Se han realizado ensayos puntuales de aplicación del carbonato cálcico utilizando dosis de 1% y 2%. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para muestras de aceitunas Picual, Hojiblanca y Arbequina, batiendo en todos los casos la pasta de aceituna a 30 °C (temperatura del agua de la termobatidora) durante 55 minutos.

[0036] Así mismo, en la Tabla 2 se muestran los valores del parámetro estadístico p resultantes del ANOVA y el resultado de aplicar el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD).

25 TABLA 2. Rendimientos (kg de aceite/100 kg de aceitunas)

Carbonato adicionado	Picual 1	Picual 2	Hojiblanca	Arbequina
0 % (Testigo)	15.38 ± 0.29 ^a	18.55 ± 0.13 ^a	19.55 ± 0.55 ^a	22.33 ± 0.36 ^a
1 %	16.66 ± 0.18 ^b	19.53 ± 0.08 ^b	22.16 ± 0.22 ^b	24.71 ± 0.19 ^b
2 %	16.75 ± 0.10 ^b	19.33 ± 0.10 ^b	23.28 ± 0.52 ^b	24.89 ± 0.49 ^b
ANOVA	p < 0.04	p < 0.02	p < 0.03	p < 0.03

35

Valor medio ± error estándar.

La misma letra como superíndice en una columna indica que no hay diferencias significativas entre ellos para un nivel de confianza del 95 %.

40

[0037] De la Tabla 2 se deduce que el uso de carbonato cálcico mejora el rendimiento de la extracción en 1,37 puntos (kg de aceite/100 kg de aceituna) para la muestra Picual 1; en 0,98 puntos para la muestra Picual 2; en 3,73 puntos para la muestra de Hojiblanca (lo que supone un aumento del 19% del rendimiento); y 2,56 puntos para la muestra de Arbequina.

45

[0038] La diferencia de rendimiento observado entre las muestras Picual 1 y Picual 2 está relacionada con el incremento del índice de madurez. El incremento de dicho índice disminuye la necesidad de emplear el coadyuvante, o sea, éste es especialmente útil para aceitunas de bajo índice de madurez, principio de campaña, y para aquellas que originen pastas difíciles, como por ejemplo las aceitunas heladas.

50

[0039] Los datos de la Tabla 2 se han representado en la Figura 1 y en ella se observa gráficamente el incremento del rendimiento de extracción obtenido, en todos los casos, debido a la adición de carbonato cálcico.

Ejemplo 3.2. Determinación de la dosis recomendada

55

[0040] Se han realizado dos series de experimentos con muestras de aceitunas Picual y Arbequina para determinar las dosis más apropiadas de uso del carbonato cálcico.

[0041] En la Tabla 3 se muestran los datos de rendimiento para las muestras Picual 4 y Arbequina. El batido de la pasta de aceituna se ha realizado a 30 °C (temperatura del agua de la termobatidora) durante 55 minutos.

60

TABLA 3. Rendimientos (kg aceite/100 kg aceitunas) para diferentes dosis de carbonato adicionado

	Carbonato adicionado, %	Picual 4	Arbequina
5	0.0	18.73	22.33
	0.1	--	22.88
	0.25	--	23.79
	0.5	22.23	24.52
10	1.0	23.21	24.71
	1.5	--	25.25
	2.0	23.26	24.89
	3.0	22.94	--
	4.0	23.31	24.52
15	8.0	23.05	24.34

[0042] Los valores de la Tabla 3 se han representado en la Figura 2 mediante puntos, observándose como, en ambos casos, el rendimiento de extracción se incrementa con el porcentaje de carbonato cálcico añadido, hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual parece ser que hay una pequeña disminución del rendimiento, seguramente debido al aceite que queda retenido en el propio carbonato.

[0043] Los datos de la Tabla 3 se han ajustado, mediante regresión no lineal con el programa SigmaPlot 9 de Systat Software Inc., a las ecuaciones siguientes, donde R es el rendimiento (kg de aceite/100 kg de aceitunas) y C es la dosis de carbonato cálcico adicionado (%).

[0044] Para la variedad Picual:

$$R = 18,73 + \frac{5,0805C}{0,1881+C} - 0,0856C \quad (1)$$

[0045] Para la variedad Arbequina:

$$R = 22,33 + \frac{3,5129C}{0,3305+C} - 0,1854C \quad (2)$$

[0046] Las ecuaciones anteriores se han empleado para representar las líneas continuas de la Figura 2, observándose un buen ajuste, y para determinar el valor óptimo de adición de carbonato cálcico.

[0047] Para la variedad Picual la dosis óptima de adición de carbonato es 3,1%, que daría un rendimiento de aceite máximo del 23,24%, es decir 4,51 kg de aceite más por cada 100 kg de aceitunas frente a la no utilización de carbonato (24,1% de aumento).

[0048] Para la variedad Arbequina la dosis óptima de carbonato es 2,1%, que daría un rendimiento máximo del 24,96%, es decir, 2,63 kg de aceite más por cada 100 kg de aceitunas frente a la no utilización de carbonato (12,18% de aumento).

[0049] No obstante, como puede observarse en la Figura 2 estos máximos no son muy acusados y por ello existe un rango amplio de variación de la dosis de carbonato cálcico añadido sin que con ello se resienta apreciablemente el rendimiento de extracción.

Ejemplo 3.3. Estudio combinado de la dosis de carbonato y la temperatura de batido

[0050] Con el objetivo de conocer simultáneamente qué efecto tiene la temperatura de batido de la pasta y la dosis de carbonato empleada, y comprobar si ambos factores interaccionan entre ellos, se ha realizado un diseño factorial completo 22 con la muestra de aceitunas Picual 3. La Tabla 4 muestra el diseño experimental y los rendimientos obtenidos, manteniendo las condiciones experimentales generales y batiendo la pasta de aceituna en todos los casos durante 20 minutos.

TABLA 4 Diseño experimental y rendimientos

Orden de ejecución	Factores		Respuesta
	Temperatura. °C	Carbonato adicionado. %	Rendimiento, %
4	20	0	16,06
3	40	0	17,11
1	20	1	17,96
2	40	1	18,20

A la vista de los resultados se obtiene la siguiente información:

- a) Valor medio: $(16,06+17,11+17,96+18,20)/4 = 17,33\%$
- b) Efecto de la temperatura: $(-16,06+17,11-17,96+18,20)/2 = 0,64\%$
- c) Efecto del carbonato: $(-16,06-17,11+17,96+18,20)/2 = 1,49\%$
- d) Efecto de interacción: $(16,06-17,11-17,96+18,20)/2 = -0,40\%$

[0051] En primer lugar se ha comprobado que la variación observada en el rendimiento es debida a un efecto real de cada factor y no al error experimental, para tal fin se han hecho tres réplicas de un punto, obteniendo una desviación estándar de 0,25 y un error estándar de 0,15. Luego podemos aceptar que todos los efectos tienen significación estadística.

[0052] La adición de carbonato tiene mayor efecto que la elevación de temperatura, puesto que una adición de carbonato del 1% hace aumentar el rendimiento en 1,49 puntos (9,3% de aumento en el rendimiento), mientras que la elevación de temperatura de 20 °C a 40 °C solo hace aumentar el rendimiento 0,64 puntos. Esta conclusión es muy interesante porque trabajando a baja temperatura se obtienen aceites de mejor calidad.

[0053] Por otra parte, observamos un pequeño efecto de interacción entre la temperatura y el carbonato adicionado, -0,40%, tal y como muestran las Figuras 3 y 4 de los gráficos de interacción.

[0054] En los gráficos de interacción se observa que las líneas no son paralelas, luego el efecto de la temperatura es mayor para una concentración 0% de carbonato que para una concentración 1% de carbonato, y el efecto de la adición de carbonato es mayor a temperatura baja, 20 °C, que a temperatura alta, 40°.

Ejemplo 3.4. Estudio combinado de la dosis de carbonato y el tiempo de batido

[0055] De forma similar a la anterior, a la muestra de aceitunas Picual 3 se le ha realizado un diseño factorial completo 22 para conocer simultáneamente los efectos del tiempo de batido de la pasta de aceituna y la adición de carbonato a la misma sobre el rendimiento de aceite. La Tabla 5 muestra el diseño experimental y los rendimientos obtenidos, manteniendo las condiciones experimentales generales y la temperatura del agua de la termobatidora a 20 °C.

TABLA 5 Diseño experimental y rendimientos

Orden de ejecución	Factores		Respuesta
	Tiempo. min	Carbonato adicionado. %	Rendimiento, %
4	20	0	16,06
3	90	0	19,04
1	20	1	17,96
2	90	1	19,76

A la vista de los resultados se obtiene la siguiente información:

- a) Valor medio: $(16,06+19,04+17,96+19,76)/4 = 18,21\%$
- b) Efecto del tiempo: $(-16,06+19,04-17,96+19,76)/2 = 2,39\%$
- 5 c) Efecto del carbonato: $(-16,06-19,04+17,96+19,76)/2 = 1,31\%$
- d) Efecto de interacción: $(16,06-19,04-17,96+19,76)/2 = -0,59\%$

10 **[0056]** En este caso el aumento en el tiempo de batido tiene mayor efecto que la adición de carbonato, observándose que el efecto debido a la adición de carbonato, 1,31%, es muy parecido al obtenido anteriormente, 1,49%.

[0057] También se observa un ligero efecto de interacción, -0,59%.

Ejemplo 3.5. Estudio combinado de la dosis de carbonato, la temperatura y el tiempo de batido

15 **[0058]** Para optimizar el rendimiento de extracción de aceite en función de la temperatura de batido, el tiempo de batido y la adición de carbonato se ha realizado un diseño experimental basado en la Metodología de Superficie de Respuesta, la cual nos permite inspeccionar una respuesta, que se puede mostrar como una superficie, cuando los
 20 experimentos investigan el efecto que tiene el variar factores cuantitativos en los valores que toma una variable dependiente o respuesta. Esto es, se trata de encontrar los valores óptimos de las variables independientes o factores que maximizan la respuesta.

TABLA 6 Diseño experimental y rendimientos

Orden de ejecución	Factores			Respuesta	
	T: Temperatura, °C	t: Tiempo, min	C: Carbonato adicionado. %	R: Rendimiento, %	
8	40	55	2	22.76	
30	2	40	20	1	20.91
	7	20	55	2	21.95
	10	30	90	0	19.34
	12	30	90	2	23.82
35	13	30	55	1	22.38
	14	30	55	1	21.93
	11	30	20	2	20.35
	6	40	55	0	18.99
40	15	30	55	1	21.85
	16	30	55	1	22.91
	3	20	90	1	21.77
	5	20	55	0	14.00
45	9	30	20	0	17.20
	1	20	20	1	18.65
	4	40	90	1	23.97

50 Los datos obtenidos se han ajustado a un modelo explicativo utilizando el paquete estadístico Design-Expert. A continuación, se muestra el correspondiente modelo ajustado a los factores temperatura (T), tiempo (t) y dosis de carbonato (C), Ecuación (3), y en la Tabla 7 se muestra el análisis de varianza.

(3) Rendimiento (%) = $-7,81089 + 1,35475 T + 0,042107 t + 18,235C - 0,0187 T^2 - 1,995 C^2 - 0,718 T C + 0,010225 T^2 C$

55

60

TABLA 7 Análisis de varianza para el modelo ajustado

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor de F	Valor de p (Prob. > F)
Modelo	102,59		14,66	80,42	< 0,0001
T: Temperatura	13,16	7	13,16	72,20	< 0,0001
t: Tiempo	17,38	1	17,38	95,34	< 0,0001
C: Carbonato	14,55	1	14,55	79,86	< 0,0001
T ²	2,87	1	2,87	15,76	0,0041
C ²	15,92	1	15,92	87,36	< 0,0001
T C	4,37	1	4,37	23,97	0,0012
T ² C	2,09	1	2,09	11,47	0,0095
Residual	1,46	8	0,18		
Falta de ajuste	0,74	5	0,15	0,63	0,6987
Error puro	0,71	3	0,24		
Total	104,05	15			

R ²	0,9860
R ² de ajuste	0,9737
R ² de predicción	0,9283

25

[0059] En la Tabla 7 se puede ver que un valor de F igual a 80,42 implica que el modelo es significativo, que un valor de la Falta de Ajuste igual a 0,63 implica que no es significativo con respecto al error puro y que el valor del coeficiente de determinación de ajuste 0,9737 está razonablemente de acuerdo con el de predicción 0,9283, por lo que se puede considerar que el modelo obtenido sirve para predecir el rendimiento de la extracción como una función de las tres variables de operación estudiadas.

30

[0060] Con el fin de analizar la influencia de cada punto experimental sobre el modelo, se realizaron los diagnósticos estadísticos de Leverage, residual estandarizado y la distancia de Cook en la respuesta, encontrándose que éstos estaban dentro de los rangos normales, por lo que se puede decir que el modelo es estable en el rango estudiado.

35

[0061] Para observar los efectos de los factores, en el intervalo estudiado, sobre la respuesta (rendimiento) se obtuvo la gráfica de perturbación. Para ello se mantuvieron constantes dos factores variándose el otro dentro del rango de diseño y se determinó el valor de la variable respuesta, observándose que el factor que tiene menor influencia sobre el rendimiento es la temperatura. Por tanto, en la Figura 5 se ha representado la superficie de respuesta y el gráfico de contorno, correspondiente, en función de los factores tiempo y dosis de carbonato añadida para una temperatura de 30 °C.

40

[0062] La optimización se ha realizado mediante la metodología de la función deseada utilizando el paquete estadístico Design-Expert con el que se han encontrado las soluciones que se muestran en la Tabla 8.

45

TABLA 8. Óptimos del modelo ajustado

Número	Temperatura, °C	Tiempo, min	Carbonato, %	Rendimiento, %	Función deseada
1	37	89	1,4	24,50	1,000
2	40	87	1,3	24,40	1,000
3	38	85	1,4	24,31	1,000
4	33	90	1,6	24,30	1,000

50

[0063] Por otra parte, el modelo ajustado nos permite también comparar diferentes opciones de trabajo como se muestra en la Tabla 9.

55

60

TABLA 9. Diferentes opciones para las variables de operación

	Temperatura, °C	Tiempo, min	Carbonato, %	Rendimiento, %
5	30	55	0	18,31
	30	55	1	22,22
10	30	55	1,5	22,68
	30	55	2	22,13
	40	90	0	20,25
	20	90	2	23,54
15	20	20	0	12,65
	20	20	2	20,60

20 **[0064]** Para unas condiciones de operación consideradas normales, 30 °C de temperatura y 55 min de batido, el no usar carbonato, rendimiento 18,31%, y utilizar 1,5% de carbonato, rendimiento 22,68%, supone una mejora de 4,37 puntos, es decir, una mejora del 24% en el rendimiento.

25 **[0065]** El carbonato permite trabajar a temperaturas bajas, 20 °C, obteniendo más rendimiento, 23,54%, que trabajando a temperaturas altas, 40 °C, rendimiento 20,25%, para un tiempo de batido de 90 min.

30 **[0066]** En el caso extremo de trabajar a temperaturas bajas 20 °C y tiempos de batidos bajos 20 min, el rendimiento entre no utilizar carbonato 12,65% o utilizarlo, 20,60%, supone una mejora de 7,95 puntos que se traduce en una mejora del rendimiento del 63%.

Ejemplo 3.6. Comparación entre el carbonato cálcico y el talco

35 **[0067]** Con objeto de comparar la eficacia de extracción entre el carbonato cálcico y el talco, coadyuvantes tecnológicos de acción física y por tanto de la misma naturaleza, se ha realizado una serie de ensayos utilizando dosis de 1% y 2% de ambos. El talco utilizado, marca Talcoliva, es comercializado por la empresa Luzenac Group.

40 **[0068]** En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos para muestras de aceitunas Picual y Arbequina, batiendo en todos los casos la pasta de aceituna a 30 °C (temperatura del agua de la termobatidora) durante 55 minutos.

TABLA 10. Rendimientos (Kg de aceite/100 kg de aceitunas)

	Coadyuvante adicionado	Picual 1	Picual 2	Arbequina
45	0 % (Testigo)	15.38 ± 0.29 ^a	18.55 ± 0.13 ^a	22.33 ± 0.36 ^a
	1 % Carbonato	16.66 ± 0.18 ^{bc}	19.53 ± 0.08 ^b	24.71 ± 0.19 ^b
50	1 % Talco	16.03 ± 0.07 ^b	19.34 ± 0.10 ^b	24.66 ± 0.23 ^b
	2 % Carbonato	16.75 ± 0.10 ^c	19.33 ± 0.10 ^b	24.89 ± 0.49 ^b
	2 % Talco	16.61 ± 0.14 ^{bc}	19.46 ^b	25.26 ± 0.36 ^b
55	ANOVA	p < 0.02	p < 0.01	p < 0.02

Valor medio ± error estándar.

La misma letra como superíndice en una columna indica que no hay diferencias significativas entre ellos para un nivel de confianza del 95 %.

60

[0069] Los datos de la Tabla 10 se han representado en la Figura 6 y en ella se observa gráficamente el incremento del rendimiento de extracción obtenido, en todos los casos, debido a la adición de un coadyuvante tecnológico y como la adición de carbonato cálcico mejora el rendimiento respecto a la adición de talco.

5 [0070] Una vez realizado el correspondiente tratamiento estadístico a los datos concluimos que no hay diferencias significativas para un nivel de confianza del 95% ($p=0,05$) entre el rendimiento obtenido utilizando la misma dosis de carbonato o talco, no obstante, a nivel de medias, el rendimiento obtenido con carbonato supera en la mayoría de los casos al rendimiento obtenido con talco.

10

Ejemplo 3.7. Calidad de los aceites obtenidos con carbonato cálcico

[0071] Para evaluar la calidad de los aceites obtenidos, empleando carbonato cálcico, se han tenido en cuenta los criterios de calidad establecidos en el Reglamento (CE) nº 1989/2003 de la Comisión de 6 de noviembre de 2003 que modifica el Reglamento (CEE) nº 2568/91, relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. En la Tabla 11 se muestran algunos resultados.

15

TABLA 11. Parámetros de calidad de los aceites obtenidos

20

Variedad de aceituna	de Carbonato adicionado	Determinaciones analíticas			
		Acidez %	Índice de peróxidos mEq O ₂ /kg	K ₂₃₂	K ₂₇₀
Picual 1	0% (Testigo)	0,14	7,96	1,57	0,13
	1%	0,15	7,43	1,40	0,12
	2%	0,16	8,08	1,40	0,14
Picual 2	0% (Testigo)	0,16	10,00	1,39	0,13
	1%	0,15	9,37	1,40	0,13
	2%	0,14	8,84	1,27	0,11

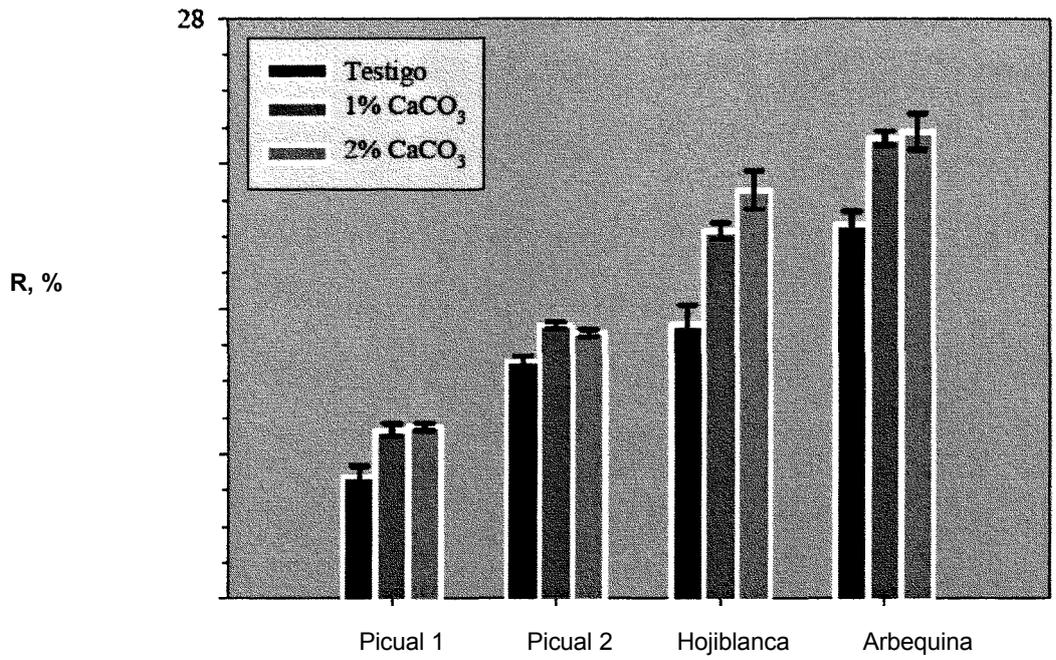
[0072] Una vez realizado el correspondiente tratamiento estadístico a los resultados obtenidos nos permiten afirmar que no hay diferencias significativas, para un nivel de confianza del 95%, en los parámetros de calidad entre los testigos y los aceites obtenidos con carbonato. En todos los casos se les podría otorgar la calificación de "aceite de oliva virgen extra" según la normativa europea.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un compuesto que comprende, al menos, un 90% de carbonato cálcico como coadyuvante tecnológico para la extracción de aceites y grasas.
2. Uso según la reivindicación anterior donde dicho coadyuvante es piedra caliza.
- 10 3. Uso según la reivindicación anterior donde el aceite a extraer es un aceite vegetal.
4. Uso según la reivindicación anterior donde el aceite vegetal es aceite de oliva.
5. Uso según la reivindicación anterior donde el aceite de oliva es del tipo aceite oliva virgen o virgen extra.
- 15 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto presenta una riqueza en carbonato cálcico de al menos el 95%.
7. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto presenta una riqueza en carbonato cálcico de al menos el 99%.
- 20 8. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto presenta una humedad de menos del 5%.
9. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto presenta una humedad de menos del 3%.
- 25 10. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto presenta una humedad de menos del 1%.
11. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto tiene un diámetro máximo de partícula de 55 μm .
12. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto tiene un diámetro máximo inferior a 44 μm .
- 30 13. Uso según la reivindicación anterior donde el compuesto presenta un diámetro medio de 2,65 μm .
14. Uso según la reivindicación anterior donde la dosis de compuesto empleada es de al menos el 0,01%.
- 35 15. Uso según la reivindicación anterior donde la dosis de compuesto empleada es de al menos el 0,1%.
16. Uso según la reivindicación anterior donde la dosis de compuesto empleada es de entre 0,1-30%.
17. Uso según la reivindicación anterior donde la dosis de compuesto empleada es de entre 1-5%.
- 40 18. Uso según la reivindicación anterior donde la dosis de compuesto empleada es del 3%.
19. Uso según la reivindicación 19 donde la dosis de compuesto empleada es del 1%.

45



Variedad de aceituna

FIG 1

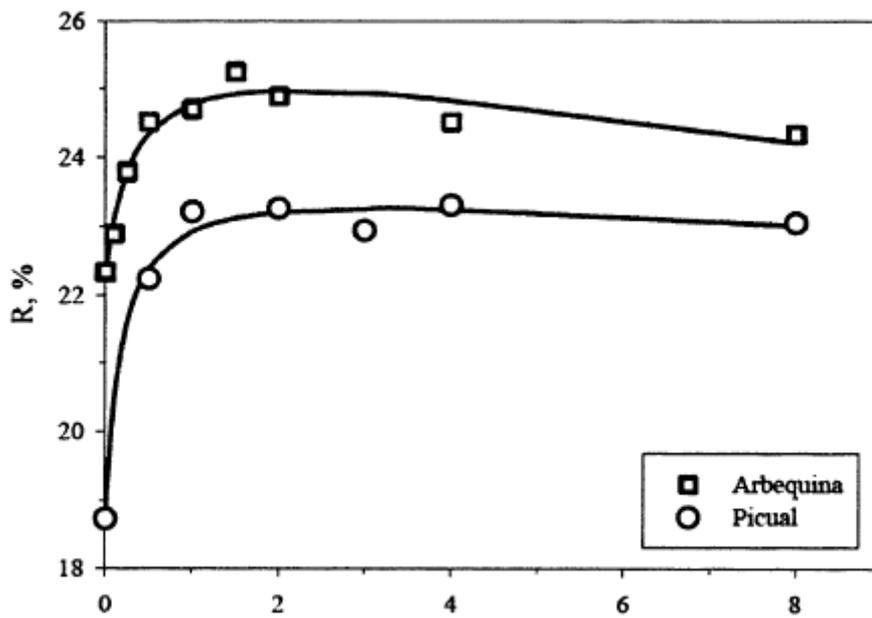


FIG 2

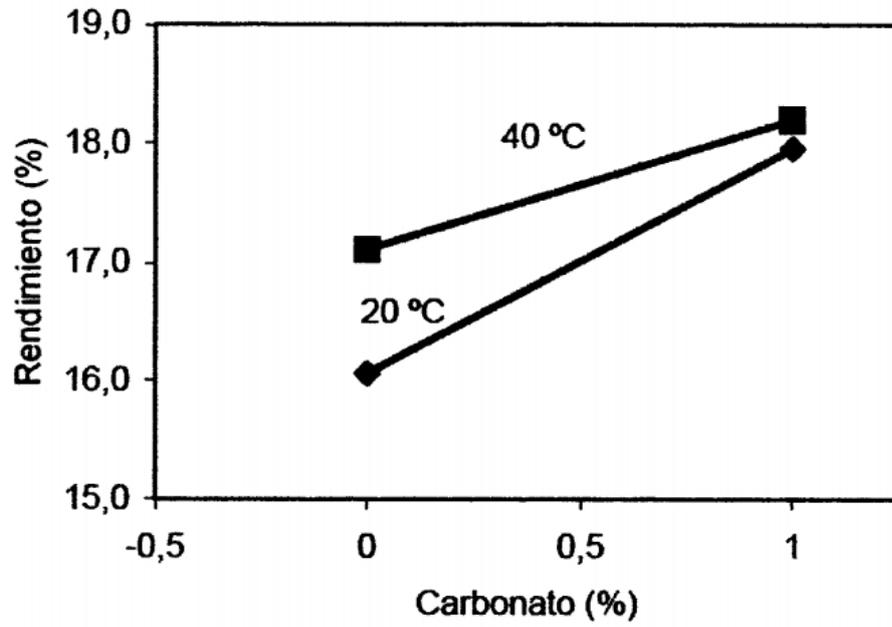


FIG 3

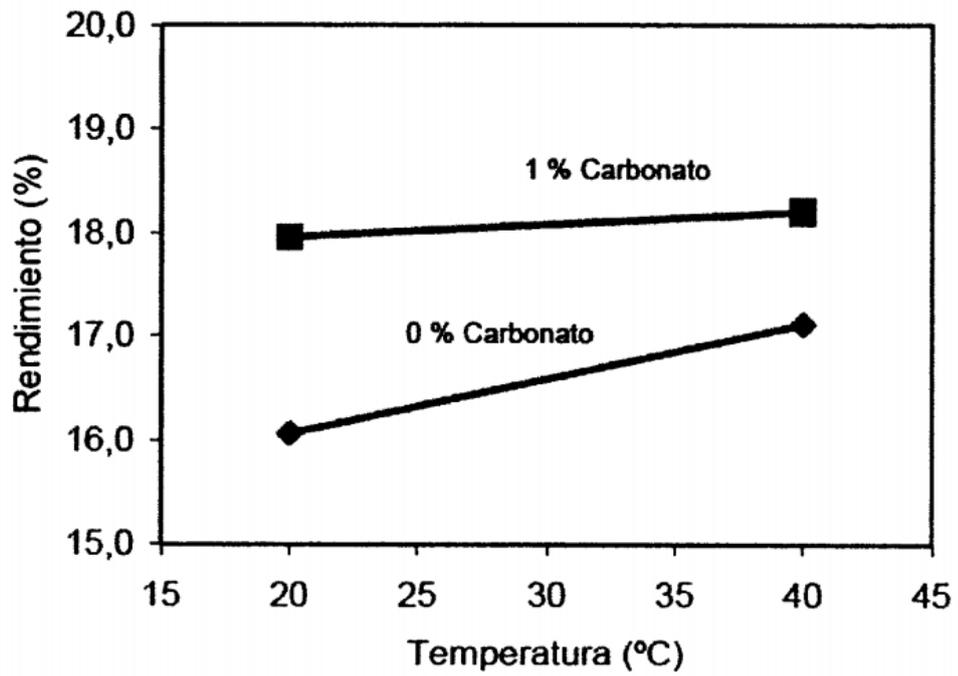


FIG 4

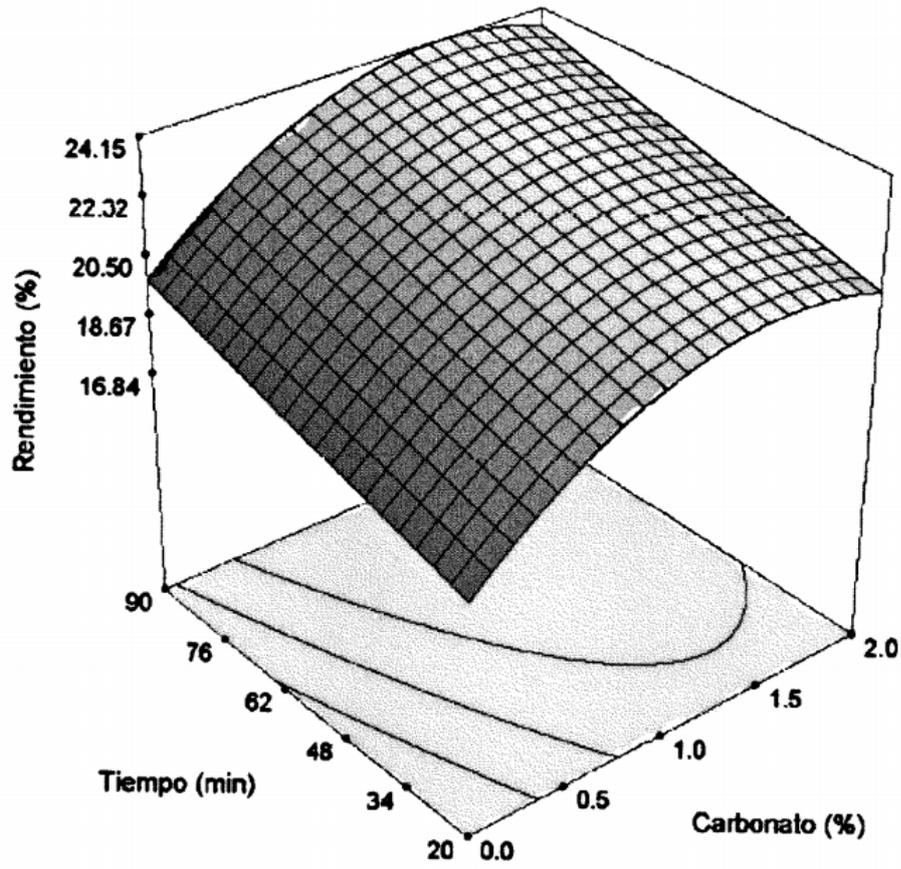


FIG 5

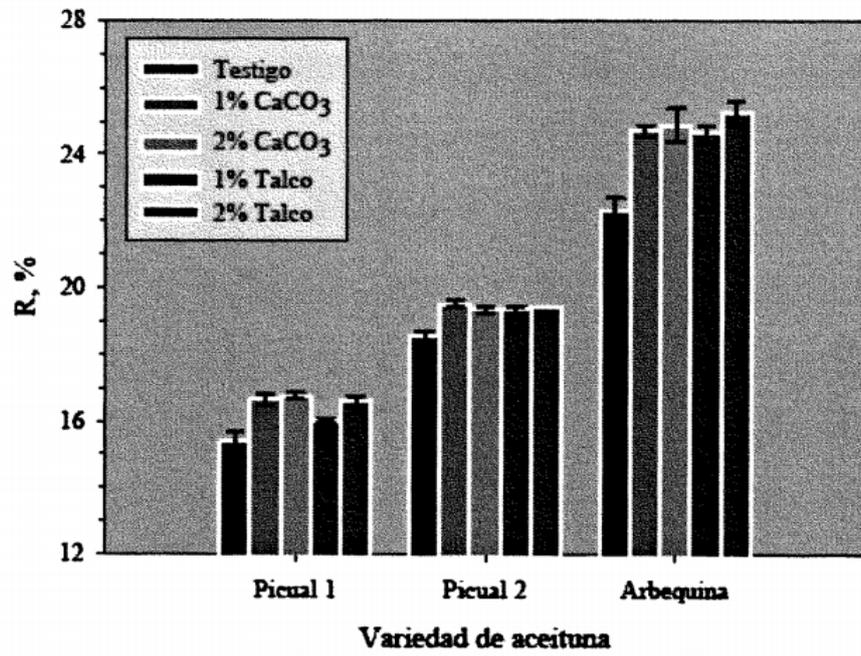


FIG 6

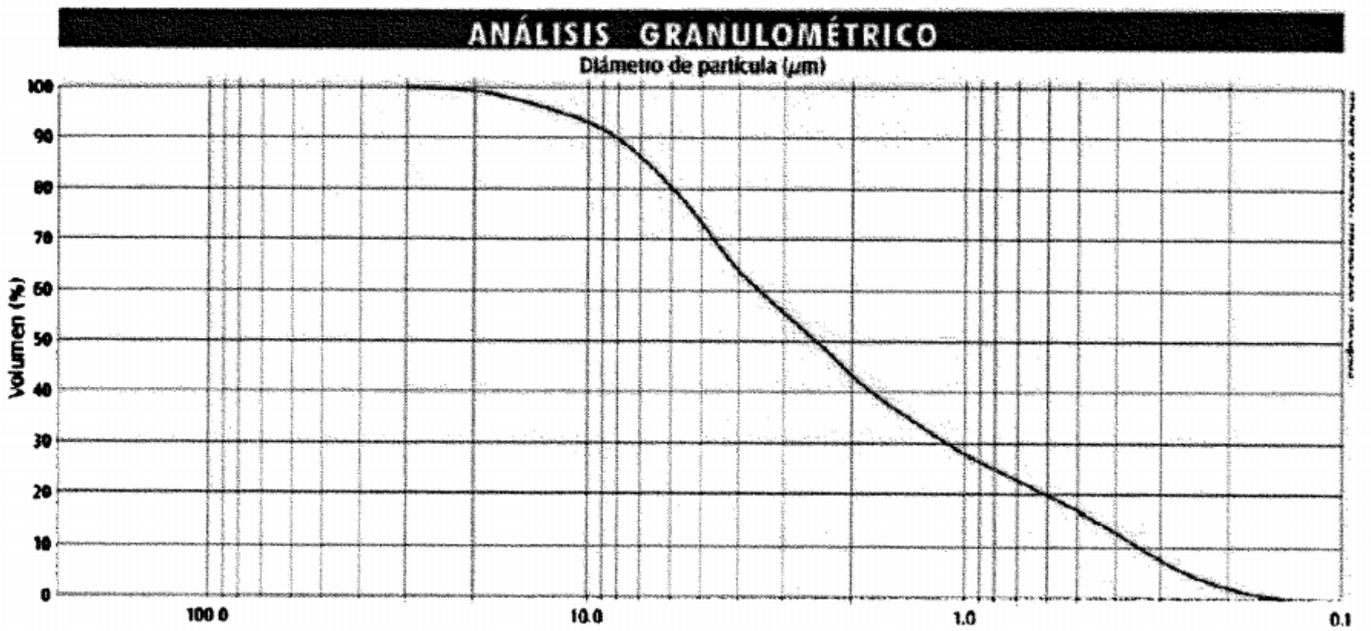


FIG 7