(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 637 347**

(51) Int. CI.:

C11B 3/00 (2006.01)
C11B 3/10 (2006.01)
C11B 3/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2009 PCT/EP2009/008557**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063450**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09771302 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2361298**

(54) Título: **Procedimiento para la reducción del contenido de 3-MCPD en aceites vegetales refinados**

(30) Prioridad:

02.12.2008 DE 102008060059

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2017

(73) Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Lenbachplatz 6
80333 München, DE

(72) Inventor/es:

SCHURZ, KLAUS

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Procedimiento para la reducción del contenido de 3-MCPD en aceites vegetales refinados

El invento se refiere a un procedimiento para la reducción del contenido de 3-monocloropropano-1,2-diol en aceites vegetales refinados, desgomándose en primer lugar un aceite crudo, de manera tal que se obtiene un aceite desgomado, el aceite desgomado se mezcla y blanquea con una tierra de blanqueo, obteniéndose un aceite blanqueado, la tierra de blanqueo se separa del aceite blanqueado, de manera tal que se obtiene un aceite filtrante y el aceite filtrante se desodoriza.

En el caso de la producción industrial de aceites y grasas se utilizan tierras de blanqueo para la eliminación de enturbiamientos, descoloraciones o también para la eliminación de agentes aceleradores de la oxidación. Mediante la purificación por adsorción, se pueden mejorar esencialmente el sabor, el color y la estabilidad en almacenamiento de los aceites y las grasas. Para la purificación se utilizan diferentes clases de tierras de blanqueo. Un primer grupo forma la clase de las tierras de blanqueo altamente activas, que en la mayor parte de los casos se basan en una montmorillonita (HPBE = acrónimo de High Performance Bleaching Earth = tierra de blanqueo de alto rendimiento). Este grupo comprende particularmente montmorillonitas activadas con un ácido, llevándose a cabo la activación con ácidos en un costoso procedimiento por desaluminación de las arcillas con ácidos concentrados a altas temperaturas, en la mayor parte de los casos a la temperatura de ebullición. En el caso de este procedimiento se obtiene un producto de tierra de blanqueo con una superficie específica muy grande y un gran volumen de poros. Ya el empleo de pequeñas cantidades de esta tierra de blanqueo altamente activa conduce a una apreciable purificación de los aceites crudos. Unas pequeñas cantidades empleadas en el proceso de blanqueo son por lo tanto deseables, puesto que la tierra de blanqueo consumida fija por un lado cantidades residuales de un aceite, cantidades de un aceite, con lo cual se disminuye el rendimiento y por otro lado la tierra de blanqueo consumida debe ser evacuada correspondiendo a las reglamentaciones vigentes.

Es desventajoso en estas tierras de blanqueo altamente activas el hecho de que mediante la desaluminación con un ácido resultan durante la producción grandes cantidades de aguas residuales ricas en sales de carácter ácido, que pueden ser tratadas o evacuadas solamente en costosos procedimientos. Los altos costos para la evacuación de los residuos así como el costoso procedimiento de producción fundamentan los precios comparativamente altos de tales tierras de blanqueo altamente activas.

Otro grupo forma la clase de las arcillas activas naturalmente (NABE = acrónimo de Natural Active Bleaching Earth = tierra de blanqueo activa naturalmente). Estas tierras de blanqueo que se presentan en la naturaleza son utilizadas ya desde hace cientos de años para la purificación de grasas y aceites. Estos sistemas activos naturalmente (también denominados en inglés Fullers Earth o en alemán Fuller Erden), se pueden poner a disposición a un precio muy barato. Ellas poseen sin embargo solamente una pequeña fuerza blanqueadora, de manera tal que ellas no son apropiadas en la mayor parte de los casos para la purificación de aceites y grasas difíciles de blanquear. Además, en comparación con unas tierras de blanqueo altamente activas, ellas deben de emplear cantidades esencialmente mayores del agente adsorbente, con el fin de conseguir el deseado resultado del blanqueo. De esta manera se deben tener que aceptar sin embargo pérdidas más altas del aceite o respectivamente de la grasa, puesto que las tierras de blanqueo no se pueden separar en forma pura y permanecen en la tierra de blanqueo ciertas cantidades del aceite o respectivamente de la grasa.

Un compromiso entre unos bajos costos de producción y una actividad aceptable lo constituye la tercera clase de tierras de blanqueo, los denominados sistemas activados superficialmente (SMBE = acrónimo de Surface Modified Bleaching Earth; tierras de blanqueo activadas superficialmente). En el presente caso una arcilla cruda activa naturalmente se carga con pequeñas cantidades de un ácido y por consiguiente se consigue una "activación in situ". Para este procedimiento se han acreditado particularmente unas arcillas crudas que contienen attapulgita y hormita. Éstas tienen una superficie específica bastante alta para arcillas crudas naturales de aproximadamente 100 a 180 m^2/g y un volumen de poros de aproximadamente 0,2 a 0,35 ml/g. Puesto que sin embargo no se separan por lavado las sales formadas al realizar la activación con un ácido o las porciones no reaccionadas del ácido, éstas permanecen en el producto y se depositan por lo menos parcialmente también en los poros. De esta manera estas tierras de blanqueo activadas por un ácido no alcanzan la misma eficiencia que se alcanza en las tierras de blanqueo altamente activas (HPBE) que se producen por desaluminación con un ácido. El sencillo procedimiento de producción hace posible sin embargo una producción comparativamente barata, no resultando, como ventaja especial, ninguna cantidad de aguas residuales de carácter ácido.

Un subgrupo de las SMBE lo constituyen las DMBE ("Dry Milled Bleaching Earth" = tierra de blanqueo molida en seco). Para la producción de la SMBE, la arcilla cruda se carga en general con una solución acuosa del ácido. En el caso de la DMBE se utiliza para la activación un ácido sólido, en la mayor parte de los casos ácido cítrico, y el ácido sólido se muele conjuntamente con la arcilla cruda.

En el documento de patente de los EE.UU.US 5.004.570 se describe un procedimiento para el blanqueo de aceites, produciéndose en un apropiado recipiente una suspensión que comprende el aceite que se ha de blanquear, una tierra de blanqueo neutra así como un ácido carboxílico multivalente formador de quelatos. El ácido carboxílico tiene

un número par de grupos carboxilo, estando dispuestos los grupos carboxilo por pares y pudiendo adoptar los grupos carboxilo de cada pareja una confirmación eclíptica.

En el documento US 5.151.211 se reivindica una composición de tierra de blanqueo, que comprende una tierra de blanqueo neutra, la cual comprende attapulgita y esmectita en una relación situada en el intervalo de 0,3:1 a 1,5:1, correspondiendo la proporción de attapulgita y esmectita por lo menos a un 65 % en peso de la tierra de blanqueo. Además, la composición contiene un ácido carboxílico multivalente con un número par de grupos carboxilo, los cuales están dispuestos por pares, pudiendo adoptar los grupos carboxilo en cada caso una disposición eclíptica.

En el documento US 6.346.286 D1 se reivindica una composición de tierra de blanqueo, que comprende una mezcla constituida por una arcilla en forma de partículas y un ácido carboxílico multivalente en forma de partículas, teniendo el ácido carboxílico un valor de pK_a situado en el intervalo de 1 a 7 y estando esencialmente libre de sales de ácidos orgánicos. La arcilla tiene un contenido de humedad de no más que 8 % en peso, referido a la arcilla. Además, el ácido carboxílico multivalente está contenido en ella en una proporción situada en el intervalo de 1 a 8 % en peso, referida a la composición. Además, el documento US 6.346.286 B1 describe un procedimiento de blanqueo en el que el aceite que se ha de blanquear se pone en contacto con una composición en forma de partículas, que comprende partículas de un mineral arcilloso y partículas de por lo menos un ácido orgánico, estando el ácido orgánico esencialmente libre de sales del ácido orgánico. Como ácido orgánico apropiado se menciona, entre otros, el ácido cítrico.

Después del blanqueo, el aceite refinado debe cumplir determinados requisitos en lo referente al color, al sabor y a la estabilidad. Así, el aceite no debe de ser demasiado oscuro y, dependiendo del tipo de aceite, ha de tener un tono de color desde amarillo hasta verde. Además, el aceite debe ser estable durante un prolongado período de tiempo sin que se produzca un empeoramiento del sabor, es decir no debe tener un sabor rancio.

En el documento US 7.179.491 B1 se describe un procedimiento para el blanqueo de aceites, no exigiendo el procedimiento ni un desgomado del aceite ni el empleo de un álcali o de otros productos químicos, tales como ácidos o bases. El aceite se obtiene a partir de fuentes marinas, animales mamíferos o peces. El aceite crudo primeramente se desgasifica en vacío. Después de que se hubo roto el vacío con nitrógeno gaseoso, se le añade al aceite en primer lugar ácido silícico y se establece de nuevo un vacío en el reactor. El vacío se rompe de nuevo y se añade una tierra de blanqueo a la mezcla. Después de que se hubo aplicado de nuevo un vacío en el reactor, la mezcla se blanquea. El vacío se rompe de nuevo y luego los constituyentes sólidos se separan por filtración del aceite blanqueado.

El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/052974 A1 se refiere a unas composiciones de aceites de semillas que contienen ácido linoleico. Se describe un procedimiento para la composición de un aceite crudo, siendo el aceite crudo desgomado por adición de agua o alternativamente de ácido fosfórico y/o de ácido cítrico. El aceite desgomado se blanquea, añadiéndose al aceite desgomado y calentado un agente de blanqueo, tal como también una tierra de blanqueo.

El documento US 4.939.115 A describe un procedimiento para la eliminación de fosfolípidos e impurezas, tales como iones de los metales Ca, Mg, Fe y Cu, en un aceite. En este caso tiene lugar en primer lugar un desgomado con 1 % de agua a 70°C. El blanqueo del aceite desgomado se lleva a cabo con óxido de silicio amorfo.

El documento WO 2006/131136 A1 divulga un procedimiento para el refino de aceites y grasas, siendo sometido el aceite crudo a un blanqueo, tratándolo con un producto de tierra de blanqueo, que contiene una arcilla cruda. El aceite crudo se aporta además de ello a una etapa de desgomado, que puede comprender un desgomado previo con agua así como un desgomado con un ácido.

En el caso del tratamiento hoy en día usual, el aceite, después del prensado, primeramente se desgasifica y se seca con el fin de eliminar por ejemplo el oxígeno disuelto. A continuación se añaden gomas (sustancias mucilaginosas), particularmente fosfolípidos. Para ello, el aceite secado y desgasificado se mezcla con ácido fosfórico y se agita a aproximadamente 95 °C y a la presión normal durante aproximadamente 15 a 20 minutos. Con el fin de poder separar más fácilmente las gomas, al final se añade todavía más cantidad de agua, por ejemplo en una proporción de 0,2 %. Después de una breve agitación, la fase de lecitina se separa, por ejemplo por centrifugación. El subsiguiente blanqueo del aceite desgomado comprende dos etapas, un blanqueo en húmedo así como un blanqueo en vacío. Para el blanqueo en húmedo, el aceite desgomado se mezcla con 0,1 hasta 0,5 % en peso de agua y después de que el aceite se hubo calentado a 95 °C, se añade de 0,3 a 2 % en peso de una tierra de blanqueo. La mezcla se agita luego a la presión normal durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se aplica un vacío (por ejemplo de 100 mbar) y el aceite se agita a 95 °C durante otros 30 minutos. Después del blanqueo, la tierra del blanqueo consumida se separa, por ejemplo filtrando la mezcla a través de un embudo de succión cubierto con un filtro de papel.

Después del blanqueo, el aceite todavía se desodoriza. Para ello se conduce a través del aceite un vapor de agua sobrecalentado, que tiene una temperatura de salida de aproximadamente 240 °C, con el fin de eliminar ácidos grasos libres así como sustancias con sabor y olor desagradables. La desodorización se lleva a cabo en vacío a una presión en el intervalo de menos que 5 mbar, preferiblemente de 1 a 3 mbar.

Después del refino, el aceite debe de cumplir determinados requisitos en lo que se refiere, por ejemplo, al color, al sabor y a la estabilidad. Por ejemplo el aceite no debería aparecer con color pardo sino que, dependiendo del tipo, debería de tener un tono de color desde amarillo hasta verde. Una escala para esto es el índice colorimétrico de Lovibond, que debería ser lo más bajo que sea posible. Con el fin de aumentar la estabilidad, el aceite debería de tener un contenido muy pequeño de hierro o respectivamente de fósforo. Además, el aceite debería ser en lo posible insensible frente a una oxidación, con el fin de impedir el desarrollo de un olor y un sabor rancios.

Junto al tipo de la tierra de blanqueo utilizada, también la realización del proceso al desgomar así como al blanquear tiene una manifiesta influencia sobre el resultado del refino del aceite. Así, en el documento de patente alemana DE 10 2006 035 064 A1 se describe un procedimiento para el blanqueo de aceites y grasas, en el que

- se pone a disposición un aceite crudo obtenido a partir de una fuente vegetal o animal;
- el aceite crudo se calienta a una temperatura situada en el intervalo de 35 a 55 °C;
- al aceite crudo calentado se le añade una tierra de blanqueo;
- el aceite crudo calentado se blanquea; y
- la tierra de blanqueo se separa del aceite crudo blanqueado.

Con este procedimiento es posible, en condiciones por lo demás iguales, es decir con igual cantidad de la tierra de blanqueo añadida y en las mismas condiciones de blanqueo, conseguir unos índices colorimétricos de Lovibond en azul y rojo más bajos que el caso de una adición de la tierra de blanqueo a 95 °C. Con el fin de conseguir al blanquear un color establecido del aceite, es suficiente por lo tanto una menor cantidad de una tierra de blanqueo. El procedimiento tiene la ventaja de que el aceite, para la adición de la tierra de blanqueo, no se debe de calentar a altas temperaturas y se puede reducir la cantidad de la tierra de blanqueo.

Al realizar el refino del aceite, sin embargo, se pueden producir también unas indeseadas sustancias acompañantes, que, al ser consumidas por un ser humano, pueden desarrollar un efecto perjudicial para la salud.

El 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD) puede formarse al realizar la producción de alimentos, p.ej. la producción de salsa de soja, al cocer y tostar, pero precisamente también al efectuar el refino de aceites y grasas vegetales. En un ensayo con animales, el 3-MCPD se ha manifestado como carcinógeno. Además de ello, su mutagenicidad se podría detectar *in vitro* pero no *in vivo.* Además hay indicios de que el 3-MCPD perjudica a la fecundidad de animales mamíferos.

El 3-MCPD puede estar contenido en los alimentos en una forma tanto libre como también combinada, por ejemplo en forma de un éster. El 3-MCPD fue encontrado en diferentes grasas y aceites. La concentración en grasas y aceites vegetales puede llegar hasta el intervalo de desde varios cientos hasta varios millares de ppm (partes por millón), calculado en cada caso como 3-MCPD libre. El mecanismo según el cual se forma el 3-MCPD en el refino de grasas y aceites todavía no se ha explicado absolutamente. En unos estudios modelos se pudo comprobar, sin embargo, que todos los iones de cloruro así como el glicerol, al igual que los mono-, di- y triglicéridos, entran en cuestión como potenciales sustancias de partida en la formación de 3-MCPD.

Para el contenido de 3-MCPD se han prescrito ya valores límites para diferentes alimentos en la UE (Unión Europea). Así, en una salsa de soja o en proteínas vegetales hidrolizadas puede haber un contenido de como máximo 20 ppm de 3-MCPD. Por los gremios de expertos científicos de la UE y la WHO/FAO se estableció una cantidad asimilada diaria tolerable (TDI) de 2 microgramos por kilogramo de peso corporal para los seres humanos.

El presente invento se estableció la misión de poner a disposición un procedimiento para el refino de aceites, desgomándose en primer lugar un aceite crudo, de manera tal que se obtiene un aceite desgomado, el aceite desgomado se mezcla y blanquea con una tierra de blanqueo, obteniéndose un aceite blanqueado, la tierra de blanqueo se separa del aceite blanqueado, de manera tal que se obtiene un aceite filtrante y se desodoriza el aceite filtrante, lo que conduce a una formación lo más pequeña que es posible de 3-MCPD.

El problema planteado por esta misión se resuelve en un procedimiento con las características de la reivindicación 1 de patente. Unas ventajosas formas de realización del procedimiento conforme al invento son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

En el caso del procedimiento conforme al invento, el desgomado del aceite crudo se realiza solamente con agua sin la adición de ácidos. El aceite se blanquea a continuación a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 100 °C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 95 °C. De modo sorprendente, se encontró que el desgomado tiene una influencia manifiesta sobre la concentración del 3-MCPD, que se forma al realizar el refino de aceites y grasas, mientras que el blanqueo ejerce una influencia manifiestamente más pequeña o respectivamente mediante la adición de una tierra de blanqueo se disminuye la concentración de 3-MCPD en el aceite o respectivamente la grasa refinado/a después del desgomado. Esto era sorprendente particularmente puesto que también en el caso de la utilización de unas tierras de blanqueo altamente activas (HPBE), que se producen

mediante extracción de arcillas crudas con ácido clorhídrico, y que por lo tanto contienen iones de cloruro, se encontraron unas concentraciones de 3-MCPD más bajas que después de un desgomado y un subsiguiente blanqueo del aceite desgomado, no habiéndose añadido sin embargo ninguna tierra de blanqueo al blanquear. Los autores del invento suponen que durante el desgomado se forman unos compuestos precursores del 3-MCPD, que luego, durante la desodorización, se transforman en 3-MCPD.

Conforme al invento se pone a disposición por lo tanto un procedimiento para la reducción del contenido de 3-monocloropropano-1,2-diol en aceites vegetales refinados, desgomándose un aceite crudo en primer lugar, de manera tal que se obtiene un aceite desgomado, el aceite desgomado se mezcla y blanquea con una tierra de blanqueo, obteniéndose un aceite blanqueado, la tierra de blanqueo se separa del aceite blanqueado, de manera tal que se obtiene un aceite filtrante y el aceite filtrante se desodoriza, realizándose que

- para el desgomado se añade agua al aceite crudo y el desgomado se lleva a cabo sin la adición de un ácido a una temperatura de menos 70 °C, y el aceite desgomado se separa preferiblemente de una fase acuosa,
- el aceite desgomado se calienta a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 100 °C y al aceite desgomado calentado se le añade la tierra de blanqueo en una proporción de más que 1,5 % en peso, y
- el blanqueo se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 100 °C.

En el caso del procedimiento conforme al invento se pone a disposición en primer lugar de manera usual un aceite crudo. Éste se puede obtener por ejemplo por prensado en un molino de aceite. El aceite crudo se puede también desgasificar y secar del modo usual.

El aceite crudo se mezcla luego con agua y se agita a una temperatura relativamente baja.

El desgomado se lleva a cabo en tal caso preferiblemente de modo tal que el aceite crudo, antes del blanqueo, se mezcla con agua. La proporción del agua añadida para desgomar es de manera preferida de menos que 15 % en peso, de manera más preferida de menos que 10 % en peso. Según una forma de realización, la cantidad añadida de agua es por lo menos de 0,2 % en peso, según otra forma de realización es por lo menos de 0,5 % en peso y según todavía otra forma de realización es por lo menos de 1 % en peso. Los datos porcentuales se refieren en cada caso al aceite crudo empleado. El desgomado se lleva a cabo en tal caso sin añadir ácidos.

El desgomado se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja de menos que 70 °C, de manera preferida de menos que 60 °C, preferiblemente situada en el intervalo de 35 a 55°C, de manera más preferida en el intervalo de 40 a 50 °C.

El período de tiempo de tratamiento del aceite para el desgomado se escoge preferiblemente en el intervalo de 10 a 30 minutos, de manera particularmente preferida en el de 15 a 25 minutos. Después del desgomado la fase de lecitina se separa del aceite desgomado, por ejemplo por centrifugación, decantación o filtración. En el caso de una cantidad de agua de menos que 0,5 % en peso se puede suprimir la eliminación de la fase de agua. Sin embargo, se prefiere que también en el caso de cantidades de agua más pequeñas, la fase acuosa se separe del aceite desgomado.

El aceite desgomado se calienta a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 100 °C, preferiblemente de 90 a 98 °C, preferiblemente de alrededor de 95 °C. Se encontró que unas temperaturas demasiado altas conducen, al realizar el blanqueo, a un aumento de la concentración de 3-MCPD en el aceite refinado. Un sobrecalentamiento del aceite se debería por lo tanto evitar. Al aceite desgomado calentado se le puede añadir entonces la tierra de blanqueo. En tal caso se ha mostrado que en el caso de unas cantidades demasiado pequeñas de una tierra de blanqueo, no se puede reducir suficientemente la concentración de 3-MCPD o respectivamente de compuestos precursores de 3-MCPD, que se han formado al desgomar. La tierra de blanqueo se añade al aceite desgomado calentado, por lo tanto, en una proporción de más que 1,5 % en peso, preferiblemente en una proporción situada en el intervalo de 2,0 a 3,0 % en peso, referida al aceite crudo. Los autores del invento suponen que las tierras de blanqueo tienen solamente una pequeña fuerza de adsorción para el 3-MCPD o respectivamente para sus compuestos precursores. Se encontró que el 3-MCPD o respectivamente sus compuestos precursores están contenidos en el aceite ciertamente sólo en unas cantidades situadas en la región de las ppm. Un aumento de la proporción de tierra de blanqueo utilizada para el blanqueo hasta por encima de una proporción de 1,5 % en peso conduce sin embargo a una manifiesta disminución de la proporción de 3-MCPD en el aceite refinado.

Después de la adición de la tierra de blanqueo al aceite calentado, el aceite es blanqueado de una manera de por sí usual.

El blanqueo puede efectuarse aplicando directamente un vacío después de la adición de la tierra de blanqueo, es decir sin haber añadido previamente agua al aceite crudo. El blanqueo se efectúa entonces como un puro blanqueo en vacío. El blanqueo en vacío se efectúa a una temperatura elevada, de manera particularmente preferida a unas temperaturas de 80 a 110 °C.

De acuerdo con una forma de realización, el blanqueo se lleva a cabo por lo menos en dos etapas, efectuándose en primer lugar un blanqueo en húmedo y a continuación un blanqueo en vacío.

Para el blanqueo en húmedo, el aceite crudo se mezcla en primer lugar con agua. La proporción de agua se escoge de manera preferida en el intervalo de 0,05 a 1,5 % en peso, de manera particularmente preferida de 0,1 a 1 % en peso. La mezcla se agita luego a 80 hasta 100 °C, de manera particularmente preferida a 90 hasta 95°C.

A continuación se efectúa el blanqueo en vacío en las condiciones más arriba indicadas, por lo tanto preferiblemente a unas temperaturas de 80 hasta 95 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 100 mbar.

Después del blanqueo, la tierra de blanqueo se separa del aceite blanqueado. Para esto se pueden utilizar procedimientos usuales. La tierra de blanqueo puede dejarse sedimentar y el aceite transparente sobrenadante se puede separar por decantación. Usualmente el aceite blanqueado se filtra, por ejemplo a través de un filtro de papel, de manera tal que se obtiene un aceite filtrante. El aceite obtenido después de haber separado la tierra de blanqueo del aceite blanqueado se designa en este caso como aceite filtrante, independientemente del procedimiento que se utiliza para la separación de la tierra de blanqueo. El aceite filtrante es finalmente todavía desodorizado. Para esto se usan procedimientos usuales en las condiciones usuales.

Para esto se conduce un vapor de agua sobrecalentado a través del aceite, obteniéndose un material completamente refinado. El vapor de agua sobrecalentado tiene preferiblemente una temperatura de salida situada en el intervalo de 200 a 290 °C. La desodorización se lleva a cabo preferiblemente durante un periodo de tiempo de 30 minutos hasta 2 horas. La desodorización se puede llevar a cabo en una sola etapa, siendo mantenida esencialmente constante la temperatura de salida del vapor de agua sobrecalentado. Sin embargo también es posible llevar a cabo la desodorización en múltiples etapas, siendo modificada la temperatura del vapor de agua sobrecalentado durante esta desodorización. En tal caso se introduce preferiblemente en primer lugar un vapor de agua sobrecalentado, que tiene una temperatura situada en el intervalo de 250 a 290 °C. Esta primera etapa se lleva a cabo preferiblemente por una duración de 20 a 45 minutos. A continuación se disminuye la temperatura de salida del vapor, preferiblemente dentro de un intervalo de 200 a 240 °C. El vapor de agua sobrecalentado es conducido entonces preferiblemente durante otros 30 hasta 120 minutos a través del aceite. Según las observaciones de los autores del invento, al desodorizar se pone en libertad 3-MCPD, del que los autores del invento suponen que todavía estaba fijado en compuestos precursores, por ejemplo en glicéridos o compuestos derivados de ellos.

Con el procedimiento conforme al invento se puede conseguir de por sí, con todas las tierras de blanqueo, una baja concentración de 3-MCPD en el aceite refinado, es decir tanto para HPBE, como también para SMBE y NABE.

Mediante una elección cuidadosa de las tierras de blanqueo utilizadas para el blanqueo se puede conseguir sin embargo una disminución adicional de la concentración de 3-MCPD en el aceite refinado.

De manera preferida se emplean para el blanqueo unas tierras de blanqueo ricas en superficie.

Según una forma de realización, está previsto que la tierra de blanqueo tenga una superficie específica de más que 175 m^2/g, según otra forma de realización específica una superficie específica de más que 220 m^2/g, y según otra forma de realización una superficie específica de más que 300 m^2/g. Según una forma de realización la tierra de blanqueo tiene una superficie específica de menos que 400 m^2/g.

Además, las tierras de blanqueo empleadas en el procedimiento conforme al invento tienen, según una forma de realización preferida, un volumen específico de poros de más que 0,2 ml/g, de manera más preferida de más que 0,3 ml/g, de manera especialmente preferida un volumen específico de poros de más que 0,4 ml/g. Según una forma de realización, la tierra de blanqueo tiene un volumen de poros de más que 0,45 ml/g y según otra forma de realización un volumen de poros de menos que 0,95 ml/g. Según una forma de realización se escoge una tierra de blanqueo que tiene un volumen de poros situado en el intervalo de 0,4 a 1,0 ml/g.

La superficie específica (superficie según BET) y el volumen específico de poros se determinan con ayuda de la porosimetría de nitrógeno según la norma DIN 66131 y evaluación según el método BJH. El volumen total de poros se refiere a unos poros que tienen un diámetro de 2 a 130 nm.

La capacidad de intercambio de iones de las tierras de blanqueo es preferiblemente de más que 15 meq/100 g, de manera preferida de más que 25 meq/100 g y según una forma de realización de más que 40 meq/100 g.

De por sí, en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear todas las tierras de blanqueo usuales. Como tierra de blanqueo se pueden emplear por consiguiente tanto tierras de blanqueo activas naturalmente (NABE) como también tierras de blanqueo activadas con un ácido. Como tierras de blanqueo activadas con un ácido se pueden emplear en tal caso tanto tierras de blanqueo activadas superficialmente (SMBE) como también tierras de blanqueo altamente activas (HPBE), que se obtienen mediante extracción de una arcilla cruda con ácidos fuertes.

Se encontró sin embargo, que el modo de la activación tiene en la tierra de blanqueo empleada en el procedimiento conforme al invento una influencia sobre la cantidad del 3-MCPD contenido en el aceite refinado. En tal caso se encontró sorprendentemente que unas tierras de blanqueo activadas con un ácido conducen a más bajas

concentraciones de 3-MCPD en el aceite refinado. Esto es particularmente sorprendente, puesto que la adición de un ácido al desgomar conduce a una elevación de la concentración de 3-MCPD en el aceite refinado, por lo tanto la formación de 3-MCPD o respectivamente de compuestos precursores de este compuesto discurre presumiblemente de un modo catalizado por un ácido.

La tierra de blanqueo activada con un ácido tiene en forma de una suspensión al 10 % en agua preferiblemente un valor del pH de menos que 5 y de manera más preferida de menos que 4. Según una forma de realización, el valor del pH de la suspensión es de más que 2. Según una forma de realización la suspensión puede tener un valor del pH de menos que 8,5, según otra forma de realización puede tener un valor del pH de menos que 4. El valor del pH se determina con un electrodo de pH.

Como tierras de blanqueo activadas con ácido se pueden utilizar por un lado unas tierras de blanqueo activadas superficialmente (SMBE). Estas tierras de blanqueo activadas superficialmente se obtienen cubriendo una arcilla cruda natural con un ácido, permaneciendo el ácido en exceso sobre la arcilla. Por lo tanto, después de la activación no se lleva a cabo ninguna etapa de lavado.

Antes de la activación, la arcilla cruda puede ser preparada de un modo usual y por ejemplo secada y molida.

La activación superficial de la arcilla cruda puede efectuarse cubriendo la arcilla cruda con una solución, preferiblemente acuosa, del ácido utilizado para la activación.

El cubrimiento puede efectuarse por ejemplo moviendo la arcilla cruda y atomizando la solución del ácido sobre la arcilla cruda. Son posibles sin embargo otros procedimientos con el fin de aplicar la solución del ácido sobre la arcilla cruda, por ejemplo una impregnación.

La activación de la arcilla cruda puede llevarse a cabo preferiblemente en una fase acuosa. Para esto, el ácido se pone en contacto en forma de una solución acuosa con la arcilla cruda. En tal caso se puede proceder de tal modo que en primer lugar se suspende en agua la arcilla cruda, que de manera preferida ha sido puesta a disposición en forma de un polvo. A continuación, el ácido se añade en forma concentrada. La arcilla cruda puede sin embargo también ser suspendida directamente en una solución acuosa del ácido, o la solución acuosa del ácido se puede alimentar sobre la arcilla cruda. Según una forma ventajosa de realización, la solución acuosa de ácido se atomiza por ejemplo sobre una arcilla cruda previamente machacada o pulverulenta, escogiéndose la cantidad de agua preferiblemente lo más pequeña que sea posible y empleando p.ej. un ácido concentrado o respectivamente una solución concentrada de un ácido. La proporción de ácido puede escogerse preferiblemente entre 1 y 10 % en peso, de manera preferida entre 2 y 6 % en peso de un ácido fuerte, particularmente de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, referido a la arcilla cruda anhidra (atro = calculado sobre masa seca). Siempre y cuando que sea necesario se puede separar por evaporación el agua en exceso y la arcilla cruda activada puede ser molida entonces hasta la deseada finura. Como ya se ha explicado más arriba, también en el caso de esta forma de realización del procedimiento conforme al invento no se necesita ninguna etapa de lavado. Después de la alimentación de la solución acuosa del ácido solamente, siempre que sea necesario se seca hasta alcanzar el deseado contenido de humedad. En la mayor parte de los casos se ajusta un contenido de agua del producto de tierra de blanqueo obtenido a una proporción de menos que 20 % en peso, preferiblemente de menos de 10 % en peso.

La activación se puede llevar a cabo con ácidos tanto inorgánicos como también orgánicos. Unos apropiados ácidos inorgánicos son por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o también ácido clorhídrico. Un apropiado ácido orgánico es por ejemplo el ácido cítrico.

De manera preferida, el ácido en exceso y las sales resultantes al realizar la activación no se separan por lavado. Más bien, después de la adición del ácido, tal como es usual al realizar la activación con un ácido, no se lleva a cabo preferiblemente ninguna etapa de lavado sino que la arcilla cruda tratada se seca y luego se muele al deseado tamaño de granos.

Sin embargo, también es posible activar en seco la arcilla cruda y por ejemplo moler la arcilla cruda en común con un ácido sólido. Un ácido apropiado es por ejemplo el ácido cítrico. Al moler, el tamaño de granos se ajusta dentro del intervalo deseado.

La proporción de ácido utilizada para la activación se escoge preferiblemente mayor que la capacidad de intercambio de iones de la arcilla cruda, preferiblemente en el intervalo de 100 a 140 % de la capacidad de intercambio de iones de la arcilla cruda.

Preferiblemente, como tierra de blanqueo activada con un ácido se utiliza una tierra de blanqueo altamente activa (HPBE). Estas tierras de blanqueo altamente activas se obtienen extrayendo una arcilla cruda a una temperatura elevada, de manera preferida aproximadamente a la temperatura de ebullición, con un ácido fuerte. En tal caso se separan por disolución a partir de la estructura cristalina esencialmente unos iones de aluminio. Después de la extracción, la tierra de blanqueo se separa de la fase acuosa, por ejemplo por filtración y luego se lava con agua. Este procedimiento es de por sí conocido por un experto. La tierra de blanqueo activada en alto grado es molida asimismo al deseado tamaño de granos.

El tamaño de granos o respectivamente el tamaño medio de granos de la tierra de blanqueo debería escogerse preferiblemente de tal manera que sea posible una separación completa y sencilla de la tierra de blanqueo consumida con respecto al producto refinado. Preferiblemente el tamaño medio de granos de la arcilla cruda pulverulenta se escoge en un intervalo de 10 a 63 µm. Típicamente la finura se escoge de tal manera que queda como residuo sobre un tamiz con una anchura de mallas de 63 µm aproximadamente de 20 a 40 % en peso de la mezcla (residuo de tamizado) y permanece sobre un tamiz con una anchura de mallas de 5 µm aproximadamente de 50 a 65 % en peso de la mezcla. Esto se puede designar como finura típica de la tierra de blanqueo.

El procedimiento conforme al invento es apropiado de por sí para el refino de cualesquiera aceites y grasas. El procedimiento conforme al invento es apropiado sin embargo particularmente para el refino de aceites vegetales.

Es además apropiado el procedimiento de blanqueo conforme al invento particularmente para aceites pobres en fósforo, que preferiblemente tienen un contenido de fósforo de menos que 100 ppm.

De manera particularmente preferida, el procedimiento conforme al invento es apropiado para el blanqueo de un aceite de palma.

El invento, por lo demás se explica con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos.

EJEMPLOS

Se usaron los siguientes métodos de análisis:

Superficie/volumen de poros

La determinación de la superficie específica se llevó a cabo en un porosímetro de nitrógeno totalmente automático de la entidad Micromeritics, tipo ASAP 2010, según la norma DIN 66131. El volumen de poros se determinó mediando uso del método BJH (E.P Barrett, L.G. Joyner, P.P. Haienda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373). Los volúmenes de poros de determinados intervalos de tamaños de poros se determinan por suma de volúmenes incrementales de poros, que se adquieren a partir de la evaluación de la isoterma de adsorción según BJH. El volumen total de poros según BJH se refiere a poros con un diámetro de 2 a 130 nm.

Analítica de aceites

Los índices colorimétricos en aceites (índices colorimétricos de Lovibond) se determinaron según AOCS Cc 13b-45. La determinación de la clorofila A se efectuó según AOCS Cc 13d-55.

Capacidad de intercambio de iones:

Para la determinación de la capacidad de intercambio de iones (IUF) se secó la arcilla cruda a investigar durante un período de tiempo de dos horas a 105°C. Después de ello el material secado se llevó a reacción bajo reflujo durante una hora con un exceso de una solución acuosa de NH_4Cl 2N. Después de un período de tiempo de reposo de 16 horas a la temperatura ambiente se filtró, después de lo cual la torta del filtro se lavó, se secó y se molió, y el contenido de NH_4 de arcilla se determinó mediante determinación del nitrógeno (aparato analizador CHN de la entidad Leco) siguiendo las instrucciones del fabricante. La proporción del tipo de los iones metálicos intercambiados se determinó en el material filtrado mediante una espectroscopia de ICP.

Determinación del residuo tamizado seco

Aproximadamente 50 g del mineral secado en aire que se había de investigar se pesan inicialmente sobre un tamiz que tenía la deseada anchura de mallas. El tamiz se conecta con una aspiradora de polvo que extrae por aspiración a través del tamiz, pasando por una rendija de aspiración que circula por debajo del plato de tamiz, todas las porciones que son más finas que el tamiz. El tamiz se cubre con una tapa de material plástico y se conecta la aspiradora de polvo. Después de 5 minutos se desconecta la aspiradora de polvo y se determina mediante pesaje diferencial la cantidad de las porciones más gruesas que han quedado sobre el tamiz.

Pérdida por calcinación:

En un crisol de porcelana pesado y calcinado, que está provisto de una tapa se pesa inicialmente, con una precisión de 0,1 mg, 1 g de una muestra secada y se calcina durante 2 h a 1.000 °C en un horno de mufla. Después de ello el crisol se enfría en el aparato secador y se pesa.

Determinación del contenido de 3-MCPD

Una parte alícuota del aceite que se ha investigar se disuelve en una mezcla de t-BME y acetato de etilo y se mezcla con una solución patrón deuterada así como con una solución de $NaOCH_3$. A continuación los ácidos grasos se separan con hexano de la fase acuosa. La fase acuosa se mezcla con ácido fenilborónico y se derivatiza durante 20 minutos en un baño de agua a 80 °C. Después del enfriamiento, el derivado de 3-MCPD se extrae con n-hexano y

se mide mediante una GC-MS (EH+, modalidad SIM). Columna de cromatografía: capilar de sílice fusionada cubierto con una mezcla de metilsilicona y fenilsilicona.

Ejemplo 1

Blanqueo de un aceite de palma

Una muestra de un aceite de palma crudo se calienta en primer lugar a la temperatura indicada en la Tabla 1 para el desgomado y luego se seca y desgasifica durante 15 minutos a 100 mbar. Después de la desgasificación, el aceite de palma se mezcló con la cantidad de ácido fosfórico al 50 % indicada en la Tabla 1 o respectivamente con agua y durante 15 minutos se agitó a la presión del entorno.

A continuación se separó eventualmente la fase acuosa (índice "f" en la Tabla 1), para el blanqueo el aceite se ajustó a la temperatura indicada en la Tabla 1, y luego se añadió la cantidad de tierra de blanqueo indicada en la Tabla 1. El aceite se blanqueó en primer lugar durante 20 minutos a la presión atmosférica y a continuación durante 30 minutos a una presión reducida de 100 mbar. El aceite se filtró en caliente a través de un filtro de papel. El aceite filtrado se desodorizó todavía, conduciéndose a través del aceite en primer lugar durante 30 minutos un vapor de agua sobrecalentado, que tenía una temperatura de salida de 270 °C, y a continuación durante 60 minutos un vapor de agua sobrecalentado que tenía una temperatura de salida de 240 °C. Finalmente se determinó la concentración de 3-MCPD. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.

Tabla1: Refino de aceite de palma

Tierra de blanqueo	CI (%)	Desgomado			Blanqueo		3-MCPD
		T"E"(°C)		Ácido/H_2O	T"B"(°C)	Dos. %	"D" (pg/kg)
Muestra en blanco	--				95	--	5.500
Muestra en blanco	--	60	H_2O, f	10,0	95	--	6.150
Muestra en blanco	--	95	H_3PO_4, f	0,10	95	--	11.800
HPBE 1	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	3.200
		95	H_3PO_4	0,10	95	1,0	5.200
		95	H_3PO_4	0,10	120	2,0	5.300
SUPREME 112 FF	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.600
		95	H_3PO_4	0,06	95	2,0	2.100
		60	H_2O, f	10,0	95	2,0	1.850
		45	H_2O,	0,20	95	2,0	1.700
		45	H_3Cit	0,28	95	2,0	2.000
Supreme 114 FF	0,04	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	1.800
		60	H_2O, f	0,10	95	2,0	1.400
HPBE 2	0,05	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	3.300
SUPREME 112 FF	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.600
SUPREME 114 FF	0,04	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	1.800
SUPREME 118 FF	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.400
HPBE 1	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	3.200
SMBE 1	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	3.300
NABE 1	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	4.200
DMBE 1	0,09	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.600
DMBE 2	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.400
DMBE 3	0,24	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.300
HPBE 3	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.700
HPBE 4	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	2.000
Carbón activo	0,01	95	H_3PO_4	0,10	95	2,0	7.400
SUPREME 112 FF, Supreme 114 FF, SUPREME 118 FF: Süd-Chemie AG, Munich							

Las tierras de blanqueo utilizadas en los Ejemplos tienen las propiedades expuestas en la Tabla 2

Tabla 2: Propiedades de tierras de blanqueo

BE	Cl	pH	SPO	MPV 2 - 130 nm	IUF
	(%)		(m^2/g)	(ml/g)	(meq/100 g)
HPBE 1	0,02	3,1	257	0,35	21
Supr. 112 FF	0,01	2,3	183	0,75	n.d.
HPBE2	0,05	3,2	293	0,44	29
Supr. 114 FF	0,03	3,5	347	0,48	
Supr. 118 FF	0,01	7,7	186	0,79	n.d.
SMBE 1	0,01	2,2	125	0,27	
NABE 1	0,01				
DMBE 1	0,09	7,2	233	0,28	19
DMBE 12	0,01	6,5	233	0,27	19
DMBE 13	0,24	5,8	167	0,24	n.d.
Carbón activo	0,01	8,8	992	0,52	n.d.
HPBE 3	0,01	2,5	188	0,30	32
HPBE 4	0,01	2,7	350	0,47	43

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, en el caso de una muestra en blanco en la cual el aceite de palma no es desgomado y el blanqueo se lleva a cabo como una muestra en blanco, es decir sin la adición de tierra de blanqueo, resulta una cantidad relativamente alta de 3-MCPD de 5.500 ppm. Si adicionalmente se lleva a cabo un desgomado, la cantidad de 3-MCPD aumenta hasta 6.150 ppm al añadir agua y al añadir ácido fosfórico se determina una concentración muy alta de 3-MCPD de 11.800 ppm.

Si después del desgomado se añade al blanquear una tierra de blanqueo, se miden unas concentraciones manifiestamente más bajas de 3-MCPD en el material refinado completo. La utilización de una tierra de blanqueo no aumenta por lo tanto la concentración de 3-MCPD en el material refinado completo sino que adsorbe el 3-MCPD resultante durante el refino del aceite o respectivamente los compuestos precursores de este compuesto.

Si durante el desgomado se añade un ácido, entonces en comparación con un desgomado realizado solamente con agua, se miden valores más altos para el 3-MCPD en el material refinado completo. En tal caso, la cantidad de 3-MCPD desciende con una cantidad decreciente de ácido añadido al desgomar (con una concentración constante del ácido, así como con una acidez decreciente de la solución acuosa. Se miden, sin embargo, unas cantidades de 3-MCPD más altas que en el caso de un desgomado realizado solamente mediando adición de agua.

Si se hace descender adicionalmente la temperatura al desgomar y/o se disminuye la cantidad de agua que se añade al desgomar, entonces esto conduce asimismo a una disminución de la cantidad medida de 3-MCPD.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la reducción del contenido de 3-monocloropropano-1,2-diol en aceites vegetales refinados, desgomándose en primer lugar un aceite crudo, de manera tal que se obtiene un aceite desgomado, el aceite desgomado se mezcla y blanquea con una tierra de blanqueo, obteniéndose un aceite blanqueado, la tierra de blanqueo se separa del aceite blanqueado, de manera tal que se obtiene un aceite filtrante y el aceite filtrante se desodoriza, **caracterizado por que**

- para el desgomado se añade agua al aceite crudo y el desgomado se lleva a cabo sin la adición de un ácido a una temperatura de menos que 70 °C,

- el aceite desgomado se calienta a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 110 °C y al aceite desgomado y calentado se le añade la tierra de blanqueo en una proporción de más de 1,5 % en peso,

- el blanqueo se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 80 a 100 °C.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** para el desgomado se le añade al aceite crudo agua en una proporción de menos que 15 % en peso.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el aceite desgomado se separa de una fase acuosa.

4. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** la tierra de blanqueo tiene una superficie específica de más que 175 m^2/g.

5. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** la tierra de blanqueo tiene un volumen de poros de más que 0,2 ml/g.

6. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** la capacidad de intercambio de iones de la tierra de blanqueo es mayor que 15 meq/100 g.

7. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** la tierra de blanqueo es una tierra de blanqueo activada con un ácido.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la tierra de blanqueo activada con un ácido es una HPDE.

9. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el aceite es un aceite vegetal.

10. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el aceite es un aceite de palma.