



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE
GIRASOL CRUDO Y BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA
RECOMENDADA Ca 19-86 DE LA AOCS**

Carlos René Gil Pineda
Asesorado por: Ing. Gaylord Ubaldo Sac

Guatemala, Febrero de 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN
DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE GIRASOL CRUDO Y
BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA RECOMENDADA Ca 19-86 DE
LA AOCS**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA

FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

CARLOS RENÉ GIL PINEDA

ASESORADO POR EL INGENIERO GAYLORD UBALDO SAC

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, FEBRERO 2006

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivonne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRÁCTICO EL EXÁMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Julio I. González Podszueck
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León
EXAMINADOR	Ing. Julio Rivera Palacios
EXAMINADOR	Ing. Williams Álvarez Mejía
SECRETARIO	Ing. Francisco J. González López

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN
DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE GIRASOL CRUDO Y
BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA RECOMENDADA Ca 19-86 DE
LA AOCS**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, el 24 de octubre de 2005.



Carlos René Gil Pineda

Guatemala, 17 de noviembre de 2005

**Ingeniero
Federico Salazar Rodríguez
Director de Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
USAC**

Ingeniero Salazar:

Tengo el agrado de comunicarle que he revisado a satisfacción el informe final del trabajo de tesis del Maestro **Carlos René Gil Pineda, titulado Validación del Método Nefelométrico para la determinación del contenido de fósforo en aceite de girasol crudo y blanqueado, utilizando la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS.**

Al despedirme, aprovecho la oportunidad para desearle muchos éxitos en sus actividades profesionales.

Atentamente,


Ingeniero Ubaldo Sac Coti

Asesor

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

Guatemala, 18 de enero de 2,006

Ingeniero
Williams Álvarez Mejía
Director Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez.

Atentamente me dirijo a usted para informarle que he revisado el trabajo de Graduación titulado: "VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE GIRASOL CRUDO Y BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA RECOMENDADA Ca 19-86 DE LA AOCS" desarrollado por el estudiante CARLOS RENÉ GIL PINEDA, después de haber realizado la revisión del trabajo de Graduación llena los requisitos para su aprobación.

Sin otro particular y agradeciéndole la atención que se sirva dar a la presente, me suscribo de usted.

Atentamente,

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"

Ing. César García Guerra
REVISOR



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

El Director de la Escuela de Ingeniería Química Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe del Departamento al trabajo de Graduación del estudiante Carlos René Gil Pineda titulado: "VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE GIRASOL CRUDO Y BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA RECOMENDADA Ca 19-86 DE LA AOCS", procede a la autorización del mismo.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Williams Guillermo Álvarez Mejía'.

Ing. Williams Guillermo Álvarez Mejía, M. Sc.
DIRECTOR ESCUELA INGENIERIA QUIMICA



Guatemala, febrero de 2,006

Universidad de San Carlos
de Guatemala



Facultad de Ingeniería
Decanato

Ref. DTG.017.2006

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **VALIDACIÓN DEL MÉTODO NEFELOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FÓSFORO EN ACEITE DE GIRASOL CRUDO Y BLANQUEADO, UTILIZANDO LA PRÁCTICA RECOMENDADA Ca 19-86 DE LA AOCS**, presentado por el estudiante universitario **Carlos René Gil Pineda**, procede a la autorización para la impresión del mismo.

IMPRIMASE.

Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
DECANO



Guatemala, febrero de 2006

/cdes

DEDICATORIA A:

DIOS

Por haber hecho posible el llegar a la culminación de mi carrera y por todas sus bendiciones.

MIS PADRES

Profesor Carlos René Gil Castillo (Q.E.P.D.)

Lda. María Regina Pineda de Gil

Por su apoyo, su amor y su ejemplo.

MIS HIJOS

Carlos René Gil Monterroso y Javier Alejandro Gil Monterroso

Por ser una fuente de energía y amor.

MIS HERMANOS

Regina Maricela Gil de Pérez

José Eduardo Gil Pineda

Oscar Rolando Gil Pineda

Con especial cariño.

MI NOVIA

Ingrid Verónica Vásquez Fuentes

Por su amor y su apoyo.

MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS EN GENERAL

AGRADECIMIENTOS A:

LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

LA FACULTAD DE INGENIERÍA

LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ALIMENTOS IDEAL, S.A.

Por su ayuda en la realización de este trabajo de graduación.

SUD CHEMIE MÉXICO

En especial, al Ing. Víctor Manuel Villa, por su colaboración para la realización de este trabajo.

AL INGENIERO UBALDO SAC

Por su asesoría y tiempo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	I
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN	XI
OBJETIVOS	XIII
HIPÓTESIS	XIII
INTRODUCCIÓN	XV
1. ANTECEDENTES	1
2. METODOLOGÍA	3
2.1 Universo de trabajo	3
2.2 Medios	3
2.2.1 Recursos humanos	3
2.2.2 Recursos institucionales	3
2.2.3 Recursos materiales	4
2.2.3.1 Equipo	4
2.2.3.2 Reactivos	4
2.3 Preparación de muestras	5
2.4 Proceso de realización de análisis	5
2.5 Procedimiento de análisis por el Método Nefelométrico	6
2.5.1 Generalidades	6
2.5.2 Materiales y equipo	6
2.5.2.1 Cristalería	6
2.5.2.2 Equipo	6
2.5.3 Reactivos y soluciones	6
2.5.4 Procedimiento	7

2.5.5 Recomendaciones	7
2.6 Determinación de metales pesados por medio del espectrofotómetro de ICP	8
2.6.1 Objetivo	
2.6.2 Alcance	8
2.6.3 Generalidades	8
2.6.3.1 Principio del método	9
2.6.3.2 Equipo y materiales	9
2.6.3.3 Reactivos	10
2.6.4 Procedimiento	11
2.6.4.1 Encendido del equipo	11
2.6.4.2 Calibración y límite de detección y recuperación	15
2.6.4.3 Determinación de muestras	18
2.6.4.4 Realizar un método	19
2.6.4.5 Apagado del equipo	20
2.6.4.6 Indicaciones particulares	21
2.6.4.7 Cálculos	22
3. MARCO TEÓRICO	23
3.1 Aceite de girasol	23
3.2 Fosfátidos	27
3.3 Desgomado	30
3.4 Determinación nefelométrica de fósforo	37
4. RESULTADOS	39
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
CONCLUSIONES	43
RECOMENDACIONES	45

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
BIBLIOGRAFÍA	49
APÉNDICE	51
A. DATOS ORIGINALES	51
B. DATOS CALCULADOS	52
C. MUESTRA DE CÁLCULO	55
D. INFORMACIÓN GENERAL	59

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1. Gráfica de correlación de datos de turbidez contra el contenido de fósforo para aceite crudo de girasol.	39
2. Gráfica de correlación de datos de turbidez contra el contenido de fósforo para aceite blanqueado de girasol.	40
3. Gráfica de límites de confianza para el valor medio de Y para cada X, aceite crudo de girasol.	53
4. Gráfica de límites de confianza para el valor medio de Y para cada X, aceite blanqueado de girasol.	54
5. Fosfátidos típicos en aceites vegetales.	60
6. Espectrofotómetro ICP.	61
7. Turbidímetro Marca Hatch, Modelo 2100P, Serie 001200027193.	61
8. Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS.	62

TABLAS

I. Datos de turbidez y contenido de fósforo de las muestras preparadas de aceite de girasol crudo.	51
--	----

II. Datos de turbidez y contenido de fósforo de la muestras preparadas de aceite de girasol blanqueado.	51
III. Datos necesarios para el cálculo de la ecuación de mínimos cuadrados para aceite de girasol crudo.	52
IV. Valores de límite de confianza de Y para cada X, para la ecuación $Y=29.889X-0.5576$ para aceite crudo de girasol.	52
V. Datos necesarios para el cálculo de la ecuación de mínimos cuadrados para aceite de girasol blanqueado.	53
VI. Valores de límite de confianza de Y para cada X, para la ecuación $Y=0.3996X-2.8001$ para aceite crudo de girasol.	53
VII. Composición de ácidos grasos de aceite de girasol.	59

LISTA DE SÍMBOLOS

ml	=	Mililitros
ppm	=	Partes por millón
NTU	=	Unidades nefelométricas de turbidez
Cm	=	Centímetros
°C	=	Grados centígrados
gr	=	Gramos
min	=	Minutos
Hg	=	Mercurio
V	=	Voltios
PSI	=	Libras por pulgada cuadrada
N ₂	=	Nitrógeno gaseoso
Sc	=	Escandio
HCl	=	Ácido clorhídrico
Std.	=	Estándar
W/W	=	Peso / peso
Cd	=	Capacidad diferencial
PC	=	Fosfatidil colina
PI	=	Fosfatidil inositol

PA = Ácidos fosfatídicos

PE = Fosfatidil etanolaminas

KVA = Kilo voltio-amperio.

AOCS = The American Oil Chemist Society

ICP = Inductively coupled plasma (emisión de plasma acoplada inductivamente).

BEC = Concentración equivalente del campo oscuro.

RCD = Desviación estándar relativa.

LD = Límite de detección.

LQ = Límite de cuantificación.

PV = Valor de peróxido.

AnV = Valor de P-anisidina.

E232 = Análisis de extinción a 232 nm.

E268 = Análisis de extinción a 268 nm.

Nm = Nanómetros (medida de longitud de onda).

GLOSARIO

Aceites y grasas comestibles:	Son los productos de origen animal o vegetal, cuyos constituyentes principales son glicéridos naturales de los ácidos grasos, conteniendo como componentes menores otros líquidos.
Fosfátidos:	Son todos los ésteres complejos que contienen fósforo, base de nitrógeno, azúcares, y cadenas largas de ácidos; son clasificados como fosfolípidos.
Aceite de Girasol:	Es el aceite procedente de las semillas del girasol cultivado. (<i>Helianthus annuus</i>).
Ceras:	Son ésteres de ácidos grasos con alcoholes monovalentes de la serie grasa.
Refinación Física:	Proceso de refinación de aceites que se compone de los siguientes pasos: desgomado (tratamiento ácido), decoloración, desodorización.

Refinación química:

Proceso de refinación de aceites que se compone de los siguientes pasos: desgomado (tratamiento ácido), neutralización, decoloración y desodorización.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de graduación se basó en que en la industria aceitera guatemalteca no se cuenta con el equipo necesario para obtener un resultado exacto del contenido de fósforo en el aceite de girasol; siendo el mismo, indispensable para el control del proceso de refinación de dicho aceite.

En el manual de Muestreo y Análisis de Grasas y Aceites Comerciales de la AOCS, existe la Práctica Recomendada Ca 19-86, por medio de la cual se puede conocer el contenido de fósforo para el aceite de soya y el aceite de maíz, pero no existen ecuaciones para obtener este resultado para el aceite de girasol; dicha práctica recomendada da los lineamientos para obtener ecuaciones para otros aceites, lo cual fue realizado en este trabajo de graduación.

Se prepararon dos series de muestras con diferente contenido de fósforo, una para aceite de girasol crudo y otra para aceite de girasol blanqueado, y utilizando el método de mínimos cuadrados, se encontraron las ecuaciones para obtener el resultado de contenido de fósforo para el aceite de girasol crudo y blanqueado, siendo éstas las siguientes:

para aceite de girasol crudo la ecuación es:

$$\text{Fósforo en ppm} = 29.89 * \text{Turbidez en NTU} - 0.56$$

$$r^2 = 0.9912$$

y para aceite de girasol blanqueado la ecuación es:

$$\text{Fósforo en ppm} = 0.40 * \text{Turbidez en NTU} - 2.80$$

$$r^2 = 0.9917$$

Estas ecuaciones se obtuvieron relacionando el contenido de fósforo, resultado del análisis por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente contra la medida de turbidez de la misma muestra obtenida por el turbidímetro marca Hatch, modelo 2100P.

Estas ecuaciones podrán ser utilizadas en los laboratorios de las industrias aceiteras guatemaltecas, para tener un resultado rápido y confiable del contenido de fósforo en aceite de girasol, previo a ingresar al proceso de refinación y posterior al proceso de blanqueo; y así tener parámetros exactos de la calidad del aceite que se está procesando y de la eficiencia del proceso que se está realizando.

OBJETIVOS

Generales

Validar la práctica recomendada AOCS Ca 19-86 Método Nefelométrico, Fosfolípidos en Aceites Vegetales, para el aceite de girasol crudo, y para el aceite de girasol posterior al proceso refinación y blanqueo, utilizando como referencia el Análisis de Fósforo por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente.

Específicos

1. Evaluar la incertidumbre de los parámetros a y b de la recta de regresión de mínimos cuadrados, entre el análisis de fósforo por el método Nefelométrico contra el análisis de fósforo por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente para el aceite de girasol crudo.
2. Evaluar la incertidumbre de los parámetros a y b de la recta de regresión de mínimos cuadrados, entre el análisis de fósforo por el método Nefelométrico contra el análisis de fósforo por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente para el aceite de girasol blanqueado.

HIPÓTESIS

La relación entre el análisis de fósforo por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente, y el análisis de fósforo por el método Nefelométrico, tiene un comportamiento lineal, tanto para aceite crudo de girasol como para aceite blanqueado de girasol.

INTRODUCCIÓN

En la industria de Aceites Comestibles en Guatemala se utiliza como materia prima el aceite de Girasol Crudo importado, por lo general, de Argentina. Este aceite de girasol es utilizado como aceite de cocina, como aceite hidrogenado y para frituras o mezcla de aceites y mantecas para usos diversos en la industria.

Conocer el contenido de fosfátidos de los aceites es indispensable en el proceso de refinación, ya que interfieren en los pasos de este proceso y además causan incrustaciones en filtros, equipos y perjudican en la estabilidad del sabor del aceite terminado.

En la actualidad, el método aceptado para conocer el contenido de fósforo o fosfátidos del aceite de girasol es por medio del espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente, sin embargo, no se tiene en la industria guatemalteca, por lo que es necesario enviar las muestras a laboratorios externos para poder conocer estos valores. En el manual de Muestreo y Análisis de Grasas y Aceites Comerciales de la AOCS, existe la Práctica Recomendada Ca 19-86, que es un método más económico y rápido para realizar este análisis, y aunque únicamente se tienen curvas para resultados en aceite de Soya y Maíz, da los lineamientos para realizar las curvas para otros aceites.

En este trabajo se realizarán correlaciones para aceite de girasol crudo, necesario para conocer la condición del aceite al ingreso del proceso; y luego para el aceite de girasol, posterior al proceso de refinación y blanqueo, como verificación de la eficiencia del proceso realizado en función del contenido de fósforo.

1. ANTECEDENTES

En la industria de fabricación de aceites comestibles en Guatemala es necesario conocer el contenido de fósforo de los diferentes aceites que se procesan, en especial aquellos en los cuales se encuentra en cantidades considerables tales como soya, maíz y girasol, ya que es un pro-oxidante. Es tan importante y necesario conocer el contenido de fósforo en el aceite porque afecta la vida de anaquel, así como el sabor y olor del mismo al concluir el proceso de refinación; como lo es conocer el porcentaje de acidez, el índice de peróxido y el color; y para estos últimos si existen métodos rápidos y económicos, y se realizan durante el proceso de refinación.

Para el aceite de girasol no existe un método práctico y económico de análisis de contenido de fósforo, por lo que lo normal es mandar muestras de este aceite a laboratorios externos, incurriendo en costos elevados de análisis y en tiempo de espera para poder conocer el valor real en dicho aceite y poder realizar un proceso eficiente.

Cuando se tienen problemas de calidad tales como menor vida de anaquel del producto terminado, cambios de sabor, incrustaciones en los equipos y deficiencia en el descerado del aceite, conocer el contenido de fósforo es indispensable para realizar cambios en las condiciones de proceso y se gastan el tiempo haciendo cambios en otras etapas del proceso para corregir el problema pudiendo realizar cambios en el pretratamiento ácido (desgomado) para poder reducir a parámetros aceptables el contenido de fósforo. Si se mandan muestras a laboratorios externos se tiene que esperar alrededor de 15

días como mínimo para poder conocer el resultado, para entonces se tienen cantidades considerables de producto con problemas de calidad según la capacidad de refinación de la planta.

Entre los métodos oficiales y prácticas recomendadas de la AOCS se encuentra el la Práctica Recomendada Ca 19-86 Fosfolípidos en Aceites Vegetales, Método Nefelométrico, el cual es un método presuntivo y rápido pero únicamente tiene curvas para aceite de Soya y aceite de Maíz.

(Ref. 2).

2. METODOLOGÍA

2.1 Universo de trabajo

10 Muestras de aceite de girasol crudo y 10 muestras de aceite de girasol banqueado.

2.2 Medios

2.2.1 Recursos humanos

Maestro Carlos René Gil Pineda (investigador).

Ing. Ubaldo Sac Coti (asesor).

Ing. Víctor Manuel Villa (colaborador).

2.2.2 Recursos Institucionales

Laboratorio de control de calidad Alimentos Ideal, S.A.

Laboratorio de análisis de Sud Chemie México.

Biblioteca Universidad de San Carlos de Guatemala.

2.2.3 Recursos Materiales

2.2.3.1 Equipo

-Espectrómetro de emisión de plasma acoplada inductivamente ICP (Inductively Coupled Plasma), Modelo OPTIMA 3100 XL (Secuencial / Simultaneo) con antorcha axial (horizontal).

-Turbidímetro Marca Hatch, Modelo 2100P, serie 001200027193.

-Balanza analítica.

-Frasco de plástico de 100 ml.

-Frascos de vidrio de 100 ml.

-Vaso de precipitado de 100 ml.

-Vaso de precipitado de polipropileno de 100ml.

-Vaso de precipitado de polipropileno de 250 ml.

-Pipetas pasteur.

-Pipetas de plástico.

2.2.3.2 Reactivos

-Acetona grado espectral.

-Agua desionizada.

-Keroseno.

-Ácido clorhídrico.

-Estándar de fósforo 1000 ppm.

2.3 Preparación de muestras

Se tomara una muestra de aceite crudo de aproximadamente de 2 galones y una muestra de aceite refinado y blanqueado de la misma cantidad.

Preparar las 10 muestras de aceite refinado y blanqueado de girasol partiendo de 100% aceite refinado y blanqueado y luego agregando aceite crudo de girasol a razón de. 3.33% para cada muestra hasta llegar a la muestra 10.

Preparar las 10 muestras de aceite crudo de girasol partiendo de 100% aceite crudo y luego agregando aceite refinado y blanqueado de girasol a razón de. 3.56% para cada muestra hasta llegar a la muestra 10.

2.4 Proceso de realización de análisis

Se elaboraran los análisis de las muestras por el método Nefelométrico realizando tres análisis por muestra utilizando la misma celda turbidimétrica para eliminar el error en la medición de los NTU por causa de la celda. Se hará un promedio por muestra para tener el resultado de NTU.

Se mandarán alícuotas de 200 ml de la muestra al laboratorio de Sud Chemie México donde se les realizara análisis de fósforo por medio del Espectrofotómetro de ICP.

Al tener completos los relatados por ambos métodos se hará una correlación de los resultados de fósforo por el Espectrofotómetro de ICP contra los resultados de NTU de cada muestra y se obtendrá la ecuación de la curva la cual se utilizara para calcular el contenido de fósforo por el método nefelométrico.

2.5 Procedimiento de análisis por el método nefelométrico

2.5.1 Generalidades

Definición: Aceite-Acetona. El método NEPHELOMETRICO mide turbiedad en la mezcla debido a los fosfolípidos. La turbiedad está correlacionada para el nivel de fósforo.

Este método es aplicable a aceites crudos, desgomados, refinados, blanqueados y desodorizados.

2.5.2 Materiales y equipo

2.5.2.1 Cristalería

- Papel filtro-12cm Whatman No. 2 o equivalente.
- Embudo.
- Beakers de 150 ml.
- Balón aforado de 50 ml.

2.5.2.2 Equipo

- Turbidímetro Marca Hatch, modelo 2100P, Serie 001200027193

2.5.3 Reactivos y Soluciones

Acetona grado espectral.

2.5.4 Procedimiento

Encender el turbidímetro y permitir que este encendido 3 minutos antes de usarlo.

Calibrar el turbidímetro de acuerdo a las instrucciones de manufactura.

Llevar a cabo un blanco sobre la acetona (ver recomendaciones).

Calentar la muestra de aceite a 50 °C en una estufa.

Filtrar la muestra (Whatman No. 2).

Pesar la cantidad apropiada de aceite (0.33gr para crudo y 8.35gr para blanqueado) en un balón aforado de 50 ml (preparar tres corridas por muestra).

Añadir acetona asta la medida de aforo.

Tapar y mezclar bien y verter la mezcla en una celda Turbidimétrica.

Tapar la celda y agitar por 10 segundos.

Limpiar la celda con un papel fino y colocarla dentro del turbidímetro.

Elegir el rango correcto de turbiedad.

Tomar la lectura de turbiedad después de 5 minutos exactamente.

Reste el valor NTU para el blanco (acetona) de la lectura obtenida para la muestra.

2.5.5 Recomendaciones.

La turbiedad aceptable para la acetona es de 0.5 NTU o menos.

Calentar la muestra facilita la filtración.

Las muestra deberán ser pesadas a valores cercanos de 0.01 gr. para mejor precisión.

La temperatura de la mezcla de acetona-aceite previo al análisis debe ser de 25 °C.

Si después de 5 min. la lectura de turbiedad no se estabiliza repetir el procedimiento.

En aceite que contenga humedad (aceite crudo) calentar la muestra a 130 °C para eliminarla ya que puede interferir en el análisis.

2.6 Determinación de metales pesados por medio del espectrofotómetro de ICP

2.6.1 Objetivo

Determinar trazas de metales pesados a muestras de aceite, grasas, aguas y arcillas.

2.6.2 Alcance

Aplicable a toda muestra en estado líquido.

2.6.3 Generalidades

2.6.3.1 Principio del método.

Las técnicas usadas comúnmente para la determinación de trazas de elementos en una muestra, están basadas en espectrofotometría atómica; estas técnicas involucran radiaciones electromagnéticas que al ser absorbidas y/o emitidas por cada átomo con características específicas nos permiten la caracterización y cuantificación de los elementos presentes en cada muestra.

2.6.3.2 Equipo y Materiales

ICP (Espectrómetro de emisión de plasma acoplada inductivamente), Modelo OPTIMA 3100 XL.

(Secuencial/Simultaneo) con antorcha axial (horizontal).

Balanza analítica.

Frasco de plástico de 100 ml.

Frascos de vidrio de 100 ml.

Vaso de precipitado de 100 ml.

Vaso de precipitado de polipropileno de 100ml.

Vaso de precipita de polipropileno de 250 ml.

Pipetas pasteur.

Pipetas de plástico.

2.6.3.3 Reactivos

Agua desionizada.

Keroseno.

Ácido clorhídrico.

Estándar de escandio 2000 ppm.

Estándar de S-21 300 ppm.

Estándar de níquel 1000 ppm.

Estándar de fiero 1000 ppm.

Estándar de magnesio 1000 ppm.

Estándar de fósforo 1000 ppm.

Estándar de calcio 1000 ppm.

Estándar de sodio 1000 ppm.

Estándar de manganeso 1000 ppm.

Estándar de cobre 1000 ppm.

Mezcla estándar 18.

Mezcla estándar 2.

Mezcla estándar 18 (Hg).

Mezcla estándar 3.

Mezcla estándar 5.

Mezcla estándar 1.

Mezcla estándar 4.

Chloramine – T.

2.6.4 Procedimiento

2.6.4.1 Encendido del Equipo

Fuente de poder

Encender break general.

Encender break (110V).

Encender break (220 V).

Encender break del regulador (200V).

Encender break del circulador (120V).

Encender break del aire acondicionado.

Caseta externa del ICP

El regulador (10 KVA) enciende con el break respectivo.

Ajustar el circulador a 20°C.

Ajustar el filtro de aire en 60 PSI.

Abrir regulador del tanque de N2 gas y ajustar la válvula a 80 PSI.

Abrir regulador del tanque de argón gas y ajustar la válvula a 80 PSI.

Equipo ICP.

Encender "MAIN POWER" (ON).

Encender "RF GENERATOR" (ON), en ese momento se enciende el botón azul (system power) que se encuentra en la parte superior del equipo.

Computadora

Encender el no break.

Encender el CPU, el monitor y la impresora.

Seleccionar en la pantalla el icono "OPTIMA".

En la pantalla aparece "Startup – Checking Status" en ese mismo lugar aparece el tiempo que necesita para estabilizarse (75min), si el equipo esta listo pasa a la pantalla ICP Win Lab-Untitled, en ese momento se enciende el botón verde (System Ready) que se encuentra en la parte superior del equipo, si el equipo presenta algún problema no continua sus pasos.

Bomba peristáltica

Verificar conexión de mangueras Negra – Negra (manguera de succión), la punta derecha deberá estar dentro del solvente, punta izquierda deberá estar conectado en el nebulizador respectivo.

Verificar la conexión de mangueras, Roja – Roja (manguera de extracción), punta derecha en el nebulizador, punta izquierda al recolector de desechos.

Presionar las mangueras con los tornillos, ajustando hasta que las mangueras queden tensionados.

Cono de plasma

Arrancar la bomba, haciendo clic en el icono pump, durante dos minutos y verificar flujos de entrada y salida de las mangueras.

Hacer clic en icono Plasma.

Encender el plasma haciendo clic en el icono "ON".

Esperar que el equipo encienda por si solo, el equipo empieza a purgar a partir de una cuenta regresiva en 70 (ver parte inferior de la pantalla), continua con una purga final con una cuenta regresiva de 15, al momento de encender el plasma se escucha un ruido fuerte (chispazo) encendiendo el botón del equipo (plasma on). Esperar 30 min para que el equipo se estabilice.

BEC Y RSD.

BEC (Concentración Equivalente del Campo Oscuro)

Hacer clic en File, hacer clic en Open Method y abrir método bec.

Hacer Clic en icono manual para abrir el manual analysis control.

En el manual analysis control, seleccionar print log, salvar los resultados en open seleccionando un archivo (escribiendo la fecha actual).

Colocar la manguera de succión en el blanco (keroseno + Sc 20ppm) para orgánicos o (solución de HCl al 10%) para inorgánicos, hacer clic en analyze blank, esperar a que finalice la medición.

Colocar la manguera de succión en el estándar (std. Manganeso 10 ppm ó S-21, 10 ppm) para inorgánicos o (std. Manganeso 10 ppm) inorgánicos, hacer clic en Analyze Standard al finalizar la medición la calibración esta completa.

Colocar la manguera de succión en la solución de keroseno o en la solución de HCl al 10% dependiendo de la muestra a trabajar.

Hacer clic en Tools, hacer clic en Spectrometer Control.

En Spectrometer Control, cerrar el Shutter, dando clic en el botón Shutter, checar que esté diga Closed.

En Manual Analysis Control, hacer clic en Override Method y disminuir el Read Delay de 10 a 0.

Colocar la manguera de succión en el keroseno o solución de HCl al 10%(como muestra), hacer clic en Analyze Sample. (Esperar a que finalice la medición).

En Spectrometer control abrir el Shutter, dando clic en el botón Shutter, aparecerá un cuadro con indicaciones dar clic en aceptar checar que diga auto.

Cerrar el Spectrometer control.

En manual analysis control hacer clic en override method para cambiar el Read Delay de 0 a 40.

Hacer clic en el icono de Resultados.

En la hoja de resultados tomar los valores de Mean Corr. Intensity del blanco, el valor del estándar y el valor del keroseno (como muestra).

Realizar cálculos.

RSD (Desviación estándar relativa o Coeficiente de variación).

Hacer clic en el icono Method, hacer clic en Replicates y cambiar de 3 a 10 el número de replicas y cerrar.

Colocar la manguera de succión en el estándar (Manganeso 10 ppm o S-21 10 ppm) para orgánicos o (Manganeso 10 ppm acuoso) para inorgánicos, hacer clic en Analyze Sample esperar a que finalice la medición.

En la hoja Result, observar los valores promedio de RSD obtenidos en las 10 replicas, el valor de RSD debe ser menor a 1 para que el equipo se considere en condiciones optimas de operación.

2.6.4.2 Calibración y límite de detección y recuperación

Calibración

Hacer clic en File, hacer clic en Open Method y abrir el método en el cual se van hacer los análisis, seleccionándolo de la lista de métodos.

Hacer clic en el icono Manual para abrir Manual Análisis Control.

Seleccionar en Manual Analysis Control, Print Log, hacer clic en Open para salvar los resultados (escribir fecha actual).

Hacer clic en los iconos Results, Calibration y Spectra, y ajustar para tener en la pantalla la hoja de trabajo.

Colocar la manguera de succión en el vaso del blanco (keroseno + Sc 20 ppm) para orgánicos o (solución de HCl al 10%) para inorgánicos y hacer clic en Analysis blank. esperar a que finalice la medición.

Colocar la manguera de succión en el vaso del estándar (S-21 0.1 ppm + Sc 20 ppm) para orgánicos o estándares acuosos preparados como estándar 1 para inorgánicos, hacer clic en Analysis Standard. (std. 1), esperar a que finalice la medición. Hacer limpieza de la manguera de succión con papel absorbente y realizar el mismo procedimiento para Std. 2 (S-21 1.0 ppm + Sc. 20 ppm) y Std. 3 (S-21 10 ppm + Sc. 20 ppm), o estándares

acuosos preparados como estándar 2 y estándar 3 para inorgánicos.

Colocar la manguera de succión en la solución de keroseno o solución de HCl al 10% dependiendo de la muestra a analizar (orgánica o inorgánica)

Al finalizar la medición del STD 3, la calibración se ha realizado.

Hacer clic en el icono Examine, aparece un cuadro que dice examine spectra hacer clic en los iconos data y data set, aparece las fechas en que se salvan los resultados.

Hacer clic en la fecha actual de trabajo, hacer clic en OK, aparece un cuadro que dice Create sample list seleccionar el blanco y los tres estándares hacer clic en OK, aparece otro cuadro que dice Create element list hacer clic en select all y OK.

Aparece en el cuadro examine spectra las gráficas de los elementos a analizar, en cada una de las gráficas tiene una línea amarilla que se debe alinear en su mayor intensidad esto se hace con el cursor del Mouse, la alineación se hace en cada una de las gráficas.

Hacer clic en los iconos Method, peak wl y params aparece un cuadro que dice Method Parameters, hacer clic en Uddate para salvar los datos, esto se realiza en cada una de las gráficas.

Hacer clic en el icono element para cambiar de gráfica.

Limite de detección

Hacer clic en icono Methend, hacer clic en Replicates y cambiar de 3 a 10 el número de replicas y cerrar.

Colocar la manguera de succión en el blanco (keroseno + Sc 20 ppm) para orgánicos o (solución de HCl al 10%) para inorgánicos y hacer clic en Analyse Sample esperar a que finalice la medición.

Observa en la hoja de resultados los valores del Std. Dev. (desviación estándar) obtenidos en las 10 replicas y multiplicar este valor por tres para obtener el límite de detección (LD) de cada uno de los elementos. El valor de Std Dev multiplicado por diez se obtiene el límite de cuantificación (LQ).

Al finalizar la medición aspirar solución de keroseno o solución de HCl al 10% dependiendo de la muestra (orgánica o inorgánica).

Recuperación

Hacer clic en icono Methend, hacer clic en Replicates y cambiar de 10 a 3 el número de replicas y cerrar.

Colocar la manguera de succión en el vaso del estándar (S-21 0.1 ppm + Sc. 20 ppm) para orgánicos o estándares acuosos preparados como estándar 1 para inorgánicos, hacer clic en Analysis Sample. (std. 1), esperar a que finalice la medición. Hacer limpieza de la manguera de succión con papel absorbente y realizar el mismo procedimiento para Std. 2 (S-21 1.0 ppm) y Std. 3 (S-21 10 ppm), o estándares acuosos preparados como estándar 2 y estándar 3 para inorgánicos.

Colocar la manguera de succión en la solución de keroseno o solución de HCl al 10% dependiendo de la muestra a analizar (orgánica o inorgánica) después de cada medición.

Al finalizar la medición del Std. 3, observar en la hoja de resultados los valores obtenidos en Mean. Conc. y calcular el

porcentaje de recuperación de los estándares como muestras, dividiendo el valor encontrado entre el valor de concentración teórico y multiplicando por 100.

El porcentaje de recuperación para cada estándar deberá estar entre 85-115% para que la calibración sea aceptada. Si los porcentajes de recuperación no alcanzan estos valores repetir la calibración. (1. Calibración).

Determinar los porcentajes de recuperación para concentraciones menores a 0.1 ppm., cuando los valores en el límite de detección (LD) son menores a 0.1 ppm., preparar estándares conocidos con una concentración entre 0.01 a 0.05 ppm. Y determinar su porcentaje de recuperación de la misma forma puntos 3.2 a 3.4. El porcentaje de recuperación estos estándares deberá estar entre 75-125%.

2.6.4.3 Determinación de muestras

Hacer clic en icono Seminfo escribir los nombres de cada muestra a checar, cerrar Seminfo.

Colocar la manguera de succión en la muestra correspondiente y hacer clic en Analyse Sample. Esperar a que finalice la medición.

Observar en la hoja de resultados los valores de Mean Conc. y multiplicar cada valor por el factor de dilución de la muestra, obteniendo el resultado en ppm.

Realizar el mismo procedimiento para cada muestra.

Realizar lavado de las mangueras y nebulizador con keroseno o solución de HCl al 10% haciendo clic en flush durante 2 min. Sacar la manguera de succión de la solución respectiva y esperar hasta que las mangueras no contengan keroseno o solución de HCl al 10%. Cerrar todas las ventanas.

Apagar el plasma haciendo clic en el icono “off” y cerrar la ventana.

2.6.4.4 Realizar un método

Hacer clic en los iconos FILE, New y Method aparece en la pantalla un cuadro que dice Method Editor: Untitled que contiene seis pestañas Inst, Process, Calib, Checks, Qc, y Options cada una de estas pestañas tiene otras pestañas.

Hacer clic en la pestaña Inst esta tiene cinco pestaña, en la pestaña Symbol Wvlth, Name, Function. Hacer clic en Periodic table aparece una tabla periódica, hacer clic en cada elemento de interés, dar clic en Wavelength y seleccionar la longitud de onda a utilizar. Esto se realiza por cada uno de los elementos.

En las cuatro siguientes pestañas (Spectrometer, Read Tire, Replicates), (Plasma Parameters), (Pump Params, Sample Flush, Read Delayl) y (Autosampler and wash) los parámetros a utilizar se tienen en laboratorio.

Hacer clic en la pestaña Process esta tiene dos pestañas Peak Algorithm Pts/Peak y Overlap and Background Correction los parámetros a utilizar se tienen en el laboratorio.

Hacer clic en la pestaña Calib hacer clic en la pestaña Calib units

Concentration, se anotan las concentraciones de los estándares 1 2 y 3 a utilizar de cada uno de los elementos de interés. En las pestañas ID's and Locations, Blank Usage, Equations and Sample Units, Initial Calib Special Options. En estos casos los parámetros a utilizar se encuentran en el laboratorio.

En las pestañas Checks, Qc y Options se dejan los parámetros tal y como están.

Hacer clic en la pestaña Options y seleccionar las opciones de los resultados a imprimir.

Cerrar Method Editor: Untitled .

2.6.4.5 Apagado del Equipo

Programa "OPTIM

Salir del programa.

Equipo ICP.

Apagar el "RF GENERADOR" (OFF)

Apagar el "MAIN POWER" (OFF).

Caseta externa del ICP

Cerrar el regulador del tanque de argon gas y despresurizar.

Cerrar el regulador del tanque de N2 gas y despresurizar.

Cerrar la llave del filtro de aire y despresurizar.

Apagar el regulador por dentro con el break respectivo (fuente de poder).

Apagar el circulador por dentro con su respectivo break (fuente de poder).

Computadora

Apagar el monitor, la impresora y el CPU.

Apagar el NO – Break.

Fuente de poder

Apagar el break (110 V).

Apagar el break del circulador.

Apagar el break del regulador.

Apagar el aire acondicionado después de 30 min. de apagado el plasma.

Apagar el break del extractor.

Apagar el break general.

2.6.4.6 Indicaciones Particulares

El Main Power se recomienda dejarlo encendido durante el transcurso de la semana para mantener más estable el equipo.

Para inorgánicos las mangueras a utilizar son de color blanco, para orgánicos las mangueras a utilizar son de color amarillo.

Para inorgánicos la cámara del nebulizador es interna, para orgánicos la cámara del nebulizador es externa.

La utilización de estándares son preparados dependiendo de la muestra a analizar, para orgánicos se utilizan estándares a base de aceites más keroseno como disolvente, en este caso se utiliza un estándar interno que es el escandio. Para inorgánicos se utilizan estándares a base de agua más una solución de HCl al 10%, todas las muestras a analizar se deben encontrar en medio ácido.

Para un valor de BEC igual o menor a 0.04 ppm se considera que el equipo se encuentra en condiciones óptimas de operación.

El factor de dilución se obtiene dividiendo el peso final entre el peso de la muestra.

Los parámetros utilizados en un método dependen de las muestras a checar si son muestras orgánicas o muestras acuosas.

2.6.4.7 Cálculos

$$\text{BEC} = \frac{\text{B}-\text{C} \times (\text{conc. Del estándar})}{\text{A}-\text{B}}$$

DONDE:

A = Es el estándar

B = Blanco

C = keroseno o solución HCl al 10% (como muestra)

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Aceite de girasol

Originalmente nativo de Centro América, el girasol fue traído a Europa en 1569 por razones ornamentales. Es cultivado en climas templados alrededor del mundo, Ucrania produce cerca de un cuarto de la cosecha mundial. La producción de aceite de Girasol alcanza los 7 millones de toneladas por año y es la cuarta producción de aceite comestible más grande del mundo siguiéndole al aceite de soya, aceite de Palma y aceite de colza.

(Ref. 1).

Las especies de plantas varían de 2.5 m a 6 m de altura, la cabeza más grande tiene una medición de 35 cm de diámetro. Todas las partes de la planta pueden ser usadas, después de separar las semillas de las cabezas estas pueden alimentar al ganado, las otras partes de la planta pueden servir para el arado quemándose o no como una fuente de potasio. La producción de aceite en la semilla alcanzado un 50% y la cáscara corresponde al 25% de la semilla y contiene el 2% de aceite, por lo tanto el contenido de aceite en el núcleo es alrededor de 66%. El 21% de proteína esta presente en el núcleo, el cual se convierte en la fuente de una gran cantidad de proteína en harina después de la extracción del aceite. El procedimiento popular es descascarar la semilla, después extraer los núcleos a base de la aplicación de un solvente y presión. La cáscara contiene alrededor del 83% de las ceras presente en la semilla completa, el revestimiento de la semilla contiene un 17% dejando solo trazas de ceras en el núcleo. Las ventajas del descascarado son que el aceite crudo

contiene mucho menos ceras y el harina es rica en proteína, y la utilización de la planta es mayor, las cáscaras pueden ser usadas como combustible, una proporción puede ser usada en la mezcla como alimento para animales, hay algunos molinos que se basan únicamente en presionar o extraer.

El contenido de ceras en el aceite crudo de girasol varía considerablemente con las especies, origen y método de la molienda, tal como ha sido reportado en la literatura a través de los años. Se dice que si se extrae el 100% de las ceras, estas serían el 1.25% del aceite crudo, que el contenido de ceras en la semilla es usualmente menos del 1%, y que el aceite crudo de girasol contiene residuos de ceras de 50 ppm hasta cerca de 1500 ppm, pero que el aceite derivado de semilla descascarada siempre contiene menos de 300 ppm. Sullivan comenta a cerca de la medición el contenido de ceras, “los métodos analíticos son muy absorbentes y consumen mucho tiempo”.

(Ref. No. 1)

El contenido de fosfátidos es generalmente bajo, alrededor del 0.2% de lecitina en aceite de primera calidad (66 ppm de P), pero a veces puede alcanzar el 1.0%. Ahora se reconoce que en el caso del aceite de girasol la ventaja de mejorar la separación de soap stock o mantener el color y estabilidad en la refinación física. La extracción de gomas regularmente ayuda a la separación del contenido de ceras. Esto es porque la presencia de fosfátidos inhibe la cristalización y la separación de las ceras por lo que se tiene el problema de apariencia de turbidez en el aceite terminado.

(Ref. No. 1).

Cuando un poco de fosfátidos están presentes, las ceras son suficientemente hidrofílicas para concentrarse cuando se les cristaliza en una interfase de agua-aceite. Es destacable que cuando el aceite crudo de girasol es almacenado en un tanque con 0.16% de humedad presente sucede una hidratación de gomas, tan pronto como estas se asientan en el fondo brindan considerables cantidades de ceras. El aceite sobrenadante puede ser bombeado para procesarse, una opción entonces es dosificar al continuo caudal frió, ácido cítrico diluido y una solución diluida en agua de un agente como el decil sulfato de sodio, en pequeños intervalos (tiempo de residencia), dará una futura separación de gomas y ceras cristalizadas. Estos son removidos por lavado y centrifugación. Un paso siguiente sería la centrifugación para eliminar más contenido de ceras. Luego la refinación. Es recomendable reducir el contenido de fósforo debajo de 5 ppm previo a la desodorización de la refinación física. El aceite de girasol puede ser refinado químicamente o físicamente y si se pretende usar como aceite para ensaladas, se winteriza para que pueda pasar la prueba de frió. Si los fondos ricos en ceras y gomas, como se mencionó previamente, se mezclan con ácido cítrico diluido y un agente húmedo y se permite asentar la capa acuosa baja y puede ser retirada junto con las gomas y las ceras; luego el aceite sobrenadante se retorna al aceite crudo. Este procedimiento esconde una pesada concentración de ceras en el fondo de la corriente principal. La tabla VII muestra los rangos de composición de ácidos grasos de aceite de girasol. Así con otros aceites, los ejemplos pueden ser encontrados cuando puede haber excedido estos límites, especialmente en la producción experimental. El aceite es muy valorado por su contenido de ácido linolénico que puede variar entre 7 y 80% en los extremos y por el contrario, un contenido de ácido oleico de hasta 88%. Tal como se esperaba, los climas templado producen más cantidad de ácido oleico y menor cantidad

de ácido linoléico, estos aceites de esta forma son particularmente bien adaptables para aceites para ensaladas.

El excepcionalmente bajo contenido de ácido linolénico hace una labor de estabilidad oxidativa, y aun más cuando la degradación oxidativa ocurre, los inmediatos sabores no deseados no llegan ni siquiera a una tercera parte de aquellos que salen de los aceites con un alto contenido de ácido linoléico. El aceite mani comparte esta ventaja. Muchas parcelas de aceite crudo tienen un PV menor a 10 y un AnV debajo de 5; un AnV arriba de 12 indica un aceite de baja calidad. Así como con el aceite de maní, varias autoridades establecen límites para E232 y E268 y su proporción de una con la otra, pero estas son empíricas en el sentido de que se relacionan con una experiencia previa de estabilidad de sabor de las especies de aceite en cuestión (girasol, maní, colza, etc.). Un E232 menor a 5 sugiere un aceite sin mayor daño. Un 1.5% de insaponificable como máximo, usualmente debe ser menor a 0.8%. El codex de la AFOA puso un máximo de 2% de ácidos grasos libres en aceite crudo; en la práctica 1.0 a 1.5% es común; los tocoferoles (mayormente en forma alfa, con mayor actividad de vitamina E) normalmente llegan a 700 ppm.

(Ref. No. 1).

Los componentes de azufre son pequeños y sin importancia. Si los hidrocarburos poli aromáticos de semilla seca a base de humo son esperados, el procedimiento es añadir 0.25 % de carbón activado a arcilla de blanqueo y prolongar el tiempo de contacto a 45 min. Sullivan resalta que la preparación de aceite de girasol para refinación física es muy similar al patrón para el aceite de soya, el aceite crudo debería de ser desgomado con agua a 50 ppm de fósforo, esto a su vez debería de ser reducido a 15 ppm de fósforo (preferiblemente mas bajo) por una dosis de 1% de arcilla de blanqueo y el hierro presente debería de

ser reducido a no más de 0.1 ppm al mismo tiempo. Así como con algunos aceites de la familia oleico-linoleico, el ácido graso C18 es dominante con una extensión del 90%.

Finalmente cuando consideramos el asunto de blanquear como un medio de remover color, debería notarse de que después de refinar un aceite de girasol, incluyendo el paso del blanqueo para adsorber impurezas como las trazas de fosfátidos y metales pro-oxidantes, se ha encontrado que es importante en algunos mercados añadir algún color amarillo dorado para demostrar al cliente que el aceite de girasol para ensaladas deberían de aparecer. Esto por su puesto no es necesario universalmente. Un aceite crudo de girasol de primera calidad por lo regular tiene un color amarillo de 45 Y 5 R (5 ¼") o 22 Y 4 R(1"); una mala calidad de aceite crudo podría ser de color ámbar y mostrar un color de 50 Y 4 R(1"). La neutralización y el blanqueo usualmente mejoran el color a 20 Y 2 R(5 ¼"); Las asociaciones AFOA y NCPA van a un 2.5 R (5 ¼") máximo. El producto final como aceite para ensaladas podría fácilmente mostrar no mas de 6 Y 0.6 R (5 ¼"). Obviamente para hacer margarina y su hidrogenación, el color requerido no necesita ser pálido.

(Ref. No. 1)

3.2 Fosfátidos

Fosfátidos son todos los ésteres complejos que contienen fósforo, base de nitrógeno, azúcares, y cadenas largas de ácidos, son clasificados como fosfolípidos. Los fosfátidos en aceite son ésteres de ácidos grasos unidos a un glicerol, el cual al mismo tiempo es un éster de ácido fosfórico. El ácido fosfórico también esta unido a la base de nitrógeno o al azúcar y a un catión tales como magnesio, calcio o sodio.

En la figura 5 se muestra un ácido fosfatídico o mejor conocido como éster Alfa-lecitina, en el cual el grupo fosfátido contiene la base colina. Si el grupo fosfátido esta unido en la posición 2- gliceril, el compuesto se refiere como Beta-lecitina. La posición alfa es más común. R1 y R2 son cadenas largas de hidrocarburos unidos a ácidos grasos.

En fosfoglicéridos naturales, R2 es frecuentemente insaturado. Los lisofosfátidos son fosfátidos en los cuales un grupo acilo ha sido eliminado por hidrólisis. La hidrólisis química es al azar, pero las enzimas son específicas (fosfolipasa A elimina el grupo 2-acilo). Su comportamiento general es comparable con los fosfátidos, notable en cuanto a la solubilidad en aceite o agua. Alfa y Beta-cefalina son mejor conocidos como fosfoglicéridos; que contienen etanolamina como base de nitrógeno.

La presencia de fosfátidos en algunas grasas y aceites es una de las razones más importantes por la que el término "blanqueo" es reconocido como inadecuado para describir la mejora en la calidad de un aceite crudo. Los fosfátidos como el principal constituyente de gomas en aceite crudo, interfieren severamente con la eficiencia de los pasos siguientes del proceso. En la neutralización alcalina causan incremento en la cantidad de aceite neutro a ser emulsificado y por lo tanto perdida en el soapstock, también disminuyen la acción adsorbente de la arcilla de blanqueo por adherencia a su superficie; inhiben la catálisis del níquel, obscurecen el color de un aceite si son expuestos al calor y perjudican la estabilidad del sabor. Los fosfátidos han sido relacionados con la pro-oxidación de trazas de hierro propensos a persistir a lo largo del aceite refinado con algo de material gomoso.

Existe una amplia variación en el contenido típico de fosfátidos en los diferentes aceites vegetales. Aceites crudos tales como oliva, palma almendra y coco contienen pequeñas fracciones; soya, maíz, girasol, linaza, colza y algodón mantienen cantidades sustanciales. Productos preparados a partir de tejidos animales contienen cantidades grandes de grasa (sebo, manteca de cerdo o ballena) siendo bajos en fosfátidos.

Afortunadamente la composición y comportamiento de los fosfátidos ha sido mejor comprendido desde 1950, pero los efectos económicos se han descubierto a raíz de librarse de ellos antes de la neutralización, blanqueo, hidrogenación u otros pasos modificadores del aceite. En resumen el ácido fosfatídico en su forma inasociada es soluble en aceite pero no en agua, si esto causa la disociación de los hidratos, Micelas floculantes o cristales líquidos pueden estimular el paso a una fase acuosa por decantación o centrifugación. Igualmente cuando las sales de magnesio o calcio las cuales son solubles en agua son tratadas con ácido o un catión precipitante para remover el metal, estos se hidrataran y podrán ser separados. Este proceso es conocido como desgomado. La capacidad de los enlaces de agua incrementa con el incremento del grado de disociación. La adición de mejores y eficientes adsorbentes de fosfátidos es de especial interés, podemos mencionar por ejemplo la sílicas sintéticas. Preliminarmente el desgomado acuoso permanece en el primer paso. Se ha encontrado que además tiene ventaja de remover otros componentes menores innecesarios tales como proteínas, azúcares y jabón duro, atrapados en los cristales líquidos.

3.3 Desgomado

El desgomado es una buena razón técnica/comercial para reducir el contenido de fosfátidos en las primeras etapas del proceso de aceites crudos donde el contenido es alto. Entre las ventajas de realizarlo se encuentran las siguientes:

Deposición de lodos, especialmente cuando los aceites crudos están húmedos, es una molestia para el almacenamiento y transporte.

En la refinación alcalina, emulsificación de aceite neutro en soapstock y por lo tanto la pérdida de aceite es significativamente alentada por los fosfátidos.

Los fosfolípidos obstruyen la superficie de adsorción de la arcilla o carbón y además compiten con pigmentos y algún otro componente menor innecesario el cual es importante eliminar.

Los fosfolípidos obstruyen y contaminan la superficie de la catálisis irreversible de níquel.

A las temperaturas de desodorización y a las de la refinación física, los fosfolípidos ocasionan oscurecimiento en el color y perjudican la estabilidad del sabor.

Las gomas hidratadas contienen durante su eliminación una porción de componentes menores innecesarios como trazas de metales.

Si es necesaria una subsiguiente eliminación de ceras es apropiada la ausencia de gomas. Desgomado de aceite de soya provee el suministro principal de lecitina, el cual es un componente establecido en el mercado.

La aparición de la refinación física ha hecho del desgomado el proceso más importante. El asunto no está muy lejos de verse como una simple mejorada eliminación de material innecesario del aceite crudo para producir un producto de primera clase, pero ahora el método escogido debe mantener problemas ambientales al mínimo y si la energía y químicos pueden reducirse al mismo tiempo es mucho mejor.

Braae B. reportó ventajas del tratamiento de ciertos aceites vegetales con 0.05 – 0.2 % w/w de ácido fosfórico fuerte a 70 – 90 °C por un minuto con vigorosa agitación, como primer paso a la precipitación de fosfátidos y obteniendo eliminación de calcio y magnesio.

(Ref. 1).

Sin tratamiento preliminar, jabones y metales pesados persisten después de la neutralización y proporcionan pruebas de jabón positivas durante la etapa de lavado. Los aceites crudos que son muy bajos en contenido de fosfátidos, tales como aceite de palma y aceites láuricos, cuando se neutralizan son mucho más fáciles de lavar, mientras aceites de colza y linaza son notablemente más difíciles. A menores temperaturas y con agitación menos efectiva, el paso de tratamiento del ácido necesita prolongarse a 10 minutos. Fue también importante utilizar agua suave en ambos lavados y reactivos de tratamiento. Estas recomendaciones son fácilmente entendibles desde que han sido encontradas en los últimos 30 años. Hvolví Aclaro que los fosfátidos de magnesio/calcio y el ácido fosfatídico inasociado son no hidratables, por el contrario cuando se avería la disociación del ácido fosfatídico, procede la hidratación en proporción a la extensión de la disociación. La intensidad y duración de la agitación son factores determinantes.

(Ref. 1)

Sen Gupta puntualizó en la influencia negativa de algunos fosfolípidos oxidados presentes en aceite crudo de soya a partir de los cuales la hidratación es más lenta, sin embargo reconoció que si la presencia (o adición) de suficientes fosfátidos fácilmente hidratables, la subsiguiente formación de gomas microemulsificadas arrastra algunos de los fosfátidos oxidados atrapados hacia la capa acuosa. Aun así la presencia de fosfolípidos oxidados en el mal manejo de semilla es un factor negativo. Fosfolípidos en la semilla son oxidados tres veces más rápido que los triglicéridos en el proceso.

(Ref. 1).

Ong. enfatizó en la absoluta necesidad de obtener por refinación física un desgomado de aceite de palma de buena calidad y propuso estándares para el contenido de fósforo en el aceite crudo desgomado el cual no debe de exceder las 20 ppm y el contenido de fósforo en el aceite pretratado inmediatamente antes de la refinación física no debe exceder a las 5 ppm. Reducciones de estos niveles proporcionan niveles muy bajos de trazas de metales como hierro y cobre.

(Ref. 1).

Young revisó a detalle los requerimientos de calidad para aceites procesados por refinación física. En el proceso de desgomado mezclar 2% de agua en el aceite y agitar a 70C, evitando la entrada de aire por mas de una hora antes de centrifugar el lodo de lecitina. Un tiempo más corto y una temperatura más alta puede ser utilizado en un proceso continuo. Dentro del 0.3% y 0.8% de fosfátidos son removidos con más de 3 ppm de hierro. Varias técnicas diferentes han sido utilizadas y están siendo todavía exploradas para mejorar este estándar.

(Ref. 1).

En Alemania Kock y Penk mostraron que el contenido de fosfátidos no hidratables en extracto de aceite de soya es el resultado de la acción de los lipoxigenasas y fosfolipasas. Si estos fueron inactivados por vapor caliente y extraídos de hojuelas secas con hexano, puede ser el resultado un aceite crudo fácilmente desgomado con agua fría, luego con un blanqueo ligero de 0.5 a 1% de tierra activada proporciona un estándar adecuado para lograr la refinación física. Este proceso es reconocido como ALCON y se aplica en aceite de soya. Segers comenta que para una calidad promedio de frijol de soya fue satisfactorio el contenido de fósforo de 5 a 15 ppm después del desgomado con agua, de semillas pobres el contenido de fósforo puede subir de 30 a 40 mg/kg.

(Ref. 1).

El denominado proceso de desgomado ácido, mezcla 0.07 a 0.15% de ácido fosfórico al 85% con el aceite a 60-80 C y después de 30 minutos para romper los fosfátidos no hidratables, se añade agua para completar la hidratación antes de eliminar las gomas por centrifugación. Actualmente se sabe que algunos fosfátidos [fosfatidil colina (PC) y fosfatilil inositol (PI)] se hidratan mucho más rápidamente que otros ácidos fosfatídicos (PA) y fosfatidil etanolamínas (PE). Estos fosfátidos fácilmente hidratables son capaces, cuando están hidratados, de encapsular arriba del 80% del peso de los menos hidratables y entrar en ellos al mismo tiempo que ocurre la floculación y separación.

Esto significa que cuando el fosfatidil colina predomina arriba del 50% de los fosfátidos presentes elimina todos los tipos de fosfátidos casi completamente, pero cuando solamente cerca del 35% es de tipo fosfatidil colina ocurre una eliminación parcial de los ácidos fosfatídicos además de

fosfatidil etanolaminas, y otros componentes menores son usualmente con estos. Esto significa el variado comportamiento del desgomado ácido de acuerdo a la composición de las gomas presentes. Ácido, usualmente fosforico o cítrico, acelera la ruptura e hidratación de las sales de Ca y Mg, pero el tiempo de reposo es probablemente insuficiente para remover los ácidos fosfatídicos y las fosfatidil etanilamínas.

Para aceites donde el contenido de fosfátidos es bajo, el denominado desgomado seco y es una de las opciones más simples. Básicamente se añade ácido al aceite y esto sirve no solamente para alterar los fosfátidos si no también para eliminar trazas de metales. Esto significa que la arcilla activada que se añade después es adecuada para adsorber los fosfolípidos y metales. Sin embargo para obtener mejores resultados en diferentes casos se prefieren algunas variaciones al proceso. Ya que la mayoría de aceites láuricos contienen solamente el 0.07% de fosfátidos, se añade ácido fosforico para ayudar a que la arcilla activada logre mas fácilmente la etapa de adsorción. Pero si el ácido utilizado esta al 85% esto puede ocasionar el rompimiento de algunos triglicéridos y una reacción con el aceite conocida como fosforilación. Esto algunas veces puede provocar oscurecimiento del aceite cuando éste esta siendo desodorizado. Este daño es evitable utilizando acido cítrico a 0.05% W/W como una solución al 50% en agua. Esto aunque usualmente es un poco más caro que el ácido fosforico funciona satisfactoriamente. Varias investigaciones enfatizan que la dispersión intensa de dosis de ácido y contactos cortos con el aceite dan efectos óptimos. Afortunadamente la arcilla activada juega un papel importante en la adsorción de productos de oxidación.

Para el aceite de palma y cebos de medianos y pobres el denominado proceso seco ha sido popular por alrededor de 30 años. En este proceso una dosis de ácido fosforico al 85%, al 0.1% w/w mezclado algunos minutos para

alterar los fosfátidos no hidratables; una mezcla de ácido fosforico y ácido cítrico también ha sido utilizada. Después se añade arriba del 1.5% w/w de arcilla activada dependiendo de la calidad del aceite; el contacto de 20 a 30 min a 90-100 °C es normal. Cuando el ácido fosforico fuerte (85%) ha sido usado, la extracción de hierro puede ser dañada. La existencia de fósforo y hierro lleva a la inversión del color en la desodorización. El uso de ácido cítrico o ácido fosforico diluido (10%) evita estos riesgos. En el caso del ácido fosforico diluido, debe ser agregado lo suficiente para permitir cualquier cantidad pueda ser adsorbida por la siguiente adición de tierra. El proceso de súper desgomado fue designado en 1977 y cumple con los siguientes requisitos:

1. Romper fosfátidos no hidratables con la ayuda de ácido a 70°C y agitación vigorosa.
2. Brindar material hidratante con el tiempo adecuado de agitación.
3. Asegura si es necesario que suficiente fosfatado hidratante este presente o añadido para encapsular el material particularmente lento para hidratar como componentes menores tales como trazas de metales.
4. Enfría y añade agua, manteniendo la temperatura abajo de 40°C y así permitir que fosfátidos hidratados se cristalicen.

Hay un proceso similar donde se añade un agente en vez de fosfátido hidratante adicional, este proceso se llama Proceso de Desgomado Especial.

Después de alrededor de una hora que los cristales de líquido han crecido en tamaño y después de un juicioso calentamiento de la mezcla resultante son separados por centrifugación, Segers enfatiza los aspectos tecnológicos y económicos del proceso. En planta, los requerimientos de reactivos y servicios son moderados, se obtiene un buen estándar de aceite

desgomado, no solo con aceite de soya si no también con aceite de girasol, colza, maní y semilla de uva; la aplicación del método lleva a una refinación física y a un mínimo de perturbaciones de ambiente. Debido al enfriamiento en las etapas posteriores, algo de ceras será removido.

Un posterior desarrollo de la tecnología de desgomado se presenta con el proceso de desgomado total. Opera en aceites desgomados en agua pero también en aceites no desgomados. El verdadero villano de la pieza en relación a la reversión del sabor se identifica como hierro, así que es obvio que las precauciones contra el incremento del contenido de hierro durante el manipuleo y proceso valen la pena. Es virtualmente segura la extracción simultánea de cobre por el mismo proceso. El desgomado se lleva a cabo con ácido cítrico o fosfórico entre 20% y 60% pero no más fuerte para mantenerlo fuera de la fosforilación de componentes de aceite (mono- y diglicéridos), la cual puede ser controlada con el análisis rápido de contenido de fósforo en el aceite procesado. Se mezcla intensamente hasta unos 2 minutos a 70-110°C, después la emulsión tratada con ácido es parcialmente neutralizada a pH 6 con soda cáustica diluida para que no aparezca ningún jabón. Las gomas necesitan separarse por la acción de dos sucesivas centrifugaciones, después de las cuales el aceite puede ser lavado y blanqueado a base de arcilla activada al 0.5% antes de refinarse físicamente, o puede ser refinado a base de alcalinización y con el prospecto de un factor de refinación mejorado sustancialmente por la ausencia de gomas. El blanqueo y la desodorización podrían ser según la forma tradicional. Con este método el contenido de soap - stock de la refinación alcalina se separa mucho más fácilmente. Un aspecto clave del desgomado total es la remoción de cualquier ácido fosfatídico y lisofosfatídico disociado a través de formar sales de sodio las cuales se

hidratan y salen con la capa acuosa. El aceite de girasol totalmente desgomado es mas fácil filtrar cuando se pasa por el proceso de winterización, el aceite de colza evidentemente pierde algunos de sus venenos catalizadores de níquel cuando se desgoma totalmente de esa manera.

3.4 Determinación nefelométrica de fósforo

El método nefelométrico usa la relación entre el nivel de fósforo de acuerdo a los fosfátidos en aceites vegetales y la turbidez formada entre mezclas fosfátidas.

Los rápidos 10 minutos de la determinación de fósforo en las muestras del proceso es 30 veces más rápida que los métodos colorimétricos. Fósforo contra turbidez es una relación que tiene un comportamiento casi lineal para aceites crudos, desgomados, blanqueados y desodorizados.

La mayor parte de fosfátidos en aceite de girasol y aceite de maíz incluye la fosfatidilcolina, fosfatidictanolamina, fosfatidilinaol, ácido fosfático, fosfatidilisenia y fosfatidiglicerol.

El nivel de fosfátidos en aceite se calcula multiplicando el contenido de fósforo en ppm por 31.7.

Los típicos niveles de fosfátidos en aceite crudo de girasol son cerca del 2.5% y en aceite de maíz 1.5%. Estos niveles varían regionalmente y temporalmente, y requiere monitoreo por el procesador de aceites.

Estudios por Ottissen, Jannsen y Beckivan sugieren que el nivel de fósforo de aceite de girasol blanqueado debe ser 4-8 ppm debido a que esto

puede parcialmente desactivar una catálisis de níquel y tener un efecto adverso en la selectividad durante la hidrogenación de aceite vegetal.

4. RESULTADOS

4.1 La ecuación que relaciona la cantidad de fósforo que contiene una muestra de aceite crudo de girasol en partes por millón con la turbidez de la misma muestra en NTU es:

$$\text{Fósforo (ppm)} = 29.89 * \text{Turbidez en NTU} - 0.56$$

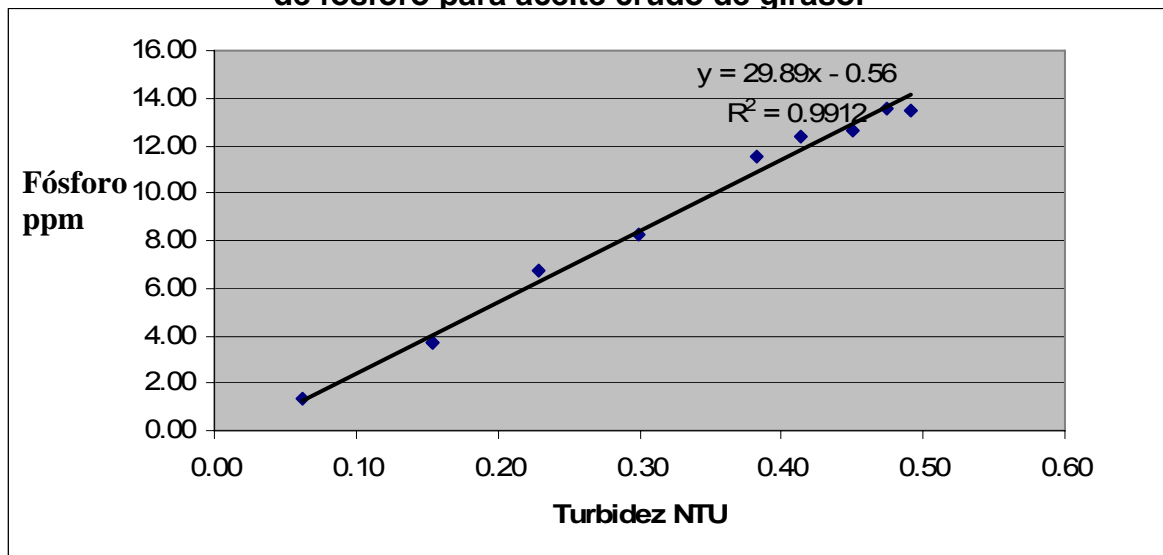
$$r^2 = 0.9912$$

la cual corresponde a una línea recta.

La variación para la pendiente es de 29.89 ± 2.29 , y la variación para el intercepto es de 0.56 ± 0.79 con un 95% de confianza.

La grafica que representa esta ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados es la siguiente:

Figura 1 Gráfica de correlación de datos de turbidez contra el contenido de fósforo para aceite crudo de girasol



4.2 La ecuación que relaciona la cantidad de fósforo que contiene una muestra de aceite blanqueado de girasol en partes por millón con la turbidez de la misma muestra en NTU es:

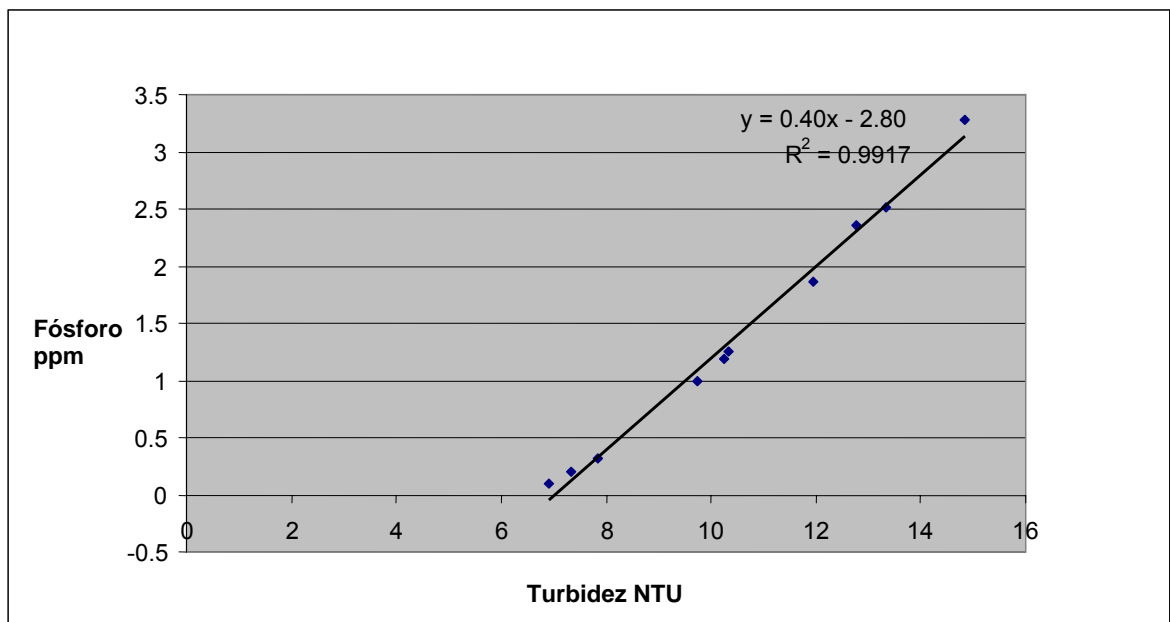
$$\text{Fósforo (ppm)} = 0.40 * \text{Turbidez en NTU} - 2.80$$

$$r^2 = 0.9917$$

la cual corresponde a una línea recta.

La variación para la pendiente es de 0.40 ± 0.30 , y la variación para el intercepto es de 2.80 ± 0.32 con un 95% de confianza.

Figura 2 Gráfica de correlación de datos de turbidez contra el contenido de fósforo para aceite blanqueado de girasol



5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a la relación de los datos obtenidos por ambos métodos de análisis de fósforo se logro determinar que la ecuación que se obtiene corresponde a una línea recta tanto para aceite de girasol crudo con un valor de $r^2 = 0.9912$ y para aceite de girasol blanqueado con un valor de $r^2 = 0.9917$.

También se logro determinar el intervalo de confianza del 95% para los valores de la pendiente e intercepto de ambas ecuaciones siendo estos:

Para aceite de girasol blanqueado el límite de confianza para la pendiente es de 29.89 ± 2.29 y para el intercepto es de 0.56 ± 0.79 .

Para aceite de girasol crudo el límite de confianza para la pendiente es de 0.40 ± 0.30 y para el intercepto es de 2.80 ± 0.32 .

Los límites de confianza para los valores de Y, en este caso que representa el contenido de fósforo en ppm, para cada valor de X, que representa la turbidez de la muestra en NTU se presentan en la figura 3 y la figura 4 para aceite de girasol crudo y aceite de girasol blanqueado respectivamente, lo cual demuestra que los valores obtenidos se encuentran en un rango pequeño con un 95% de exactitud.

Estas ecuaciones pueden ser utilizadas para la determinación de contenido de fósforo en aceite de girasol crudo y blanqueado con la seguridad de que el resultado se encontrara con un 95% de exactitud.

El error en los resultados obtenidos de contenido de fósforo en las diferentes muestras en el espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente es de ± 0.001 ppm.

El error en los resultados obtenidos de NTU en las diferentes muestras por medio del turbidímetro es de ± 0.01 NTU.

El proceso de análisis de fósforo por el espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente lleva aproximadamente 2 días realizarlo y el costo de los reactivos y la mano de obra relacionada con el tiempo es más alto con relación a utilizar el método de análisis de fósforo por medio del turbidímetro que lleva 2 horas realizarlo y costo del reactivo es bajo; por lo que se ve una ventaja tanto económica como en tiempo realizar el análisis de fósforo con el turbidímetro que con el espectrofotómetro de emisión de plasma, acoplada inductivamente y se obtienen resultados con un 95% de confianza.

Los resultados se pueden obtener rápidamente y poder tomar acciones en corrección del proceso de refinación de aceite de girasol si fuera necesario, o en tal caso tener el proceso controlado.

CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos de la correlación lineal de los datos para el aceite de girasol crudo y blanqueado, no tienen ninguna similitud con las ecuaciones para aceite de soya y aceite de maíz presentadas en la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS.

2. La ecuación lineal para determinar el contenido de fósforo en aceite de girasol crudo, por medio de la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS es:

$$\text{Fósforo en ppm} = 29.89 * \text{Turbidez en NTU} - 0.56$$

3. La ecuación lineal para determinar el contenido de fósforo en aceite de girasol blanqueado, por medio de la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS es:

$$\text{Fósforo en ppm} = 0.40 * \text{Turbidez en NTU} - 2.80$$

4. Para la ecuación lineal, para la determinación de contenido de fósforo en aceite de girasol crudo, por medio de la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS, la incertidumbre para la pendiente es de 29.89 ± 2.29 , y la incertidumbre para el intercepto es de 0.56 ± 0.79 .

5. Para la ecuación lineal para, la determinación de contenido de fósforo en aceite de girasol blanqueado, por la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS, la incertidumbre para la pendiente es de 0.40 ± 0.30 , y la incertidumbre para el intercepto es de 2.80 ± 0.32 .

6. Es posible conocer el contenido de fósforo del aceite de girasol, tanto crudo como blanqueado utilizando la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS.

RECOMENDACIONES

1. Los resultados de esta investigación pueden ser utilizados en la industria para el cálculo de contenido de fósforo en aceite crudo de girasol y aceite blanqueado de girasol.
2. Establecer como variable de control del proceso de refinación de aceite de girasol, el contenido de fósforo, tomando en cuenta los resultados obtenidos.
3. Utilizar la metodología utilizada en esta investigación para determinar el contenido de fósforo, por medio del turbidímetro en aceite de girasol crudo y aceite de girasol, después del proceso de refinación y blanqueo.
4. Por las diferencias en las ecuaciones lineales obtenidas para el aceite de girasol, comparadas con las ecuaciones existentes en la Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS para aceite de soya y aceite de maíz, es necesario desarrollar ecuaciones específicas, según el material vegetal de la fuente de aceite que se quiera evaluar.
5. Calcular correlaciones para aceite de soya de producción guatemalteca y para aceite de canola, por tener un fuerte impacto en la producción de aceite comestible en Guatemala.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1)

Patterson, H.B.W. **Bleaching and Purifying Fats and Oils, Theory and Practice.** American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois 1992, Pp. 14 a 29, 149 a 153.

(2)

The American Oil Chemists' Society, **Official Methods and Recommended Practices Of The AOCS**, 2003-2004 Methods Additions and Revisions.

(3)

Walpole, Ronald E. / Raymond H, Myers, **Probabilidad y Estadística.** Editorial McGraw-Hill, Cuarta Edición (Tercera Edición en Español), Julio 1992. Pp. 373 a 417.

BIBLIOGRAFÍA

(1)

Bailey A.E.. **Industrial Oil And Fat Products (2ª Ed)**, Interscience Publishers, Inc., New York 1951. s.n.

(2)

Ericsson David R. "Óptimo Procesamiento del Frijol de Soya, para obtener aceite de la mayor Calidad", **Soya Noticias, Asociación Americana de La Soya**, (261),2000. Pp. 22 a 25.

(3)

Bogdanor J.M. W.R Grace & Co., **Efecto del Pre-tratamiento ácido para eliminar Fosfolípidos**, A&G Técnica, Aceites y Grasas, Argentina Septiembre 1992. Pp. 49 a 55.

(4)

Correa Juan Maldonado. "Criterios en la Calidad de la Refinación de aceite de Soya". **Soya, Producción de aceite crudo y pasta, Asociación Americana de la Soya México y Centroamérica**, 1999. Pp. 52 a 68.

(5)

Perry Robert H. **Manual del Ingeniero Químico**, Editorial McGrae-Hill, Sexta Edición, Octubre de 1993. Pp. 2-85 a 2-120.

APÉNDICE

A. Datos originales

Tabla I. Datos de turbidez y contenido de fósforo de las muestras preparadas de aceite de girasol crudo.

Muestra No.	Turbidez Corrida 1* NTU	Turbidez Corrida 2* NTU	Turbidez Corrida 3* NTU	Promedio NTU	Valor del blanco* NTU	Turbidez Para la Muestra NTU	Fósforo por método ICP ppm** ±0.001
1	0.83	0.85	0.87	0.85	0.36	0.49	13.50
2	0.80	0.85	0.78	0.81	0.36	0.45	12.60
3	0.83	0.83	0.84	0.83	0.36	0.47	13.60
4	0.76	0.77	0.79	0.77	0.36	0.41	12.40
5	0.71	0.76	0.76	0.74	0.36	0.38	11.50
6	0.64	0.69	0.64	0.66	0.36	0.30	8.29
7	0.60	0.61	0.55	0.59	0.36	0.23	6.74
8	0.46	0.49	0.59	0.51	0.36	0.15	3.70
9	0.42	0.41	0.44	0.42	0.36	0.06	1.37
10	0.53	0.54	0.47	0.51	0.36	0.15	3.69

Fuente:* Laboratorio de control de calidad, Alimentos Ideal, S.A. **Laboratorio Sud Chemie México

Tabla II. Datos de turbidez y contenido de fósforo de las muestras preparadas de aceite de girasol blanqueado.

Muestra No.	Turbidez Corrida 1* NTU	Turbidez Corrida 2* NTU	Turbidez Corrida 3* NTU	Promedio NTU	Valor del blanco* NTU	Turbidez Para la Muestra NTU	Fósforo por método ICP ppm * ±0.001
1	7.10	7.20	6.90	7.07	0.16	6.91	0.10
2	7.30	7.70	7.50	7.50	0.16	7.34	0.20
3	8.10	8.00	7.90	8.00	0.16	7.84	0.32
4	9.90	10.10	9.70	9.90	0.16	9.74	1.00
5	10.30	10.80	10.40	10.50	0.16	10.34	1.25
6	10.40	10.40	10.40	10.40	0.16	10.24	1.19
7	12.10	12.50	11.70	12.10	0.16	11.94	1.87
8	12.80	12.90	13.10	12.93	0.16	12.77	2.36
9	13.50	13.10	13.90	13.50	0.16	13.34	2.51
10	15.30	14.90	14.80	15.00	0.16	14.84	3.28

Fuente:* Laboratorio de control de calidad, Alimentos Ideal, S.A. **Laboratorio Sud Chemie México

B. Datos calculados

Tabla III. Datos necesarios para el cálculo de la ecuación de mínimos cuadrados para aceite de girasol crudo

Muestra No.	X	Y	XY	X ²	Y ²
1	0.49	13.50	6.64	0.24	182.25
2	0.45	12.60	5.67	0.20	158.76
3	0.47	13.60	6.45	0.22	184.96
4	0.41	12.40	5.13	0.17	153.76
5	0.38	11.50	4.41	0.15	132.25
6	0.30	8.29	2.48	0.09	68.72
7	0.23	6.74	1.54	0.05	45.43
8	0.15	3.70	0.57	0.02	13.69
9	0.06	1.37	0.09	0.00	1.88
10	0.15	3.69	0.57	0.02	13.62
Sumatoria	3.11	87.39	33.54	1.18	955.31
Promedio	0.31				

Tabla IV. Valores de límite de confianza de Y para cada X, para la ecuación $Y = 29.889 X - 0.5576$ para aceite crudo de girasol

Muestra No.	X	Y	LÍMITE INFERIOR	LÍMITE SUPERIOR
1	6.91	-0.04	-0.17	0.09
2	7.34	0.13	0.01	0.25
3	7.84	0.33	0.22	0.44
4	9.74	1.09	1.01	1.17
5	10.34	1.33	1.26	1.41
6	10.24	1.29	1.22	1.37
7	11.94	1.97	1.88	2.06
8	12.77	2.30	2.20	2.41
9	13.34	2.53	2.42	2.64
10	14.84	3.13	2.98	3.28

Figura 3 Gráfica de límites de confianza para el valor medio de Y para cada X, aceite crudo de girasol

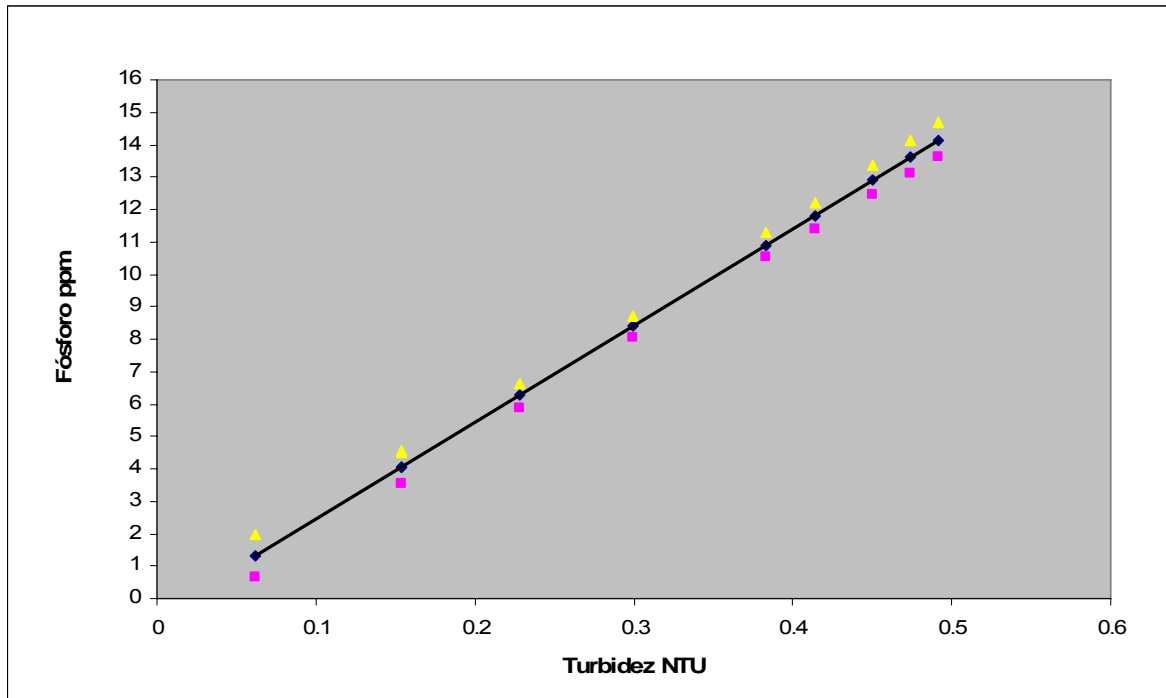


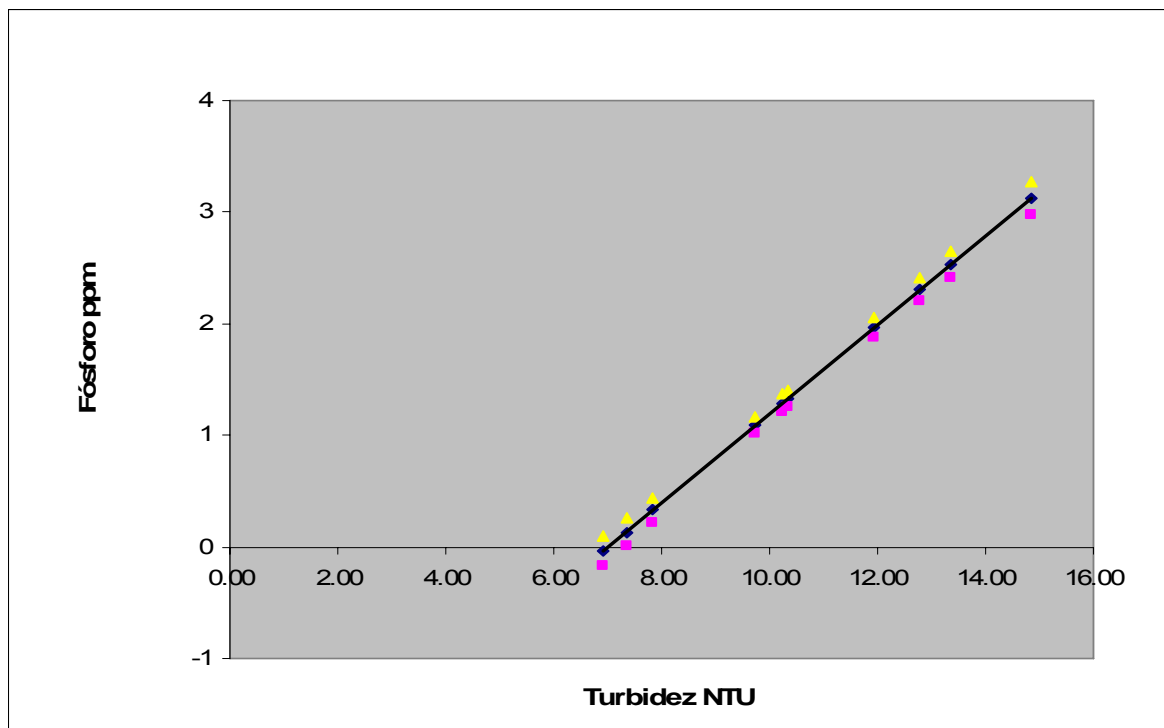
Tabla V. Datos necesarios para el cálculo de la ecuación de mínimos cuadrados para aceite de girasol blanqueado

Muestra No.	X	Y	XY	X ²	Y ²
1	6.91	0.10	0.69	47.70	0.01
2	7.34	0.20	1.47	53.88	0.04
3	7.84	0.32	2.51	61.47	0.10
4	9.74	1.00	9.74	94.87	1.00
5	10.34	1.25	12.93	106.92	1.56
6	10.24	1.19	12.19	104.86	1.42
7	11.94	1.87	22.33	142.56	3.50
8	12.77	2.36	30.15	163.16	5.57
9	13.34	2.51	33.48	177.96	6.30
10	14.84	3.28	48.68	220.23	10.76
Sumatoria	105.30	14.08	174.15	1173.59	30.26
Promedio	10.53				

Tabla VI. Valores de límite de confianza de Y para cada X, para la ecuación $Y = 0.3996 X - 2.8001$ para aceite blanqueado de girasol

Muestra No.	X	Y	LÍMITE INFERIOR	LÍMITE SUPERIOR
1	6.91	-0.04	-0.17	0.09
2	7.34	0.13	0.01	0.25
3	7.84	0.33	0.22	0.44
4	9.74	1.09	1.01	1.17
5	10.34	1.33	1.26	1.41
6	10.24	1.29	1.22	1.37
7	11.94	1.97	1.88	2.06
8	12.77	2.30	2.20	2.41
9	13.34	2.53	2.42	2.64
10	14.84	3.13	2.98	3.28

Figura 4 Gráfica de límites de confianza para el valor medio de Y para cada X, aceite blanqueado de girasol



C. Muestra de cálculo

Para encontrar las curvas de cada tipo de aceite, se utilizó el método de mínimos cuadrados, y el cálculo para aceite de girasol crudo es el siguiente:

$$Y = a + b X \quad (\text{ec. 1})$$

y

$$b = (n\sum_i X_i Y_i - (\sum_i X_i)(\sum_i Y_i)) / (n\sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2) \quad (\text{ec. 2})$$

Por lo que

$$b = \frac{10 * 33.54 - (3.11)(87.39)}{10 * 1.18 - (3.11)^2}$$

$$b = 29.889$$

$$b = 29.889$$

$$a = (\sum_i Y_i - b\sum_i X_i) / n \quad (\text{ec. 3})$$

y

$$a = \frac{87.39 - (29.889)(3.11)}{10}$$

$$a = -0.5576$$

$$a = -0.5576$$

la ecuación para aceite crudo de girasol queda de la siguiente forma:

$$Y = 29.889 X - 0.5576$$

Para el cálculo del coeficiente de determinación muestral r^2 se realizaron los siguientes cálculos:

$$S_{xx} = \sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2/n \quad (\text{ec. 4})$$

$$S_{xx} = 1.18 - \frac{(3.11)^2}{10}$$

$$S_{xx} = 0.2126$$

$$S_{yy} = \sum_i Y_i^2 - (\sum_i Y_i)^2/n \quad (\text{ec. 5})$$

$$S_{yy} = 955.31 - \frac{(87.39)^2}{10}$$

$$S_{yy} = 191.6135$$

$$S_{xy} = \sum X_i Y_i - (\sum X_i)(\sum Y_i)/n \quad (\text{ec. 6})$$

$$S_{XY} = 33.54 - \frac{(3.11)(87.39)}{10}$$

$$10$$

$$S_{XY} = 6.3546$$

$$r^2 = S_{XY}^2 / S_{xx} \quad (\text{ec. 7})$$

$$r^2 = \frac{(6.3546)^2}{(0.2126)(191.6135)}$$

$$r^2 = 0.9912$$

Para el cálculo de los límites de confianza para el valor medio de Y para cada X se realizó el cálculo siguiente:

$$Y_o - t_{\alpha/2} S \sqrt{((1/n) + ((X_o - X_m)^2/S_{xx}))} < \mu_{Y/X_o} < Y_o + t_{\alpha/2} S \sqrt{((1/n) + ((X_o - X_m)^2/S_{xx}))} \quad (\text{ec. 8})$$

Elegimos un valor de $X = 0.49$ y por medio de la ecuación $Y = 29.889 X - 0.5576$ se obtiene el valor de $Y = 14.3990$ y el valor promedio de $X = 3.11$ y en una distribución t con n-2 grados de libertad $t = 2.306$ para un 95% de confianza.

$S = 0.4586$.

$$14.3990 - 2.306 * 0.4586 * \sqrt{1/10} + (0.49 - 3.11)^2 / 0.2126 < \mu_y$$

$$\mu_y < 14.3990 + 2.306 * 0.4586 * \sqrt{1/10} + (0.49 - 3.11)^2 / 0.2126$$

$$13.6165 < \mu_y < 14.6716$$

La misma operación se realizó para todos los valores de X.

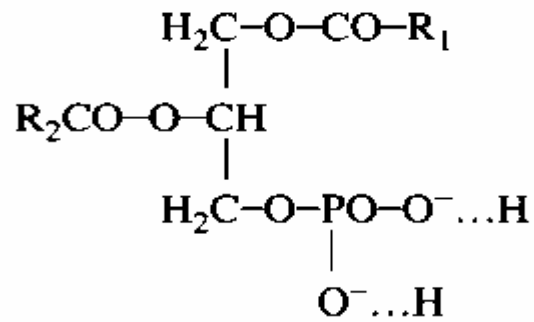
D. Información general

Tabla VII. Composición de ácidos grasos de aceite de girasol

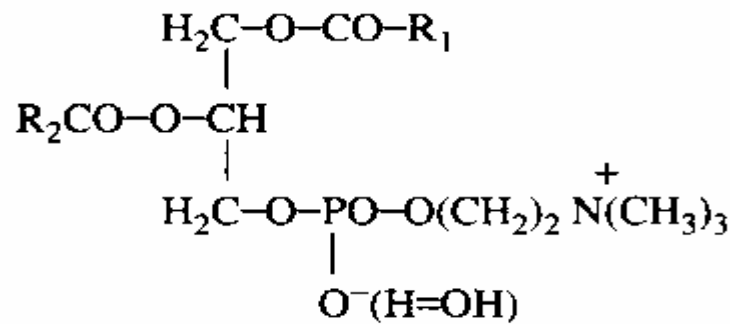
Ácido Graso	Rango Posible (%)	Composición típica a IV 132 (%)
C<14	<0.4	
C14:0	<0.5	
C16:0	3.1-10	6.5
C16:1	<1.0	05
C18:0	1.0-10	4.5
C18:1	14-35	23
C18:2	55-75	63.5
C18:3	<0.3	<0.3
C20:0	<1.5	0.5
C20:1	<0.5	0.5
C22:0	<1.0	0.5
C22:1	<0.5	
C24:0	<0.5	
C24:1	<0.5	

Ref 1 Pp 151.

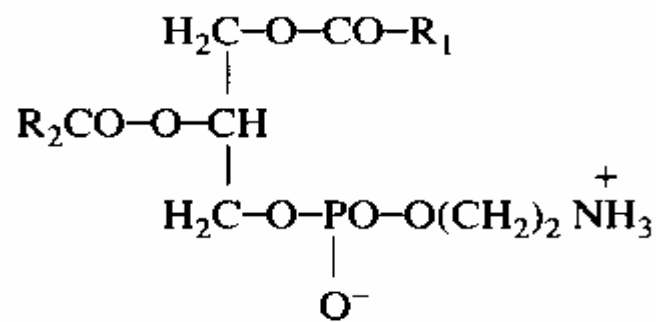
Figura 5 Fosfátidos típicos en aceites vegetales



Phosphatidic acid



Phosphatidyl choline
(α -Lecithin)



Phosphatidyl ethanolamine
(α -Cephalin)

Figura 6 Espectrofotómetro del ICP



Figura 7 Turbidímetro Marca Hatch, modelo 2100P, Serie 001200027193



Figura 8 Práctica Recomendada Ca 19-86 de la AOCS

SAMPLING AND ANALYSIS OF COMMERCIAL FATS AND OILS

AOCS Recommended Practice Ca 19-86 Reapproved 1997

Phospholipids in Vegetable Oils Nephelometric Method

DEFINITION

The nephelometric method measures turbidity in oil-acetone mixtures due to phospholipids. The turbidity is correlated to the phosphorus level.

SCOPE

This method is applicable to crude, degummed, once-refined, bleached and deodorized vegetable oils. The presence of soap in oil samples may give erroneous results (see Notes, 1).

APPARATUS

1. Lab turbidimeter—model 2100N (Hach Company, Loveland, CO, USA, 800-227-4224), or equivalent.
2. Turbidimeter sample cells— 2.5×9.6 cm (Hach catalog no. 20849-00), or equivalent.
3. Gelex secondary turb standard set. Hach catalog no. 225-26-00.
4. Microwave oven or hot plate.
5. Fluted filter paper—12 cm, Whatman no. 2, or equivalent.
6. Filter funnel—6-cm diameter.
7. Pyrex™ beakers—150 mL.
8. Volumetric flasks—50 mL.
9. Stabical Calibration Kit—Hach catalog no. 26621-00.

REAGENTS

1. Acetone—spectral grade (see Notes, *Caution*).

PROCEDURE

1. Turn on the power switch of the turbidimeter and allow it to warm up at least 15 min before use.
2. Calibrate the turbidimeter according to the manufacturer's instructions, and perform a blank determination on the acetone (see Notes, 2).
3. Heat the oil sample to about 50°C, using a microwave oven or hot plate (see Notes, 3).
4. Pass the sample through dry, fluted filter paper.
5. Weigh (see Notes, 4) an appropriate amount of the oil sample (0.33, 1.67 or 8.35 g, depending on the phosphorus level and the oil type) into a 50-mL volumetric flask.
6. Add acetone to the 50-mL mark.
7. Stopper, mix well and pour the mixed sample into the turbidimetric cell (see Notes, 5) to the required level (about 30 mL).
8. Cap the sample cell and shake by hand for about 10 sec.
9. Wipe the sample cell clean with a tissue and place it in the turbidimeter (see Notes, 6 and 7).
10. Select the correct turbidity range: either 2, 20 or 200 nephelometric turbidity units (NTU).
11. Record the turbidity reading after exactly 5 min (see Notes, 8).
12. Subtract the NTU value for the acetone blank from the reading obtained in step 11.

Table 1

Guide for measurement of phosphorus in soybean and corn oils at various levels of refinement.

Oil type	Equation for curve	Recommended sample size, g
Soybean		
Crude	$P = (5.89 \times \text{NTU}) + 316.4$	0.33
Degummed	$P = (5.32 \times \text{NTU}) + 3.38$	1.67
Once-refined	$P = (8.26 \times \text{NTU}) - 4.49$	1.67
Bleached	$P = (1.27 \times \text{NTU}) - 0.225$	8.35
Deodorized	$P = (1.72 \times \text{NTU}) - 0.528$	8.35
Corn		
Crude	$P = (5.62 \times \text{NTU}) + 97.2$	0.33
Degummed	$P = (3.69 \times \text{NTU}) - 2.77$	1.67
Once-refined	$P = (1.42 \times \text{NTU}) - 2.21$	1.67
Bleached	$P = (2.60 \times \text{NTU}) - 1.05$	8.35
Deodorized	$P = (0.99 \times \text{NTU}) + 0.027$	8.35

NEPHELOMETRIC PHOSPHORUS DETERMINATION

1. The phosphorus level in mg/L (ppm) for a given oil type can be determined nephelometrically either by estimating phosphorus directly from a phosphorus vs. NTU curve, or by calculating phosphorus from the corresponding equation.

PREPARATION OF CORRELATION GRAPH AND EQUATION FOR CURVE

1. For a given type of vegetable oil, obtain approximately 10–15 samples of either crude, degummed, once-refined, bleached or deodorized oils.
2. Determine the turbidity of each sample, using sample sizes indicated in Table 1. If the sample is different from corn or soybean oil, sample size must be chosen to give NTU values similar to those shown in Table 1.
3. Determine phosphorus level of each sample, using AOCS Official Method Ca 12-55.
4. Plot phosphorus in mg/L (ppm) vs. turbidity (NTU values) for each sample.
5. Calculate the equation for the data set using least-squares analysis.

Continuación

SAMPLING AND ANALYSIS OF COMMERCIAL FATS AND OILS
Ca 19-86 • Phospholipids in Vegetable Oils Nephelometric Method

EQUATIONS FOR CURVES AND SAMPLE SIZES

1. See Table 1.

CALCULATION EXAMPLE

1. For crude soybean oil, the best-fit equation is

$$P = (5.89 \times \text{NTU}) + 316.4$$

Where—

P = phosphorus, mg/L (ppm)

NTU = turbidity

The phosphorus levels of the other oil types are calculated similarly, except using the appropriate equation.

NOTES

1. High soap levels (50–100 mg/L or greater) in vegetable oil may give erroneous values.
2. The turbidity of acceptable acetone for this method is 0.5 NTU or less.
3. Heating the oil sample promotes faster filtration. Highly hydrogenated oil samples may need heating in excess

of 50°C to assure complete melting. Some oil samples filtered in the refining process may not require further filtration before analysis. Oil sample moisture level should not exceed 0.5%.

4. Samples should be weighed to the nearest 0.01 g for best accuracy.
5. The interior and exterior of the sample cell and cap must be cleaned with only low-NTU acetone prior to each analysis.
6. The temperature of the oil–acetone mixture prior to analysis should be 25°C.
7. The sample cell must be properly aligned, according to the manufacturer's instructions, when placed in the turbidimeter.
8. If after 5 min the turbidity reading has not stabilized, repeat the entire procedure.

REFERENCES

J. Am. Oil Chem. Soc. 63(5):667 (1986).

Ref. 2