



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos

Programa de Maestría en Ciencias y Tecnología de Alimentos

Especialidad en Almacenamiento y Procesamiento de Granos

**Efecto del Proceso de Blanqueo Sobre la Calidad Química del Aceite de
Soya Utilizando Tierras Reactivadas**

TESIS

Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Luis Alberto González Tovar

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
ÍNDICE	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
Producción de Oleaginosas.....	5
Producción de Aceite de Soya.....	8
Procesamiento del Aceite de Soya.....	8
Refinación de aceites vegetales.....	11
Desgomado.....	13
Neutralización.....	15
Blanqueo.....	15
Desodorización.....	16
Aspectos Fundamentales de la Operación de Blanqueo.....	17
Teoría sobre el proceso de adsorción durante el blanqueo.....	18
Tierras de Blanqueo.....	20
Variables que Intervienen en el Proceso de Blanqueo.....	25
Tiempo.....	25
Temperatura.....	25
Humedad.....	26
Presión.....	26
Calidad y cantidad de tierras de blanqueo.....	27
Tierras de Blanqueo Utilizadas en la Refinación de Aceites Vegetales.....	28
Tierras neutras o tierras de blanqueo naturales.....	28

ÍNDICE (Cont...)	Página
Carbón activado.....	28
Silicatos.....	29
Tierras ácidas activadas.....	29
Estructura de las Tierras de Blanqueo (bentonitas).....	29
Capacidad e intercambio catiónico (CIC).....	32
Superficie específica (m ² /g).....	33
Capacidad de adsorción.....	33
Tipos de adsorción.....	34
Adsorción física o adsorción de van der Waals.....	34
Quimisorción o adsorción activada.....	34
Uso de las Arcillas Clarificantes en la Industria Aceitera.....	35
Modificación de las tierras de blanqueo durante su activación.....	36
Utilización de las Tierras de Blanqueo Agotadas.....	36
MATERIALES Y MÉTODOS.....	42
Materia Prima.....	42
Caracterización Química del Aceite de Soya Neutralizado.....	42
Color.....	43
Valor de peróxidos.....	43
Tocoferoles.....	43
Metales traza.....	44
Métodos de Reactivación de las Tierras de Blanqueo Agotadas.....	45
Eliminación del aceite residual.....	45
Tratamiento térmico.....	45
Tratamiento ácido.....	45
Caracterización de las Tierras de Blanqueo Agotadas.....	46
Capacidad de adsorción.....	46
Determinación del área superficial.....	46
Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	48
Diseño de Experimentos.....	48
Análisis Estadístico.....	49

ÍNDICE (Cont...)	Página
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
Efecto de las Variables Estudiadas.....	51
Caracterización Química del Aceite de Soya Neutralizado.....	52
Metales traza.....	54
Efecto de las TBA Reactivadas Sobre el Valor de Peróxidos, Color y	
Contenido de Tocoferoles.....	54
Efecto de las TBA reactivadas sobre valor de peróxidos.....	56
Efecto de las TBA reactivadas sobre el color.....	60
Efecto de las TBA reactivadas sobre el contenido de	
tocoferoles.....	63
Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial.....	66
CONCLUSIONES.....	73
RECOMENDACIONES.....	74
BIBLIOGRAFÍA.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Producción mundial de oleaginosas y principales países productores de soya.....	6
2	Producción mundial de aceites.....	9
3	Producción de aceite de soya en México.....	10
4	Diagrama de flujo para la refinación química del aceite de soya.....	12
5	Estructura de la bentonita en general.....	31
6	Efecto del tratamiento ácido sobre la estructura cristalina de la bentonita.....	37
7	Efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina de la bentonita durante el proceso de reactivación.....	41
8	Equipo de laboratorio para la operación de blanqueo.....	47
9	Efecto de las TBA reactivadas sobre el valor de peróxidos durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada.....	57
10	Efecto de las TBA reactivadas sobre el color rojo durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada.....	64
11	Efecto de las TBA reactivadas sobre a retención de tocoferoles durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada.....	67
12	Forma linealizada de la Isotherma de Langmuir de los datos experimentales.....	69

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Compuestos adsorbidos durante el blanqueo.....	21
2	Propiedades importantes de la tierra de blanqueo.....	23
3	Proceso de refinación y su influencia en los aceites vegetales.....	24
4	Diseño experimental para la evaluación de la reactivación de las TBA durante el proceso de blanqueo de aceite de soya.....	50
5	Caracterización del aceite de soya neutralizado.....	53
6	Efecto del blanqueo sobre los metales traza.....	55
7	Efecto de las TBA reactivadas sobre el valor de peróxidos durante el blanqueo.....	58
8	Eficiencia de reactivación de las TBA sobre el color durante el blanqueo.....	61
9	Efecto de las TBA reactivadas sobre la retención de tocoferoles en el aceite de soya blanqueado.....	65
10	Determinación de la CIC y área superficial de las TBA.....	70

RESUMEN

Los aceites para consumo humano deben cumplir con ciertas características como color claro, sabor suave y estabilidad oxidativa. Para lograr dichas características los aceites son sometidos a cuatro operaciones unitarias: desgomado, neutralización, blanqueo y desodorización. Dentro de cada uno de las operaciones anteriores son eliminadas una gran cantidad de impurezas: fosfolípidos, ácidos grasos libres, peróxidos, aldehídos, cetonas, clorofilas y carotenoides. De las cuatro operaciones unitarias, el blanqueo es de las más importantes, debido a que durante esta operación, se remueven varios tipos de impurezas presentes en los aceites y que afectan la vida útil de estos alimentos, por ejemplo, las clorofilas, carotenos, Cobre, Hierro, Niquel, Calcio, Magnesio, trazas de jabón, peróxidos, pesticidas, y tocoferoles. Al final del proceso de blanqueo se obtiene una torta residual de tierras de blanqueo agotadas ricas en aceite residual (17000 ton anuales aprox.) las cuales tienen que ser depositadas en rellenos sanitarios o cualquier otro lugar para su confinamiento. En el presente trabajo se reactivaron las tierras de blanqueo agotadas por eliminación de aceite residual (hexano por 80 min), tratamiento térmico (350°C por 10 horas) y ácido (H_2SO_4 al 20% por 5 horas) así como una caracterización de las tierras reactivadas al medir su área superficial y capacidad de intercambio catiónico. Las variables que se determinaron fueron adsorción de color, quimiadsorción de peróxidos y retención de tocoferoles para garantizar un aceite de soya de calidad química alta. Los resultados mostraron que el tratamiento desgrasado se logran eficiencias en el proceso de blanqueo del 42% para la quimiadsorción de peróxidos y 20% para la adsorción de color; para el tratamiento térmico se logro obtener eficiencias mayores al 95% tanto para adsorción de color como peróxidos y además una alta retención de tocoferoles con un 96%; por último el tratamiento ácido mostró eficiencias mayores al 98% en adsorción de color y peróxidos pero una baja retención de tocoferoles 90%. Al evaluar las capacidad de intercambio catiónico y área superficial, los tratamientos térmico y ácido fueron los que mayormente se acercan a los valores de la tierra de blanqueo virgen, lo cual implica que los sitios activos quedan mayormente expuestos para lograr una mayor

eficiencia durante el proceso de blanqueo. Por último se observó que tanto el tipo de reactivación como la proporción empleada tuvieron efectos significativos en la capacidad de adsorción de peróxidos, color y retención de tocoferoles.

INTRODUCCIÓN

Los aceites para consumo humano deben cumplir con ciertas características como color claro, sabor suave y estabilidad oxidativa. Para lograr dichas características los aceites usualmente son sometidos a cuatro operaciones unitarias: desgomado, neutralización, blanqueo y desodorización. Dentro de cada uno de las operaciones anteriores son eliminadas una gran cantidad de impurezas, entre las que se encuentran: fosfolípidos, ácidos grasos libres, peróxidos, aldehídos, cetonas, clorofilas y carotenoides (Erickson, 1995).

De las operaciones descritas anteriormente se desprenden aspectos importantes que hay que tomar en cuenta en los aceites, un ejemplo es el efecto del blanqueo sobre el contenido de vitaminas como los tocoferoles (vitamina E) (Min y Smouse, 1985), otro de los aspectos importantes es el contenido de pigmentos presentes en los aceites, en parte porque el color esta asociado con la aceptación de los consumidores. Esto implica que colores altos podrían influir negativamente en la aceptación y la mercadotecnia de los aceites. Además, algunas de las partículas que son removidas durante el blanqueo actúan como promotores de la oxidación debido a su actividad como pro-oxidantes (Bockish, 1998).

De las cuatro operaciones unitarias de la refinación, el blanqueo es de las más importantes, debido a que durante esta operación, se remueven varios tipos de impurezas presentes en los aceites, los cuales deben ser removidos porque afectan la vida útil de estos alimentos, por ejemplo, las clorofilas, carotenos, Cobre, Fierro, Níquel, Calcio, Magnesio, trazas de jabón, peróxidos, pesticidas, y tocoferoles.

El blanqueo se realiza generalmente después de la neutralización y en el caso de la refinación física seguido del desgomado. Esta operación es conocida desde hace muchos años. Sin embargo llegar a entender lo que esta pasando

con las interacciones entre las tierras y los compuestos adsorbidos no ha sido fácil de entender (Zschau, 2000).

Cerca del 80% del total de la oferta de aceites y grasas requiere de ser refinado para su consumo, lo que implica que estos aceites y grasas pasen por la operación de blanqueo para la eliminación de impurezas. Para el blanqueo de aceites y grasas la industria aceitera mexicana emplea anualmente 17 mil toneladas de tierras de blanqueo (bentonitas), las cuales después de ser utilizadas quedan como residuo y no poseen un lugar definido para su confinamiento (Süd-Chemie de México, 2005).

De las operaciones involucradas en la refinación de aceites vegetales, el desgomado y la neutralización son estrictamente operaciones químicas, mientras que la desodorización es estrictamente física y el blanqueo es una combinación de ambas (Rossi y col., 2003; Zschau, 2000; Erickson, 1995; Mag, 1992). Para comprender más acerca de este tipo de interacciones, es necesario conocer los tipos de impurezas presentes y como removerlas de los aceites vegetales.

Para remover estos tipos de impurezas en la actualidad los aceites se ponen en contacto con tierras de blanqueo activas con ácido, generalmente bentonitas, estas tierras son altamente efectivas durante la operación de blanqueo (Boki y col., 1993). Sin embargo no, se tiene bien definido el uso de las tierras una vez utilizadas (agotadas). Por esta razón algunos trabajos de investigación se han enfocado a reactivar las tierras de blanqueo agotadas (TBA) y tratar de reincorporarlas de nueva cuenta a la operación de blanqueo pero tomando solamente el parámetro de adsorción de color como principal indicador de calidad (Al-Zahrani y Daous, 2000; Foletto y col, 2001).

Ante esta situación el presente trabajo tiene como objetivos reactivar las TBA y estudiar durante la operación de blanqueo la influencia de las TBA

reactivadas sobre la calidad química del aceite de soya a través de la determinación de color, metales traza, peróxidos y tocoferoles; además se determinará el efecto de aquellas características que tienen influencia directa sobre la capacidad de adsorción de las TBA, tales como el área superficial y la capacidad de intercambio catiónico.

OBJETIVOS

General

Evaluar el efecto del proceso de blanqueo sobre la calidad química del aceite de soya utilizando tierras de blanqueo reactivadas.

Específicos

1. Evaluar la calidad química del aceite de soya blanqueado utilizando tierras de blanqueo reactivadas con tres métodos diferentes.
2. Determinar la proporción de tierras de blanqueo reactivadas que permitan asegurar la calidad química del un aceite de soya blanqueado.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Producción de Oleaginosas

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) tiene pronosticada para septiembre de 2006, una producción mundial de 386.49 millones de toneladas de oleaginosas, encabezando esta producción la soya con un 57.41%, seguido de algodón (26.03%), cacahuate (19.11%), girasol (17.61%), canola (27.78%) (Fig. 1).

La producción de semillas oleaginosas en nuestro país, a pesar de la más drástica caída que ha tenido en los últimos años, sigue siendo de gran importancia. Como materia prima es uno de los eslabones fundamentales, no sólo de las cadenas productivas de la industria aceitera y de alimentos balanceados, sino que se vincula en forma directa con la producción de carne y sus derivados (leche, lácteos, etc.). De las diferentes oleaginosas la soya resulta ser la principal semilla que se importa en el país, representando un 4to lugar nivel mundial de importadores de soya (Oilseeds: World Markets and Trade. USDA, Septiembre, 2006). Su importancia radica en los siguientes aspectos (ASERCA, 2003):

a) Es la que ofrece mayor rendimiento de pasta (72% - 76%) y su contenido proteico (48%) es superior al de otras oleaginosas, lo que la hace un producto muy atractivo para la industria de alimentos balanceados.

b) La pasta de soya no tiene problemas significativos por su bajo contenido de componentes tóxicos.

c) Su bajo contenido de fibra, hace que sea un excelente componente en el alimento balanceado, sobre todo para el ganado monogástrico como es el porcino y avícola.

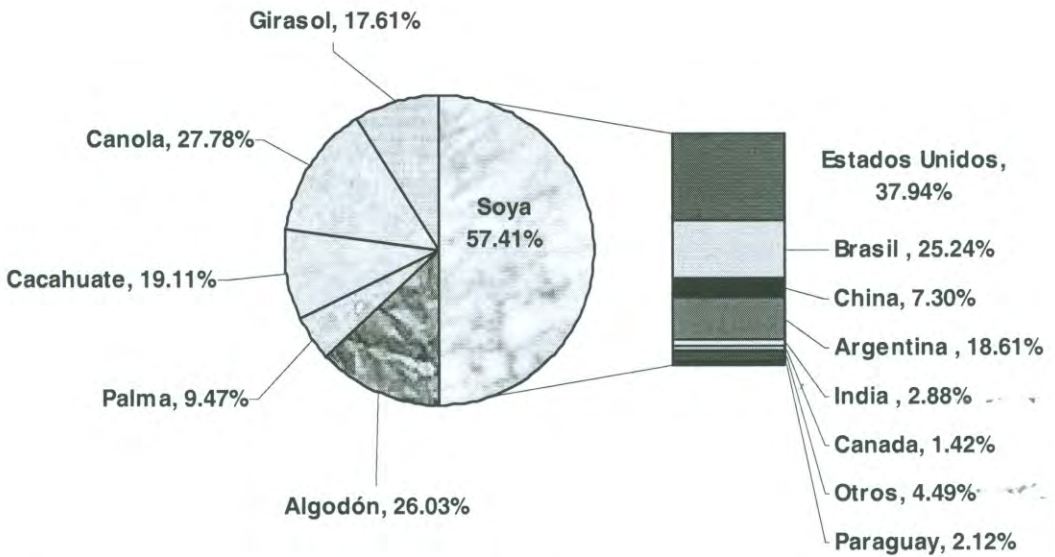


Fig. 1. Producción mundial de oleaginosas y principales países productores de soya.

Fuente: FAO, Septiembre, 2006.

d) A pesar de tener un coeficiente bajo de aceite (15-20%), los volúmenes obtenidos permiten satisfacer un porcentaje de la demanda nacional, además su precio actúa como ancla en el mercado de aceites vegetales.

e) Del total de las importaciones de oleaginosas hechas por nuestro país, cerca del 73% corresponde a la semilla de soya.

La problemática que enfrenta actualmente la soya, no es nueva. Desde principios de la década pasada, diversos factores comenzaron a incidir en el desplome de las superficies (ASERCA, 2003).

La reducción de los volúmenes producidos de soya, tiene que ver con la disminución de las superficies sobre todo en las zonas de riego, principalmente en el noroeste, ya que en ellas se había concentrado el cultivo. En 1992, las zonas irrigadas producían más del 90% de la oferta nacional. Distritos de riego como el Fuerte y Guasave en Sinaloa, así como el del Río Yaqui en Sonora, fueron el escenario de drásticas reducciones de la superficie. Y aunque como ha sucedido en otras oleaginosas, el cultivo se ha desplazado a superficies de temporal, esto no ha sido suficiente para mantener la oferta que se requiere en el país. Así, aunque en la actualidad Tamaulipas y Chiapas producen el 23.2% de la producción nacional, se observa en ambas entidades una tendencia a la baja (Ochoa y Ortega, 2003).

Varios han sido los aspectos que han influido para disminuir la producción de la semilla de soya: falta de rentabilidad, ausencia de agua en la zona noroeste del país, problemas fitosanitarios (mosquita blanca), que han provocado la caída de los volúmenes producidos, sino también un crecimiento de las importaciones (ASERCA, 2003).

Producción de Aceite de Soya

La producción mundial de aceites es de 120.53 millones de toneladas, siendo el aceite de soya el que encabeza el segundo lugar en dicha producción con un 28.96%, y aceite de palma en primer lugar con un 35.26% (Fig. 2).

El mercado de las oleaginosas en México está influenciado principalmente por el consumo de pastas proteicas, teniendo una demanda aproximada de 68%. La oferta de grasas y aceites es de 22.4 millones de toneladas, encabezando la demanda el aceite embotellado con un 53.2%, seguido de mantecas envasadas con un 15.3% y de mantecas industriales con un 9.4% (ANIAME, 2003). En la Figura 3 se ilustra la producción de aceite de soya en México, viendo claramente una mayor producción en el año de 2002 rebasando las 740 millones de toneladas y manteniendo una producción promedio de 660 millones toneladas por año (Oilseeds: World Markets and Trade. USDA, Septiembre, 2006).

Procesamiento del Aceite de Soya

El proceso productivo de aceites vegetales consiste en la extracción principalmente con hexano, de semillas y/o frutos oleaginosos. Del mismo se tiene como resultado, un residuo sólido, denominado torta (pasta proteica), el cual se constituye como el producto principal para elaboración de alimentos balanceados para animales y también se obtiene un aceite crudo, considerado como un subproducto para la elaboración de aceites y grasas de diferentes usos. El aceite crudo obtenido, posee niveles particulares de acidez, humedad, y color; los cuales son resultado de las condiciones químicas o físicas de las materias primas procesadas. (Badui, 1990).

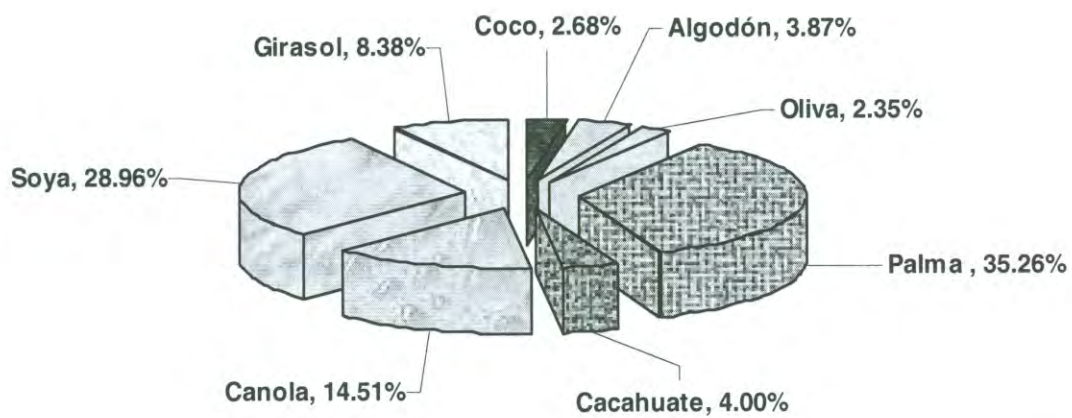


Fig. 2. Producción mundial de aceites.

Fuente: FAO, Septiembre, 2006.

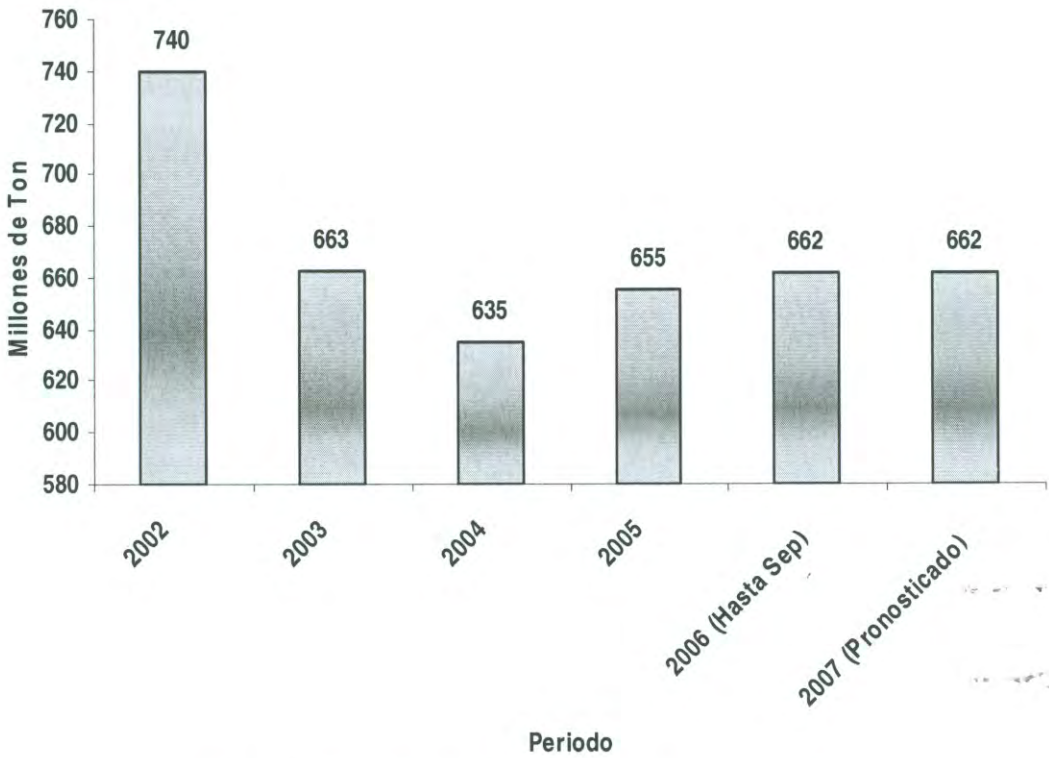


Fig. 3. Producción de aceite de soya en México.

Fuente: FAO, Septiembre, 2006.

La finalidad de refinar los aceites vegetales es eliminar impurezas para mejorar el sabor, olor, color, estabilidad oxidativa y otras características no deseables del aceite. Sin embargo, este proceso de refinación puede eliminar al mismo tiempo compuestos de gran interés, como los tocoferoles (vitamina E), los cuales son eliminados principalmente en el blanqueo y la desodorización (Ortega-García y col, 2005; Medina-Juárez y col., 2000; Badui, 1990).

Refinación de aceites vegetales

La refinación es de dos tipos (cáustica o química y física). La refinación química consta de cuatro operaciones unitarias: desgomado, neutralizado, blanqueo y desodorización (Fig. 4). Una refinación de tecnología reciente y más eficiente es la refinación física. Los procesos físicos son tecnológicamente más costosos, pero la gran ventaja de la refinación física es la reducción de efluentes hacia el medio ambiente. La desventaja es que no todos los aceites pueden ser refinados físicamente, sólo aquellos con contenidos bajos de fosfolípidos (Bockish, 1998).

Los procesos de refinación actualmente se miden o se evalúan de acuerdo a: 1) capacidad, 2) consumo de energía, 3) efluentes y 4) pérdidas de aceite durante el proceso. Es prioridad para esta industria la preservación del medio ambiente. Prácticamente la totalidad de aceites vegetales y grasas producidas en el mundo y consumido en las regiones industrialmente desarrolladas son sometidas al proceso de refinación. Sólo el aceite de oliva es consumido como aceite virgen (Bockish, 1998).

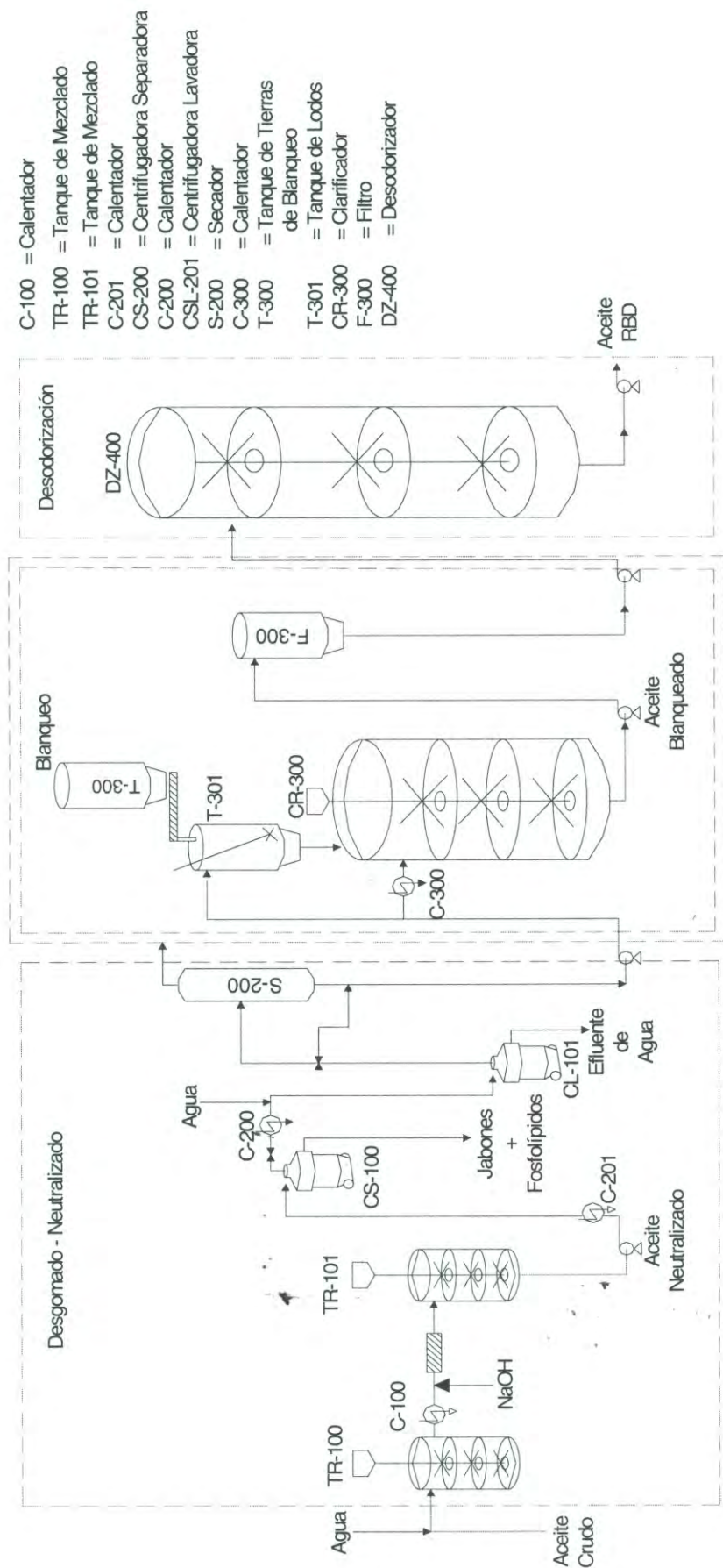


Fig. 4. Diagrama de flujo para la refinación química del aceite de soja

Fuente: Erickson y col. 1995.

Por lo tanto, uno de los aspectos importantes de ambos procesos de refinación, es la cantidad de efluentes que se generan, por ejemplo, aguas de lavado de las centrifugadoras, tierras de blanqueo y los destilados obtenidos en la desodorización. De otros efluentes las tierras de blanqueo son las más importantes debido a que: 1) no cuentan con un confinamiento establecido, 2) representa un problema potencial para generar incendios por la alta cantidad de aceite residual y 3) es la etapa de la refinación donde se aprecia más el gasto económico de la planta, tanto en la adquisición de las tierras como para su disposición (González-Tovar, 2003).

Ante esta situación, las tierras de blanqueo agotadas se han convertido en una de los efluentes de mayor interés debido a que cerca del 80% del total de la oferta de aceites y grasas requiere de ser refinado para su consumo, lo que implica que estos aceites y grasas pasen por la operación de blanqueo para la eliminación de impurezas. En el caso de México el blanqueo de aceites y grasas produce anualmente 17 mil toneladas de tierras de blanqueo (bentonitas), las cuales después de ser utilizadas quedan como residuo y no poseen un lugar definido para su confinamiento (Süd-Chemie de México, 2005).

Desgomado

Esta es la primera operación de la refinación de aceites y consiste en la extracción acuosa de diversos compuestos hidrosolubles, tales como proteínas, hidratos de carbono y fosfátidos (fosfolípidos, sales de calcio, magnesio, fierro y cobre), que es posible separar ya que establecen una fase inmiscible con el aceite; además de estas sustancias, también se extrae el agua que originalmente contiene la materia prima (Badui, 1990).

Calcio, magnesio y hierro, estos elementos se encuentran normalmente en el aceite de soya formando sales con los fosfolípidos, estas sales son más liposolubles que los fosfolípidos normales (gomas no hidratables) y su presencia tiende a afectar la estabilidad de los aceites ya que tienen un efecto prooxidante (hierro es más prooxidante que el calcio y el magnesio) (Erickson, 1995). Los aceites de soya procesados adecuadamente deben presentar niveles de calcio y magnesio inferiores a 1 ppm y de hierro inferiores a 0.1 ppm (Villa, 2000).

Los metales traza se pueden analizar por espectroscopia de absorción atómica o por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP), este último método se recomienda utilizar en aceites comestibles con niveles menores a 1 ppm de metales traza (Perkin-Elmer, 2000).

Cobre, este metal no se encuentra normalmente en los aceites vegetales, sin embargo, se recomienda monitorearlo debido a que es un prooxidante muy potente (Coppin y Pike, 2001) y los tanques de almacenamiento se pueden contaminar fácilmente durante el proceso o en los tanques de almacenamiento, los valores recomendados para aceite de soya son inferior a 0.05 ppm (Villa, 2000). Se pueden analizar por espectroscopia de absorción atómica o por ICP (Perkin-Elmer, 2000).

Durante el desgomado el aceite crudo se mezcla con agua o vapor, con lo cual los fosfátidos se hidratan y se hacen insolubles en los aceites. La operación se realiza en tanques dotados de un agitador para incorporar el agua añadida en proporción de 2% en relación al peso del aceite, a una temperatura de 70°C aproximadamente. Posteriormente el aceite desde el tanque de mezcla pasa a una centrífuga para separar los fosfátidos junto con el agua en exceso. Para las

gomas no hidratables, el aceite es mezclado con una solución de ácido cítrico y pasa a otra centrifuga donde para ser eliminadas (Fig. 4) (Yúfera, 1997).

Neutralización

Este tratamiento se efectúa básicamente para eliminar los ácidos grasos libres (AGL) que contengan los aceites, pero también reduce los monoacilglicéridos y los fosfolípidos que pudieran haber quedado después del desgomado (Badui, 1990). El proceso se basa en una reacción de saponificación que se lleva a cabo por la adición de hidróxido de sodio (NaOH al 12-15%) en la cantidad precisa para que solo reaccione con los AGL y cuya determinación es evaluada previamente. El aceite se mezcla con la solución de NaOH y se calienta hasta 70°C para acelerar la reacción y después pasar a decantadores o centrifugas (Yúfera, 1997). Después de esta primera centrifugación, en ocasiones el aceite presenta residuos de jabón, por lo que es necesario someterlo a un proceso de lavado con agua caliente (85-95°C) y someterlo de nuevo a la centrifugación (Fig. 4) (Badui, 1990).

Blanqueo

Este tratamiento se le aplica a los aceites después de haberlos neutralizado con el fin de eliminar las sustancias que le imparten color y reducir los peróxidos. El método más común se basa en un proceso de adsorción que utiliza diversos agentes adsorbentes, los principales son arcillas neutras, arcillas ácidas activadas o carbón activado (Badui, 1990).

El aceite durante el blanqueo se calienta a una temperatura entre 95-110°C. Después se agrega el adsorbente y se dispersa completamente en el aceite. Por último se desgasifica la mezcla y se elimina humedad (Fig. 4). Los niveles recomendables de adsorbente son, para el caso de tierras de blanqueo 0.25-3.0%, y en el caso de carbón o sílice 0.1-0.5% (Mag, 1992).

El blanqueo se debe realizar en forma continua y al final del proceso se utilizan dos filtros-prensa para eliminar las tierras y todos los sólidos que pudieran estar presentes en el aceite para seguir con la siguiente etapa.

Una vez finalizado el proceso de blanqueo, queda como residuo la torta obtenida del filtro, esta torta es TBA y aceite, las cuales se pueden someter a un proceso de extracción con solventes o sosa cáustica para diluir el aceite residual y, dependiendo de su calidad, emplearlo en alimentos para consumo humano o animal, así como para diversas aplicaciones técnicas, aplicación de energía indirecta en reactores de biogás u ofrecer un sistema de eliminación de desechos para arcillas clarificantes gastadas que no dañe el medio ambiente y que cumpla con los requerimientos de la Ley sobre Eliminación de Desechos, dependiendo de la ley de cada país (Süd-chemie de México, 2005).

Desodorización

El objetivo de la desodorización es obtener un aceite sin olor, con apenas un ligero sabor a almendra, un color tenue (10A 1R), un contenido de AGL menor del 0.05% y alta estabilidad oxidativa (Farr, 2002).

El proceso consiste en calentar el aceite a 230 – 260 °C y hacerle circular una corriente de vapor que arrastra los compuestos indeseables. En general, se efectúa a presión reducida (aproximadamente 5 mm-Hg) para evitar el deterioro del aceite, a veces se añaden sequestradores (ácido cítrico) para impedir la acción catalítica de los iones metálicos en los mecanismos de oxidación (Fig. 4)(Yúfera, 1997; Badui, 1990).

En las instalaciones con alto vacío, destilan además de los AGL, esteroides y tocoferoles; estos productos tienen valor comercial y pueden recuperarse del condensado obtenido de la desodorización.

Aspectos Fundamentales de la Operación de Blanqueo

El blanqueo es una operación importante para la remoción de impurezas en la refinación de grasas y aceites. Se realiza después de la etapa de desgomado y neutralización. Estas etapas involucran procesos químicos en la eliminación de los compuestos indeseables, por el contrario en la desodorización se involucran procesos físicos. En el blanqueo se involucran una combinación de ambos (Rossi y col., 2003; Zschau, 2000; Erickson, 1995; Mag, 1992). Para entender el blanqueo se requiere conocer las propiedades de las tierras de blanqueo como también los tipos de impurezas presentes en los aceites y grasas (Zschau, 2000).

El proceso de blanqueo ha mostrado que además de la reducción de color puede mejorar la estabilidad oxidativa de los aceites vegetales. Por tal motivo existen algunas sugerencias de llamar al blanqueo tratamiento de adsorción (Erickson, 1995).

El propósito de esta operación es obtener un aceite estable al eliminar todos los productos y promotores de la reacción de oxidación. Los productos de oxidación son los hidroperóxidos (determinados por el valor de peróxidos), aldehídos y cetonas (determinados por valor de anisidina). Los promotores de oxidación son las clorofilas, trazas de: fosfolípidos, jabones, partículas metálicas de hierro, cobre y níquel. El aceite al salir de la operación de blanqueo debe cumplir con las siguientes características: Valor de peróxidos y jabones igual a cero; clorofilas menor a 0,05 ppm; contenido de fósforo menor a 1.0 ppm; contenido de hierro menor a 0.2 ppm; y contenido de cobre menor a 0.05 ppm. La eficiencia en el proceso de blanqueo depende principalmente de dos factores: 1) De los centros de adsorción presentes en el adsorbente, los cuales son función de la calidad de la arcilla y de su grado de activación y 2) La cantidad de impurezas presentes en el aceite, está relacionada con la calidad del aceite que se desee obtener (Mag, 1992).

Teoría sobre el proceso de adsorción durante el blanqueo

En años recientes, el proceso de blanqueo ha sido objeto de considerable atención. Esto ha traído como resultado una mejor comprensión del hecho de que el proceso afecta a la calidad de los aceites más allá de la adsorción de material colorante. Además los esfuerzos de investigación y desarrollo han logrado adsorbentes mejorados, especialmente arcillas decolorantes mejoradas y desarrollo de materiales sintéticos. Se han realizado además, varios trabajos de investigación con fin de determinar el efecto de las condiciones del blanqueo sobre la adsorción de los productos primarios de oxidación y la calidad nutrimental del aceite (Mag, 1992; Medina-Juárez y col, 2000; Ortega-García y col. 2005).

Durante el blanqueo los materiales polares, que están disueltos o suspendidos en el aceite en concentraciones relativamente bajas, se adsorben en la superficie de las partículas sólidas de un material adsorbente. Estos tienen centros cargados eléctricamente debido a las heterogeneidades en las redes cristalinas que constituyen las partículas.

Las consideraciones anteriores muestran que la adsorción de compuestos está regida en una forma importante por el número de centros de adsorción disponibles y así mismo por la concentración de material polar en el aceite. Los principales factores de importancia en la descripción del blanqueo por adsorción se expresan matemáticamente por las isothermas de adsorción de Freundlich, la cual es una adecuación de la ecuación de Langmuir. Estas ecuaciones son válidas para temperatura constante y describen la dependencia de la cantidad adsorbida de una sustancia (k) en relación a la cantidad residual (c) en el solvente (para nuestro caso en el aceite).

$$\frac{k}{k_0} = \alpha \left(\frac{c}{c_0} \right)^b \quad (1)$$

En forma simplificada:

$$k_r = \alpha (c_1)^b \quad (2)$$

O en la forma logarítmica

$$\log k_r = \log \alpha + b \times \log c_1 \quad (3)$$

Donde los índices 0 y 1 indican las cantidades relativas iniciales y finales, respectivamente, k_r es la relación de los componentes adsorbidos, c es la cantidad de compuestos no adsorbidos y b son las constantes específicas del sistema. Si se incluye una cantidad de adsorbente m (agente blanqueador) entonces se obtienen como resultado lo siguiente:

$$k = (m)(\alpha) + (c^b) \quad (4)$$

O en su forma logarítmica

$$\log k - \log m = \log \alpha + (b)(\log c) \quad (5)$$

Al desarrollarse diferentes tipos de procesos de blanqueo con diferentes tipos de tierras, α es una medida de la cantidad relativa de tierras que van a ser usadas para obtener un determinado resultado en el blanqueo. Manteniendo el producto m y α constantes, por ejemplo a un $\alpha = 0.25$, la cantidad de tierras de blanqueo debe ser cuatro veces más alta para un $\alpha = 1.0$. Se han realizado diferentes trabajos en donde han desarrollado diferentes valores para α y b , esto debido al equipo en el proceso, tipo de tierra utilizada y básicamente el tipo de aceite a blanquear (Bockisch, 1998).

El modelo de Langmuir asume que las fuerzas que actúan en la adsorción son similares en naturaleza a las fuerzas que actúan en una reacción química. Considera implícitamente que:

- 1) Es un sistema ideal.
- 2) Las moléculas son adsorbidas y se adsorben en sitios definidos formando monocapas.
- 3) Cada sitio activos puede adsorber una y sólo una entidad adsorbida.
- 4) La energía de adsorción es la misma para todas las especies presentes en el sistema.

La ecuación más frecuentemente usada para esta isoterma es:

$$q = \frac{K' b C}{1 + K' C} \quad (6)$$

o en su forma linealizada:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K' b C} + \frac{1}{b} \quad (7)$$

en donde q es la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente, C es la concentración en el líquido, b y K' son constantes de equilibrio. K' esta relacionada con la energía libre de adsorción, que corresponde a la afinidad del soluto con el adsorbente y b es la adsorción máxima posible.

Tierras de Blanqueo

La mejor propiedad conocida de las diversas tierras de blanqueo es la adsorción de los diferentes cuerpos coloridos tales como los carotenos y las clorofilas, aunque el blanqueo comprende mucho más que la remoción de compuestos coloreados de los aceites (Tabla 1). Dependiendo de la naturaleza de los compuestos que se adsorberán, puede haber diferentes tipos de adsorción: a) adsorción física, las fuerzas de van der Waals entre las moléculas retienen los materiales adsorbidos, b) quimisorción o reacción química, esta adsorción se da por la formación de enlace químico más estables (Zschau, 2000; Bockisch, 1998; Mag, 1992).

Tabla 1. Compuestos adsorbidos durante el blanqueo

Compuestos coloridos	Carotenos
	Clorofilas
Otros compuestos	Productos de oxidación primaria
	Productos de oxidación secundaria
	Fierro
	Níquel
	Jabones
	Compuestos fosfátidos
	Poli-aromáticos

Fuente: Mag, 1992.

Durante el blanqueo se utilizan tierras activadas con ácido que son, por mucho, el mejor material utilizado en la industria (Howes y col, 1992). La distribución del tamaño de las partículas se establece entre los 20 y 80 micrones. Otros adsorbentes también de importancia son el carbón activado, ya sea en forma de polvo o granular, y en época más reciente, sílices sintéticas, estas últimas con distribución de tamaño más estrechas que para tierras de blanqueo, las cuales promedian los 20 micras.

Dada la relevancia que tiene el proceso de blanqueo en la refinación de aceites, en los últimos años la importancia por las tierras de blanqueo ha ido en aumento, en la Tabla 2 se enumeran las propiedades de las tierras que son importantes para el blanqueo, las cuales se pueden modificar durante la activación de las tierras.

Las propiedades de superficie de las tierras de blanqueo son muy importantes en el proceso de adsorción, es decir, existen tierras que adsorben ciertos tipos de compuestos mejor que otros, por ejemplo existen compuestos con propiedades catiónicas o compuestos que son más polares y por lo consiguiente son más fácilmente atrapados y eliminados. En la Tabla 3, se mencionan los diferentes tipos de compuestos que se pueden eliminar en el proceso de refinación de los aceites vegetales, destacando durante el blanqueo la reducción de peróxidos. Durante el blanqueo también se ve afectado el color y los tocoferoles, estos últimos es preferible evitar eliminarlos y tener la máxima retención para mejorar la estabilidad oxidativa del aceite (Ortega-García y cols, 2005).

Tabla 2. Propiedades importantes de la tierra de blanqueo

Adsorción	Área superficial Centros activos en la superficie Tamaño del poro
Otros	Acidez Contenido de humedad
Filtrabilidad	Tamaño de partícula (Afecta al tamaño de partícula)
Retención de aceite	Tamaño de partícula

Fuente: Mag, 1992.

Tabla 3. Proceso de refinación y su influencia en los aceites vegetales.

Aceite Crudo	Objetivo Principal	Efecto Secundario
	Remoción de:	Remoción de:
Desgomado (Producción de Lecitina)	Gomas (Fosfátidos)	Metales traza
Neutralización	Ácidos grasos libres	Metales traza
Blanqueo	Reducción de peróxidos, color, metales traza y otras impurezas	Jabones residuales, fosfátidos y tocoferoles
Desodorización	Eliminar olor y componentes que dan mal sabor al aceite	Ácidos grasos libre, aldehídos y cetonas, tocoferoles
Aceite Refinado (RBD)		

Fuentes: O'Brien y col., 2000.

Variables que Intervienen en el Proceso de Blanqueo

En la operación de blanqueo del proceso de refinación de los aceites existen diferentes factores que son de gran importancia y que deben ser manejados con un estricto control y son: el tiempo, temperatura de blanqueo, cantidad de tierras, vacío y la humedad (Zschau, 2000).

Tiempo

El tiempo necesario para la remoción máxima del color depende de la calidad de las tierras de blanqueo y de la temperatura de blanqueo. Se ha encontrado que una decoloración óptima se obtiene después de los 35 minutos, utilizando para ello una temperatura de 105 °C. El tiempo óptimo de blanqueo decrece 5 minutos cuando la temperatura se incremento a 120 °C.

La remoción del color es más eficiente cuando se incrementa la temperatura o en el tiempo. Sin embargo, tiempos de contacto prolongados y altas temperaturas, puede causar reversión del color. El tiempo de contacto óptimo para muchos aceites se encuentra en el rango de 20-30 minutos a una temperatura entre 90-100 °C. Se recomiendan tiempos cortos cuando se utilizan temperaturas altas. Tiempos largos de exposición del aceite con las tierras de blanqueo y altas temperaturas disminuyen la estabilidad oxidativa o la calidad de grasas y aceites terminados (Zschau, 2000; Bockisch, 1998).

Temperatura

Las temperaturas de blanqueo usualmente se encuentran dentro del intervalo de 90-110 °C, mientras que aceites difíciles de blanquear requieren

temperaturas superiores a 120 °C. Sin embargo, la reducción del color debe de realizarse a la temperatura más baja posible. El uso de temperaturas altas disminuye la viscosidad del aceite favoreciéndose las reacciones que van a reducir la calidad y la vida de anaquel del mismo (reacciones de oxidación y reacciones de fijación de color). Se han visto diferentes tipos de reacciones en la superficie de las tierras de blanqueo las cuales tienen como finalidad la reducción del color y lograr el equilibrio para su disminución, es por ello que según la teoría de van't Hoff, existe una doble velocidad de reacción con incrementos de temperatura de 10°C. Cabe mencionar además que la temperatura depende en forma directa del tipo de aceite (composición), de los productos y sus impurezas (Bockisch, 1998).

Humedad

La cantidad de agua presente en el aceite a ser blanqueado debe de ser <0.2% para evitar que el aceite se hidrolice a sus ácidos grasos, esta reacción de hidrólisis es catalizada por las tierras de blanqueo. Sin embargo, una humedad óptima (5-10%) debe de estar presente en las tierras para asegurar su buena eficiencia. Tierras de blanqueo húmedo o sin secar, pueden contener más del 10% de humedad.

Presión

Antiguamente el blanqueo de aceites era realizado bajo condiciones atmosféricas. Sin embargo el efecto determinante del oxígeno en la calidad o estabilidad oxidativa se encuentra bien establecida a partir de 1929, cuando se reportó el efecto de la presión (atmosférica y bajo vacío) sobre el valor de peróxidos y el color, detectándose un incremento de ambos parámetros cuando el blanqueo se llevaba a cabo a presión atmosférica (presencia de oxígeno),

mientras que este efecto no se presentó con el uso de vacío (Zschau, 2000; Bockisch, 1998).

Esto indica que las condiciones atmosféricas de blanqueo son las adecuadas para que se lleve a cabo la oxidación (presencia de oxígeno y altas temperaturas). Obviamente el proceso de blanqueo ofrece una mejor protección del aceite a la oxidación cuando es procesado bajo vacío, es decir todas las grasas y aceites deben de ser procesados protegiéndolos del oxígeno para obtener un aceite sin sabor, estabilidad oxidativa y con mayor vida de anaquel (Zschau, 2000).

Calidad y cantidad de tierras de blanqueo

De acuerdo a la ecuación de Freundlich, ecuación (5), la remoción de las impurezas se incrementa con la cantidad de adsorbente. Sin embargo, es difícil de calcular la mínima cantidad de tierras de blanqueo necesarias para un eficiente proceso. Esto se debe a que los diferentes tipos de aceites contienen impurezas de diferentes fuentes y cantidades que pueden interaccionar de manera distinta con las tierras de blanqueo. Por ejemplo, los aceites refinados químicamente poseen como impurezas jabón y fosfolípidos mientras que los aceites procesados por refinación física solo presentan fosfolípidos y otras gomas. El jabón tiene la particularidad de bloquear los sitios activos de las tierras de blanqueo y los fosfolípidos bloquean el efecto de adsorción en la superficie de las tierras de blanqueo. Los jabones y las gomas en algunas ocasiones forman partículas grandes con las tierras de blanqueo, las cuales tienen como resultado una caída de la presión durante la filtración.

Por tal motivo la presencia de estas impurezas requiere de un alto consumo de tierras de blanqueo o tierras de blanqueo con un mayor grado de activación para poder remover los cuerpos coloridos adecuadamente y poder

descomponer los hidroperóxidos. El aceite después del proceso de blanqueo debe de ser de color claro. Esto se logra por efecto de la presión utilizada en el filtrado cuando la concentración de tierras es la adecuada para no dejar pasar ninguna impureza en el filtro. Además altas concentraciones de tierras de blanqueo fortalecen la purificación de las grasas y aceites (Zschau, 2000; Bockisch, 1998; Mag, 1992).

Tierras de Blanqueo Utilizadas en la Refinación de Aceites Vegetales

Los productos utilizados para el blanqueo del aceite de soya son: tierras neutras o tierras de blanqueo naturales, tierras ácidas activadas, carbón activado y silicatos (Zschau, 2000; Bockish, 1998).

Tierras neutras o tierras de blanqueo naturales

Las más conocidas son las tierras de Fuller's, su nombre proviene de una forma antigua del procesamiento de lana. Son básicamente silicatos hidratados de aluminio o hidrosilicatos de aluminio que pueden ser utilizadas sin activación previa. Al ser tierras naturales la capacidad de adsorción varía.

Carbón activado

Tienen una larga historia de uso en los aceites comestibles, pero tiene la desventaja de ser costoso, retiene mucho aceite y es difícil de manejar, generalmente se utiliza en combinación con tierras de blanqueo (1:9)(carbón:tierras de blanqueo). Una ventaja que tienen, es la habilidad de adsorber hidrocarburos poli aromáticos del aceite de coco y pescado, los cuales

no pueden ser adsorbidos por las tierras. Son muy efectivos para remover jabones y pigmentos, especialmente las clorofilas.

Silicatos

Algunos silicatos son particularmente conocidos por su eficiencia para la remoción de jabones, fosfátidos y minerales traza. Son relativamente ineficientes para remoción de pigmentos, especialmente las clorofilas. Para los aceites de soya y canola, los silicatos son utilizados para la remoción de fosfátidos y jabones y en conjunto con la temperatura de blanqueo promueve la eliminación de color. Estos silicatos generalmente son mezclados con tierras de blanqueo para la eliminación de clorofilas. No es muy conocido su efecto para la reducción de peróxido como lo es el caso de las tierras activadas.

Tierras ácidas activadas

Las arcillas pueden ser bentonitas o montmorillonitas que son tratadas con ácido clorhídrico o sulfúrico al 30% aproximadamente, para habilitar su capacidad de adsorción de color y otras impurezas no deseables en el aceite. El grado y método de activación son responsabilidad de quien manufactura las tierras. Algunas características importantes son: 1) Humedad, 2) Acidez total (mg KOH/g tierra), 3) pH, 4) área superficial y efectiva, 5) tamaño de partícula, 6) diámetro promedio, 7) retención de aceite y 8) capacidad de adsorción.

Estructura de las Tierras de Blanqueo (bentonitas)

Las propiedades de las tierras de blanqueo están estrictamente relacionadas con sus características estructurales, por ello es imprescindible

conocer la estructura de las tierras para comprender sus propiedades (García y Suárez, 2004).

Las bentonitas (tierras de blanqueo) son filosilicatos con estructura 2:1, una capa octaédrica entre dos tetraédricas, unidas fuertemente por enlace covalente, forman la unidad estructural básica de las esmécticas, presentando una gran diversidad composicional. Se trata, además, del único grupo de filosilicatos que aparece únicamente en las fracciones finas ($< 2 \mu\text{m}$). Como en el resto de los filosilicatos, su estructura se basa en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los oxígenos se unen formando capas de extensión infinita con coordinación tetraédrica. Tres de cada cuatro oxígenos están compartidos con los tetraedros vecinos. En el interior de los tetraedros se alojan cationes Si^{4+} . Los hidroxilos forman capas con coordinación octaédrica. Los oxígenos tetraédricos sin compartir con otros oxígenos (oxígenos apicales) forman parte de la capa octaédrica adyacente. Los cationes octaédricos son, generalmente, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} y, más raramente, Li^{+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} (Fig. 5), (García-Romero, 2004).

Estas láminas se encuentran separadas por cationes débilmente hidratados (fundamentalmente Ca, Mg y Na), que compensan las cargas negativas resultantes de las sustituciones isomórficas tanto tetraédricas como octaédricas de cationes por otros con valencias diferentes. La presencia de la superficie ínter laminar así como de una débil carga en la misma, son características esenciales de este grupo de minerales. Como consecuencia de ello son capaces de incluir en ella no sólo cationes hidratados, sino también agua u otros líquidos polares, dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por tanto hinchamiento.

Las tierras de blanqueo (bentonitas) son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, mayoritariamente, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, se hidrolizan con el medio exógeno. Las aplicaciones

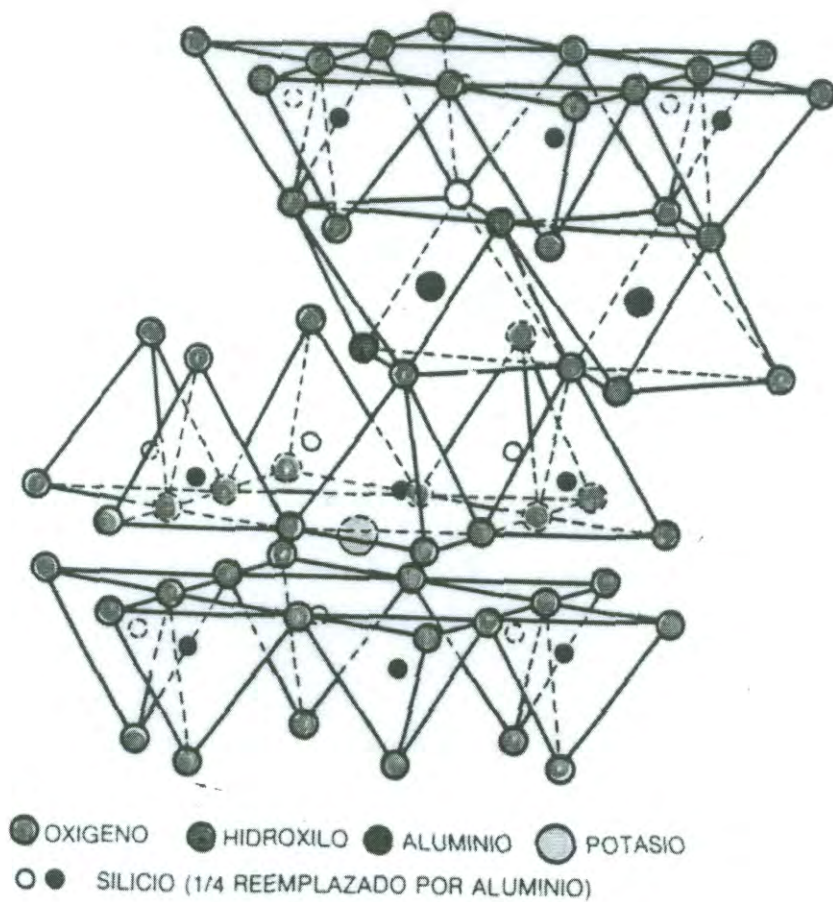


Fig. 5. Estructura de la bentonita en general.

Fuente: García-Romero, 2004.

industriales de las bentonitas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente de: capacidad de intercambio cationico (CIC), superficie específica o área superficial y capacidad de adsorción.

Capacidad e intercambio catiónico (CIC)

Como consecuencia de la sustitución de cationes estructurales por otros cationes de diferente valencia, se produce una carga residual en la superficie de las arcillas (sustitución isomorfitas). La densidad de carga por unidad de superficie es una característica esencial a la hora de diferenciar entre los distintos tipos de arcillas. Esta carga superficial se compensa con la adsorción química de cationes cambiables y por tanto responsable de la CIC, por ejemplo: cuando se sustituye un átomo de silicio (Si^{4+}) por uno de aluminio (Al^{3+}) en la capa tetraédrica, o uno de aluminio (Al^{3+}) por uno de magnesio (Mg^{2+}) en la capa octaédrica, parece una carga residual negativa en la superficie, la cual puede ser compensada mediante la adsorción química de cationes de cambio como Na^+ , K^+ ó Mg^{2+} .

Esta sustitución puede también ocurrir en la capa octaédrica, pero en este caso la carga superficial se pone de manifiesto más levemente, por tratarse de la capa más interna de la estructura. La acidez superficial de una arcilla será mayor cuando las sustituciones isomórficas ocurran en la capa tetraédrica. Así mismo, la CIC de una arcilla será directamente proporcional a la densidad de carga superficial existente (Castaing, 1998).

A continuación se muestran algunos ejemplos de CIC (meq/100 g)

	CIC
Calinita	3-5
Allocita	10-40
Ollita	10-50

	CIC
Clorita	10-50
Sepiolita-paligorskita	20-35
Montmorillonita	80-200
Vermiculita	100-200

Superficie específica (m²/g)

La superficie o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa y expresada como m²/g. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales, principalmente en la refinación de aceites vegetales. (García y Suárez, 2004; Alemdaroğlu y col., 2003; Önal y col., 2003; Castaing, 1998).

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficie específica (m²/g)

	m²/g
Caolinita	15
Halloisita	60
Illita	50
Sepiolita	100-240
Paligorskita	100-200
Montmorillonita	80-300

Capacidad de adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber moléculas de agua u otras

moléculas en el espacio inter laminar o en los canales estructurales. La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (área superficial y porosidad), se expresa como la masa de adsorbato adsorbido por unida de masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia que se trate. La adsorción de algunas arcillas es mayor al 100% con respecto al peso (García y Suárez, 2004; Alemdaroğlu y col., 2003; Önal y col., 2003).

Tipos de Adsorción

En primer lugar se deben distinguir entre dos tipos de fenómenos de adsorción: físicos y químicos.

Adsorción física o adsorción de "van der Waals"

Es un fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie, sin embargo, si el sólido es muy poroso y contiene muchos pequeños capilares, la sustancia adsorbida penetra en estos intersticios si es que la sustancia humedece al sólido.

Quimisorción o adsorción activada

Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; empero, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada

en la adsorción física. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente similar al calor de una reacción química.

Uso de las Arcillas Clarificantes en la Industria Aceitera

Las arcillas clarificantes activas por naturaleza han sido usadas desde alrededor de 1880 bajo el nombre de "Arcillas Fuller". Su descubrimiento remonta a datos que indican que en oriente, el color del aceite de oliva en ocasiones se lograba mejorar añadiéndole arcilla. Las arcillas de sílice, como la bentonita, pueden transformarse en arcillas clarificantes altamente activadas mediante tratamiento con ácidos. Este hecho fue descubierto a principios del siglo pasado, cuando se logró la activación ácida de la bentonita cuyo constituyente principal es la montmorillonita. Con los años, el uso original de las arcillas como agentes decolorantes, empleados en la clarificación de aceites de color oscuro, se ha transformado significativamente gracias a las tecnologías modernas. Las arcillas clarificantes se han convertido en arcillas adsorbentes, y aunadas a su capacidad de adsorción de componentes de color y otras impurezas no deseadas en los aceites, su característica ácida y catalítica, así como su capacidad de intercambio iónico, son propiedades de gran importancia.

La producción mundial de aceites y grasas cubre actualmente entre 280 y 300 millones de toneladas por año, y según pronósticos de buena fuente, se espera que estas cifras aumenten a 440 millones de toneladas en el año 2020. Estas cifras por si solas indican la importancia de la arcilla clarificante en la provisión de alimentos para la creciente población mundial (Süd-Chemie, 2005).

Modificación de las tierras de blanqueo durante su activación

No sería posible utilizar la tierra cruda en su forma natural, ya que contiene más del 40% de agua y no demuestra ninguna actividad clarificante. Para la producción de tierras clarificantes altamente activadas se requiere una activación química, la cual se lleva a cabo mediante un proceso elaborado con ácidos minerales. En el primer paso de preparación, los iones de calcio externos se intercambian por iones de H^+ , y se obtiene una bentonita con carga residual negativa. Durante el subsiguiente proceso de activación, el ácido mineral se abre camino entre las laminillas y disuelve iones de aluminio, hierro, calcio y magnesio de la estructura, penetrando cada vez más en el cristal (Fig. 6).

Con ello aumenta la superficie interior de las laminillas de cristal y se forman centros ácidos activos. Durante el proceso se optimiza el grado de activación. Un tratamiento químico adicional reduce nuevamente la actividad de la bentonita, destrozando el cristal íntegramente, dejando un ácido silícico al final. De esta descripción se desprende que durante el proceso de activación se sobrepasa un punto óptimo. En esta etapa, la arcilla activada con ácido posee las mejores características de decoloración para la producción de arcillas clarificantes de alta calidad (Zschau, 2000).

Utilización de las Tierras de Blanqueo Agotadas

En la actualidad, las tierras de blanqueo agotadas (TBA), son objeto de estudio para evaluar su posible utilización en diversas ramas de la industria, aceitera, alimenticia, cosmética, catalizadores, etc. (Alemdaroğlu y col., 2003; Önal y col., 2003; Yildiz y Çalimli, 2002). Las TBA reactivadas se pueden utilizar para remover tintas orgánicas de aguas residuales de distinta procedencia, lo

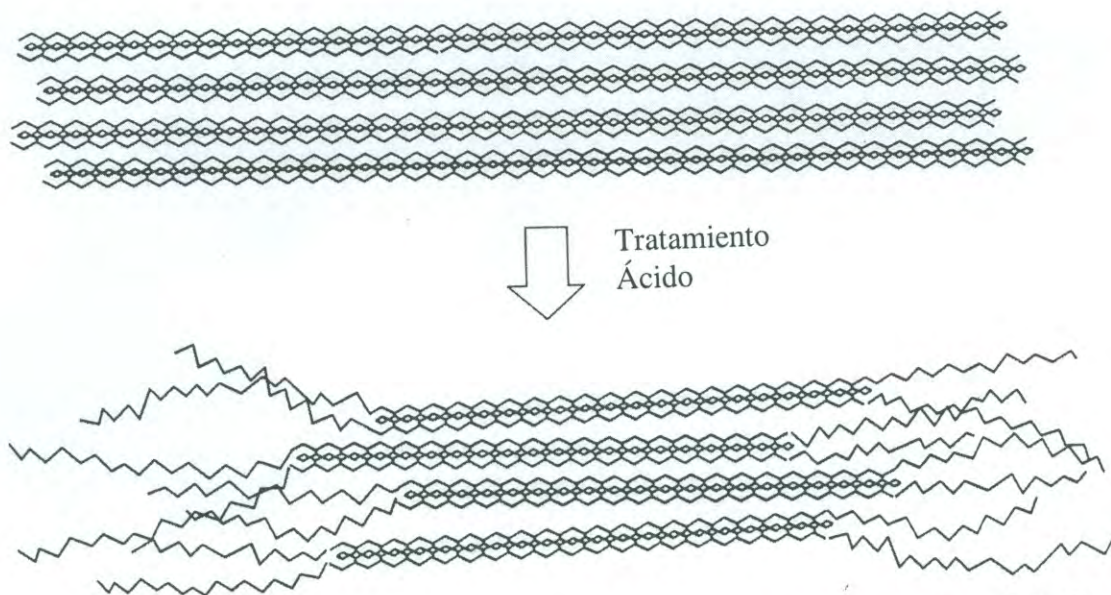


Fig. 6. Efecto del tratamiento ácido sobre la estructura cristalina de la bentonita.
Fuente: Zschau, 2000.

anterior haciendo uso de las isotermas de Freundlich y Langmuir para poder demostrar además de que se presentaban los fenómenos de adsorción física y química simultáneamente, Lee y col. (1999).

Una forma de reactivar las TBA, es a través de tratamiento ácido y térmico con temperaturas promedio de 400 y 500°C, obteniendo una mayor área superficial (120 m²/g). Esta área superficial se vio mejorada al emplear el tratamiento ácido y llegar a un valor promedio de 140 m²/g. El objetivo de reactivar las TBA fue la eliminación de cromo [Cr (VI)] y níquel [Ni (II)] de mantos acuíferos ya que su acumulación en el agua es tóxica para los organismos vivientes en ella, Seng y col. (2001).

En el área toxicológica se han empleado las bentonitas para la remoción de toxinas, siendo la micotoxinas las más investigadas. Trabajos realizados por Winfree y Alfred en 1993, vieron las posibilidades de usar las bentonitas como adsorbentes de sustancias tóxicas mediante estudios *in vivo* y encontraron que con un 10% de bentonita se redujo el 30% la detección de aflatoxinas en alimento balanceado para peces. Lindemann y col. (1993) obtuvieron resultados similares al ver la disminución de aflatoxinas en dietas de pollos con 0.5% de de bentonita.

La industria aceitera, ha realizado algunos los trabajos para eliminar la materia grasa de las TBA y de esa manera ver la posible reutilización de las bentonitas. Por ejemplo, se han evaluado 7 diferentes solventes (metanol, etanol, isopropanol, éter de petróleo, pentano, hexano y heptano) para ver la eficiencia de cada uno de ellos en la remoción de la materia grasa contenida en las TBA. Encontrando que el éter de petróleo y el hexano eran los más eficientes para este tipo de operación, Liew y col. 2000.

Kun-She y col. (1998), reactivaron TBA, empleando tratamiento térmico (120-350°C) y ácido sulfúrico (1-40%), encontrando que la mayor reducción de color (6.4 rojo) en aceite crudo de palma fue cuando las TBA fueron tratadas a una temperatura de 350°C y una concentración de ácido del 10%. Abdelhamid y

Mohand-Said en el 2000, trabajaron bajo condiciones diferentes y cambiaron el ácido sulfúrico por clorhídrico y llegaron a condiciones óptimas de reactivación muy diferentes a las de Kun-She y col. La temperatura óptima fue de 500°C y una concentración de HCl de 1.0 molar, evaluando su efectividad midiendo la reducción de clorofilas y carotenos.

Se han realizado trabajos para la determinación del área superficial y estructura de los poros de una bentonita tratado con ácido sulfúrico al 20%, llegando a una conclusión que el tamaño de poro promedio de la bentonita reactivada quedo entre 25 y 100 Å lo cual implica que el área superficial promedio incrementaría debido a este tamaño de poro, Liew y col, 1997.

Estos dos trabajos al igual que los citados anteriormente, no evaluaron el efecto de la totalidad de las variables involucradas en la operación de blanqueo, como son productos de la oxidación, tocoferoles y metales traza, las cuales actualmente son muy importantes en la operación de blanqueo de aceite y no la simple eliminación de pigmentos.

Dentro de la reactivación de las bentonitas, una variable que afecta significativamente la calidad de las TBA reactivadas, es la temperatura. Los tratamientos térmicos pueden producir cambios estructurales internos de la bentonita. Estos cambios pueden llegar a reducir al 100% la capacidad de adsorción de las tierras. Ante esta situación, Önal y col. (2003) y Yildiz y Çalimli (2002), determinaron el análisis diferencial térmico (DTA) por sus siglas en inglés de las bentonitas reactivadas, llegando a la conclusión de que las bentonitas sufren tres tipos de cambios (Fig. 7) durante un tratamiento térmico:

1. Eliminación de agua, es el primer pico endotérmico que aparece en las graficas del DTA y oscila entre las temperaturas de 150 a 200°C.
2. Dehidroxilación, es el segundo pico endotérmico que aparece en las graficas y se encuentra entre las temperaturas de 600 a 750°C.

3. Colapso de la estructura cristalina, que es el único pico exotérmico que aparece en las gráficas y se produce a temperaturas muy elevadas, alrededor de 950 a 1050°C.

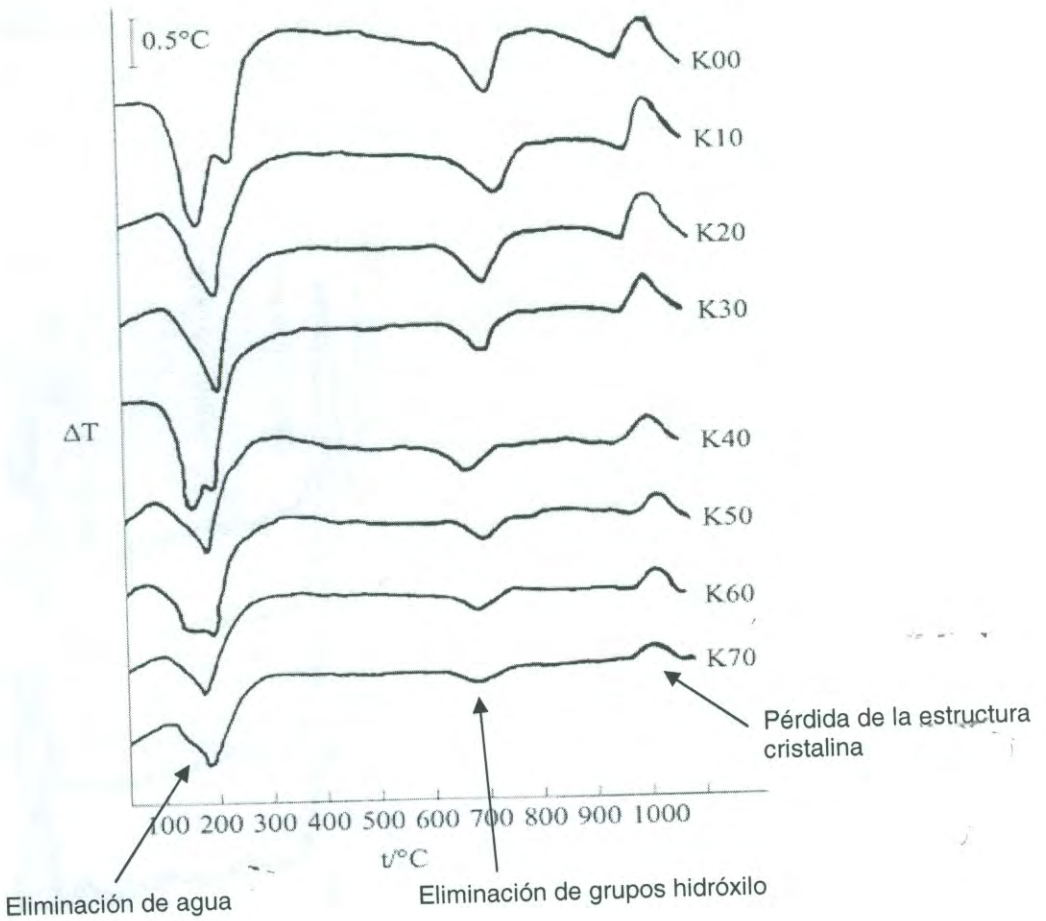


Fig. 7. Efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina de la bentonita durante el proceso de reactivación.
Fuente: Ónal y col. 2003.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

Para la realización del presente trabajo se utilizó aceite de soya neutralizado (ASN) y tierras de blanqueo agotadas de la planta aceitera Proteínas Naturales S. A. de C.V, Guadalupe, Nuevo León. Una vez que el aceite se recibió en las instalaciones del Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora (DICTUS), se almacenó en recipientes de plástico blanco opaco con capacidad de 1 L, al cual se le suministró nitrógeno y se congeló a una temperatura de $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

La tierra de blanqueo virgen que se utilizó en la parte experimental fue proporcionada por Süd-Chemie de México S.A de C.V. Puebla, Puebla. Esta tierra fue del mismo lote que las TBA utilizadas en el presente trabajo.

Caracterización Química del Aceite de Soya Neutralizado

Al ASN se le realizaron las siguientes determinaciones en base a las técnicas oficiales del American Oil Chemists Society (AOCS, 1998). Color, clorofilas, valor de peróxidos, metales traza (Ca, Mg, Cu, Fe, entre otros) y tocoferoles. Esto con la finalidad de establecer una caracterización química completa de la materia prima a utilizar y tener un patrón de comparación del aceite antes y después de que se realice el blanqueo con las tierras reactivadas. De esta manera podremos conocer el efecto de las TBA reactivadas sobre la calidad química del aceite de soya blanqueado.

Color

El color fue determinado por el método oficial Lovibond Cc 13e-92 (AOCS, 1998). Esta determinación mide el color debido a los diferentes pigmentos coloridos como lo son: la clorofila, carotenos y xantofilas. El colorímetro Lovibond utilizado fue un Lovibond Automatic Tintometer HF Scientific, Inc. Fort, Myers, Florida. Utilizando una celda de 5 ¼ de pulgada. Esta medición consiste en la comparación del color de los aceites con una serie de vidrios coloridos graduados (amarillo, rojo y verde). Además de la medición del color del aceite se cuantifico el contenido de clorofilas A y B en las muestras de aceite de soya blanqueado.

Valor de peróxidos

Este análisis tiene la finalidad de conocer el contenido de los productos primarios de oxidación de los aceites en cada una de las etapas unitarias del procesamiento y a su vez durante su almacenamiento. Para esta determinación se utilizan 5 gramos de la muestra y se disuelven en ácido acético-cloroformo (3:2 v/v), se agregan 0.5 ml. de KI con agitación ocasional, la reacción es terminada añadiendo agua destilada y se titula con tiosulfato de sodio 0.1N, usando almidón como indicador. El método utilizado fue el Cd 8-53 (AOCS, 1998).

Tocoferoles

Los tocoferoles son antioxidantes naturales que se encuentran en los aceites vegetales, su determinación se debe realizar después de la operación de blanqueo para conocer la cantidad adsorbida en esta operación. La técnica que se utilizo para la cuantificación de los tocoferoles fue cromatografía líquida de

alta precisión (HPLC) para lo cual se utilizó un cromatógrafo (Varian 9050) equipado con un detector (Varian 3400) de luz ultravioleta (292 nm) y una columna Lichrosorb Si60 (25 cm x 4mm 5 μ . Supelco). La fase móvil consistió de una mezcla de hexano-isopropanol (99.5:0.5) previamente filtrada (0.45 μ m) y desgasificada a un flujo de 1.6 mL/min, la cuantificación se llevó a cabo a 292 nm de acuerdo al método oficial Ce 8-89 y a las modificaciones realizadas por Medina-Juárez y col. (2000).

Dos gramos de muestra fueron diluidos en 25 ml de hexano y filtrados. Las muestras fueron inyectadas (50 μ L) directamente al HPLC. Los picos de las muestras fueron identificados y cuantificados por la comparación de los tiempos de retención y las áreas de los estándares de α -tocoferol, γ -tocoferol y δ -tocoferol (Sigma Chemical Co., St. Luis MO).

Metales traza

Se determinó además el contenido de fósforo y metales traza (hierro, cobre, calcio y magnesio), por Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP). Esta técnica se utilizó para detectar fósforo y metales traza (calcio, magnesio y hierro) en aceites comestibles a niveles menores a 1 ppm. Además, este método tiene la ventaja de analizar simultáneamente todos los elementos en una muestra de 30 mL. La técnica ICP consiste en calentar el aceite a temperaturas entre 5,000 y 10,000 K. Esta temperatura se logra al tratar la muestra con radio frecuencia y argón metano. Las altas temperaturas rompen la muestra hasta los átomos individuales. Estos átomos excitados, reemiten una radiación electromagnética a una longitud de onda característica para cada átomo (Perkin-Elmer, 2000).

Métodos de Reactivación de las Tierras de Blanqueo Agotadas

Las TBA se reactivaron por tres métodos diferentes y estas tierras reactivadas se utilizaron para blanquear el aceite de soya y así poder evaluar la eficiencia del método de reactivación.

Eliminación del aceite residual (desgrasado)

Se procedió de acuerdo a Liew y col., (2000). 25-30 gramos de tierras se pusieron en contacto con 250 ml de hexano con recirculación en un equipo Soxhlet durante un período de 80 minutos. Una vez eliminado el aceite residual, se dejaron secar a 120°C por un período de 24 horas.

Tratamiento térmico

A las TBA desgrasadas y secas, se le dio un tratamiento térmico, el cual consistió en someterlas a una temperatura de 350°C durante 10 horas (Li-Hwa y Chun-I, 2000., Shu-Chen y col. 1999., Al-zahrani y Alhamed, 1996).

Tratamiento ácido

Las TBA desgrasadas y tratadas térmicamente, fueron sometidas al proceso de reactivación ácida, el cual consistió en un baño con H₂SO₄ al 20% (1/10 p/v) por un tiempo de 5 horas. Después se le realizaron lavados para eliminar el ácido excedente hasta tener un pH cercano a 7 (Al-zahrani y Alhamed, 1996., Kheok y Lim, 1982).

Caracterización de las Tierras de Blanqueo Agotadas

Con el fin de conocer la modificación estructural de las tierras reactivadas por los tres métodos anteriores se les realizaron las siguientes determinaciones:

Capacidad de adsorción

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción durante el blanqueo de las TBA reactivadas y compararlas con la tierra virgen, se realizó la operación de blanqueo a nivel laboratorio. La cual consistió en colocar 250 gramos de aceite de soya neutralizado dentro de un matraz de reacción con capacidad de 500 ml y con diferentes concentraciones de tierras, tanto vírgenes como reactivadas.

El matraz de reacción con la mezcla (tierra-aceite) se calentó a $96 \pm 1^\circ\text{C}$ con una chaqueta de calentamiento y se mantuvo la temperatura constante con un reóstato y un termómetro dentro del matraz. Se agitó durante 40 minutos con una placa termo magnético a 250 rpm aproximadamente. Se le suministró un vacío parcial (60 mm-Hg) para evitar posible oxidación del aceite. Las muestras obtenidas se almacenaron a $-20 \pm 2^\circ\text{C}$. El equipo para la realización de la operación de blanqueo, se muestra en la Figura 8.

Determinación del área superficial

Esta técnica se desarrollo de acuerdo a Oğuz y Tümsek (2000) y Pinzón-Bello (1997). Una vez que las muestras fueron tratadas, se les determinó la isoterma de adsorción, empleando azul de metileno. 100 mg de tierras se colocaron con soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones (1 g de colorante/litro hasta 0.200 g de colorante/litro). Los frascos se agitaron vigorosamente por 12 horas y reposar por un período de 24 horas a una

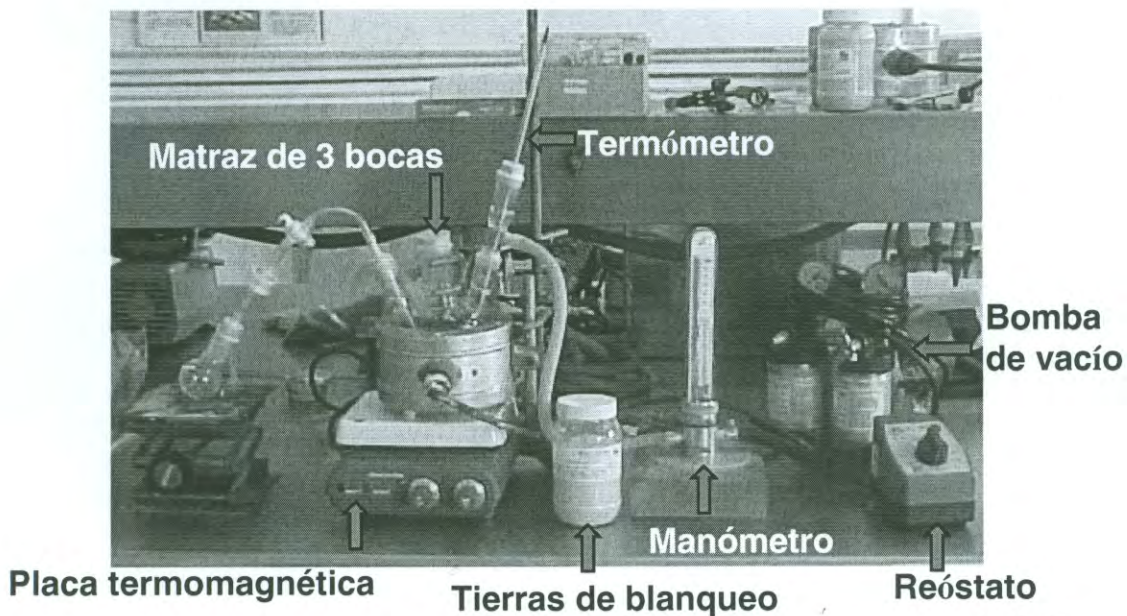


Fig. 8. Equipo de laboratorio para la operación de blanqueo

temperatura de 25°C. La concentración final de azul de metileno, se midió por espectrofotometría a 630 nm.

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se desarrollo de acuerdo al análisis de suelos de los Laboratorios Calderón. Se tomaron 5 g de tierras, agregaron 100 ml de acetato de sodio 1N, agito durante una hora y filtrar con papel Whatman 42. El residuo se lavo 5 veces con etanol al 95% y dejo secar por 24 horas, después se agrego 100 ml de acetato de sodio 1N neutro, se agitar una hora y filtro; del filtrado se tomo 1 ml y agrego 8.8 ml de acetato de amonio 1N neutro y 0.2 ml de óxido de lantano al 5%. Se procedió a leer Na mediante Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado por Inducción (ICP). El resultado se expresará como meq de Na por 100 gramos de muestra.

$$\frac{\text{meq Na}}{100 \text{ g}} = \text{ppm leídas de Na} \times 0.8695 \quad (8)$$

Diseño de Experimentos

Para el desarrollo del presente trabajo, se realizó en un diseño en parcelas divididas, donde las parcelas grandes fueron los métodos de reactivación (desgrasado, desgrasado+térmico ó desgrasado+térmico+ácido), y las parcelas chicas contenían las diferentes proporciones de tierras reactivadas (0%, 25%, 50%, 75% ó 100% de TBA reactivada), la unidad experimental fue el aceite de soya. Se realizaron tres repeticiones de cada combinación de tratamientos. El diseño de parcelas divididas fue completamente aleatorizado (Tabla 4).

Análisis Estadístico

Se realizó un análisis de varianza para ver el efecto de los procesos de reactivación y de las proporciones de tierras dentro de cada proceso. Se compararon los promedios de los procesos mediante la prueba de Tukey HSD. Para comparar las proporciones se usaron contrastes y análisis de regresión (SAS, 1998).

Tabla 4. Diseño experimental para la evaluación de la reactivación de las TBA durante el proceso de blanqueo de aceite de soya*

<i>Reactivación de las TBA^a</i>				
Experimento	TBV ^b (%)	Desgrasado (%)	Térmico (%)	Ácido (%)
1	100	0	0	0
2	75	25	0	0
3	50	0	50	0
4	75	0	0	25
5	0	100	0	0
6	25	75	0	0
7	100	0	0	0
8	25	0	0	75
9	50	0	0	50
10	100	0	0	0
11	0	0	0	100
12	50	50	0	0
13	75	25	0	0
14	75	0	0	25
15	0	0	100	0
16	0	100	0	0
17	100	0	0	0
18	25	0	75	0
19	50	50	0	0
20	75	0	25	0
21	25	0	0	75
22	50	0	50	0
23	0	0	0	100
24	75	25	0	0
25	25	75	0	0
26	25	0	75	0
27	100	0	0	0
28	50	0	0	50
29	75	0	0	25
30	100	0	0	0
31	75	0	25	0
32	50	0	0	50
33	0	0	0	100
34	100	0	0	0
35	25	0	75	0
36	0	0	100	0
37	50	50	0	0
38	25	0	0	75
39	75	0	25	0
40	100	0	0	0
41	0	100	0	0
42	25	75	0	0
43	0	0	100	0
44	100	0	0	0
45	50	0	50	0

* Realizados a $96^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 40 min. y 1% Tierras de blanqueo en base al peso del aceite.

^a TBA: Tierras de blanqueo agotadas. ^b Tierras de blanqueo virgen.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La operación de blanqueo ha sido y es una de las operaciones más importantes del proceso de refinación física y química de aceites y grasas, por la contribución de esta operación en la estabilidad oxidativa de estos productos; de ahí que hay que tomar en cuenta todas las variables involucradas para un buen desarrollo del proceso.

Una de las variables principales a tomar en cuenta es la dosificación de las tierras de blanqueo, ya que por esta razón el blanqueo es la operación crítica de la refinación y contribuye a gastos tanto en la adquisición como en la disposición de las tierras de blanqueo, además que de estas tierras depende la adsorción de compuestos disueltos y suspendidos en el aceite mismos que serán adsorbidos o modificados estructuralmente sobre la superficie del sólido (Berger, 2003).

Siendo entonces las tierras de blanqueo y su dosificación uno de los problemas importantes de las refinadoras de aceites vegetales, en el presente trabajo se evaluó el efecto de tres tratamientos de reactivación y la posible reincorporación de las TBA reactivadas a la operación de blanqueo. La actividad de las tierras TBA reactivadas se evaluó mediante el impacto directo sobre la calidad química del aceite de soya blanqueado.

Efecto de las Variables Estudiadas

Para ver el efecto del método de reactivación y la proporción de tierra de blanqueo agotada reactivada sobre las pruebas de calidad realizadas al aceite de soya blanqueado, se realizó un análisis de varianza (ANDEVA). Se obtuvo que para la quimiadsorción de peróxidos, el método de reactivación como las proporciones empleadas tuvieron un efecto altamente significativo ($p < 0.01$). Para la adsorción de color, el método de reactivación como las proporciones empleadas tuvieron un efecto altamente significativo ($p < 0.01$) y de igual manera

para la retención de tocoferoles, el método de reactivación como las proporciones empleadas tuvieron un efecto altamente significativo ($p < 0.01$). Para ver el efecto entre los métodos de reactivación y los proporciones de TBAR se empleo un análisis estadístico con la prueba Tukey HSD (SAS, 1998).

Caracterización Química del Aceite de Soya Neutralizado

La caracterización química que se le realizó al aceite de soya neutralizado, muestran que se cumple con los estándares de calidad para los aceites neutralizados según Erickson (1995), encontrándose que el valor de peróxidos (7.17 ± 0.16 mEq / Kg de aceite), color Lovibond (70A 10.4R), clorofila A (1.14 ppm) y tocoferoles (911.123 ± 1.393 ppm), están dentro de los valores reportados en la bibliografía, (Tabla 5).

Con respecto al contenido de tocoferoles el aceite de soya neutralizado utilizado en el presente estudio, mostró un contenido característico de los tocoferoles para el aceite de soya (Tabla 5). El contenido total de tocoferoles en aceite de soya neutralizado fue de 911.123 ± 1.393 , dichos resultados coinciden con los reportados por Ortega-García y col. (2005) y Ferrari y cols, (1996), lo que significa que se ha neutralizado adecuadamente para no alterar sus características químicas, lo cual implica que tanto en desgomado como en la neutralización las condiciones de operación fueron las adecuadas para obtener una mayor retención en el aceite de tocoferoles. El contenido de tocoferoles es de gran importancia debido a que son antioxidantes naturales que ayudan a mejorar la estabilidad oxidativa en el aceite de soya (Kamal-Eldin y Appelqvist, 1996).

Tabla 5. Caracterización del aceite de soya neutralizado

Análisis	En el presente trabajo ^a	Reportado
Valor de Peróxidos (mEq /Kg aceite)	7.17 ± 0.16	3-7 ^b
Color Lovibond ^e	70A 10.4R	70A 10R ^b
Clorofila A (ppm)	1.14	0.3-1.5 ^b
Tocoferoles (ppm)	911.123 ± 1.393	931.635 ^{c,d}

^a Promedio de tres repeticiones.

^b Erickson (1995)

^c Ortega-García y col. (2005)

^d Ferrari (1996)

^e Celda de 5 ¼ pulgada. A=Amarillo, R=Rojo.

Metales traza

Los metales que se cuantificaron se muestran en la Tabla 6, en la que puede observar todos los metales están por debajo de 1 ppm como se establece para los aceites blanqueados, en los experimentos realizados, la TBA desgrasada es la que muestra una menor capacidad de adsorción pero aún así se encuentra dentro de los límites, para el caso de calcio y magnesio, al realizar el análisis del ASB con tierras desgrasadas estos no presentaron una tendencia lógica a disminuir.

Dentro de la sensibilidad de análisis se pudo cuantificar metales que no se esperaba encontrar como lo es el caso de Níquel, Cromo y Plomo, que aparte de ser fuertes prooxidantes en el aceite, en cantidades mayores a 1 ppm significaría una contaminación del mismo (Villa, 2000) y por consiguiente para bajar ese nivel a menores a 0.1 ppm se requiere de un mayor reprocesamiento en el blanqueo del aceite (mayor costo tierra y energía) aparte del daño que se le causaría al aceite al presentarse una mayor reducción de tocoferoles por el sobre procesamiento (González-Tovar, 2003).

Efecto de las TBA Reactivadas Sobre el Valor de Peróxidos, Color y Contenido de Tocoferoles

Se realizaron un total de 45 unidades experimentales de blanqueo a nivel laboratorio (Tabla 4), divididas en cuatro experimentos, el primero utilizando sólo tierras de blanqueo virgen y los tres restantes utilizando las TBA reactivadas por los tres métodos: desgrasadas, desgrasado+térmico ó tratamiento desgrasado+térmico+ácido. A continuación se describe el efecto de los tratamientos y las proporciones de tierras reactivadas sobre el valor de peróxidos, color y contenido de tocoferoles.

Tabla 6. Efecto del blanqueo sobre los metales traza (resultados expresados en ppm).

Tratamiento	Ca	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	P	Pb
ASN ¹	0.101	0.025	0.011	0.080	0.007	0.115	0.818	0.157
ASB/TBV ²	0.149	0.007	0.006	0.074	0.001	0.032	0.082	0.131
ASB/TBARD ³	0.475	0.011	0.014	0.120	0.001	0.033	0.211	0.110
ASB/TBART ⁴	0.034	0.008	0.004	0.013	0.001	0.044	0.014	0.163
ASB/TBARA ⁵	0.034	0.008	0.004	0.013	0.001	0.044	0.014	0.163
Adolfo Zubieta ⁶	< 0.05	No Reportado	< 0.01	< 0.05	No Reportado	No Reportado	< 1.00	No Reportado
Villa y col. ⁷	No Reportado	< 1.20	< 0.05	< 0.60	No Reportado	< 2.20	< 2.00	No Reportado

¹ Aceite de soya neutralizado

² Aceite de soya blanqueado con tierras de blanqueo virgen

³ Aceite de soya blanqueado con tierras reactivadas desgrasadas

⁴ Aceite de soya blanqueado con tierras reactivadas térmicamente

⁵ Aceite de soya blanqueado con tierras reactivadas ácidamente

⁶ Smet Process & Technology

⁷ Sud Chemie de México, S. A de C. V

Efecto de las TBA reactivadas sobre valor de peróxidos

La mayor quimiadsorción de peróxidos (transformación de peróxidos a aldehídos y cetonas) se obtuvo cuando el blanqueo se realizó con las TBAR tratadas térmicamente y con las tratadas con ácido. Además, la proporción de tierras desgrasadas utilizadas, mostró un efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el valor de peróxidos ya que redujo en un 42.64% el VP original del ASN (Tabla 7), Los resultados muestran que la quimiadsorción de peróxidos durante la operación de blanqueo fue menor cuando se redujo el porcentaje de la tierra virgen y fue aumentando el de la TBA desgrasada, esto se puede deber a que los sitios activos en las TBA desgrasadas no quedan completamente disponibles para que se lleve a cabo una quimiadsorción completa de los hidroperóxidos y lograr una disminución más eficiente de estos productos.

Los tratamientos térmico y ácido no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en todas las proporciones utilizadas en el experimento, se lograron reducciones mayores al 93% del VP del ASN, Kun-She y col (1998), lograron una reducción mayor al 95% el VP en aceite de palma utilizando TBA bajo las mismas condiciones de tratamientos.

Si se observa en forma separada los tratamientos y los proporcionamientos y el método de reactivación (Fig. 10) se puede observar el efecto de cada uno de los tratamientos y el porcentaje de TBAR. El tratamiento que menos eficiencia logra en la reducción del VP es el Desgrasado (Tabla 7), tendiendo este los valores más bajos de quimiadsorción y diferencias significativas ($p < 0.05$) en las proporciones empleadas. Cuando se evaluaron las proporciones de TBA reactivadas térmicamente, estas no mostraron diferencia significativa ($p > 0.05$).

Al comparar las proporciones de TBA reactivadas con ácido, las mezclas no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) con respecto al valor de referencia. Entonces se observa que los tratamientos térmico y ácido no muestran cambios estadísticamente significativos ($p < 0.05$) con respecto al valor

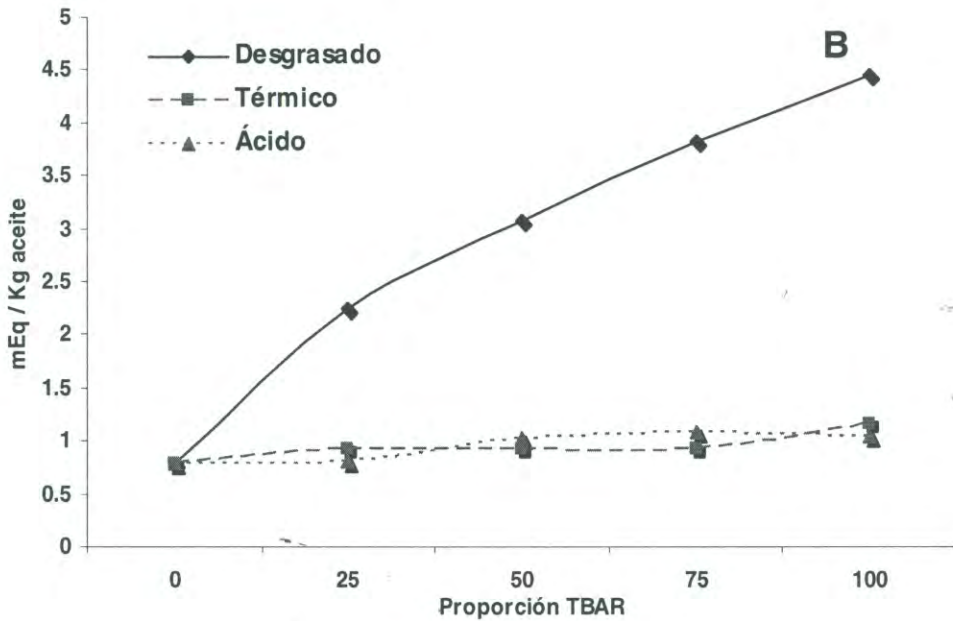
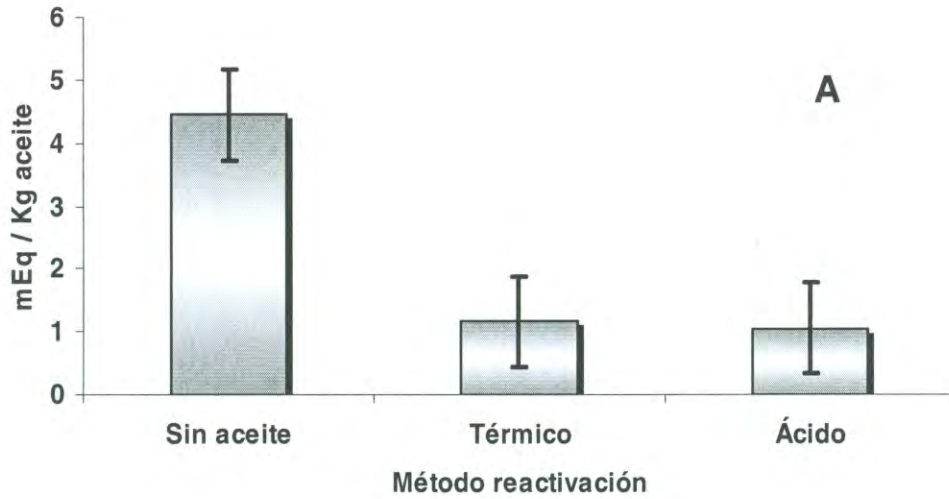


Fig 9. Efecto de las TBA reactivadas sobre el valor de peróxidos durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada. Las barras indican desviación estándar.

Tabla 7. Efecto de las TBA reactivadas sobre el valor de peróxidos (VP) durante el blanqueo¹

Proporción	VP (mEq / Kg aceite)					
	TBA Desgrasada	Eficiencia (%)	TBA Térmico	Eficiencia (%)	TBA Ácido	Eficiencia (%)
75% V ² /25% T ³	2.252	^x 76.97 _a	0.933	^y 97.62 _a	0.816	^y 99.44 _a
50% V/50% T	3.068	^x 64.19 _b	0.918	^y 97.68 _a	1.029	^y 96.15 _a
25% V/75% T	3.871	^x 52.53 _c	0.942	^y 97.71 _a	1.085	^y 95.23 _a
100% T	4.445	^x 42.64 _d	1.123	^y 93.93 _a	1.048	^y 95.82 _a
Tierras de blanqueo virgen	0.780	100 _e	0.763	100 _a	0.799	100 _a

¹ Los resultados son la media de tres determinaciones independientes. Los resultados en las columnas con subíndice diferente (a-e) son significativamente diferentes (p<0.05), los resultados en las filas con superíndice diferente (^x^y) son significativamente diferentes (p<0.05). Valor máximo permitido por la NOM es 2.0 mEq/Kg al momento del envase.

² Porcentaje de tierra de blanqueo virgen.

³ Porcentaje de tierra de blanqueo agotada reactivada.

de las tierras de blanqueo virgen, es decir, la mayor actividad de quimiadsorción para ambos tratamientos se recupera, logrando los valores deseados para un ASB.

Al realizar el blanqueo y evaluar el efecto de los tratamientos de las TBA (desgrasado y térmico) se observó en el valor de peróxidos diferencias significativas ($p < 0.05$) mostrando una mejor efectividad en la reducción de peróxidos el tratamiento térmico con una reducción mayor del 93% contra un 42.64% de las tierras desgrasadas, ambos comparados con el valor de 100% tierra virgen.

Cuando se comparó el efecto del tratamiento ácido con respecto a los tratamientos desgrasado y térmico, este mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) con el tratamiento desgrasado, mientras que con el tratamiento térmico no mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) en las proporciones empleadas.

Cuando se realizó el experimento con el 100% de la TBA reactivadas, el tratamiento ácido mostró una mejor quimiadsorción de peróxidos, presentando diferencias significativas ($p < 0.05$), con respecto al tratamiento desgrasado (Tabla 7) e igualándose con el térmico. Al comparar el efecto del tratamiento térmico con el tratamiento desgrasado, también presentó diferencias significativas ($p < 0.05$).

Al evaluar la eficiencia de las TBA reactivadas con los diferentes tratamientos en la reducción de peróxidos durante el blanqueo, resultó que el tratamiento ácido tuvo reducciones mayores al 95.23%, el tratamiento térmico un 93.93% y el tratamiento desgrasado menos del 50%.

El valor más bajo de peróxidos (1.048 mEq/Kg aceite) se logró al realizar el experimento de blanqueo con el 100% de las TBA reactivas con ácido. Sin embargo, al efectuar los experimentos con las proporciones de TBA reactivadas con el tratamiento térmico y ácido (50% y 75%) con las tierras vírgenes, el tratamiento térmico es el que muestra una mejor reducción de peróxidos, con la mezcla 75% TBA reactivada y 25% tierra virgen, la cual presentó una eficiencia del 97.71% contra un 95.23% de la mezcla con el tratamiento ácido.

Efecto de las TBA reactivadas sobre el color

Durante el blanqueo se eliminan por adsorción e intercambio iónico las clorofilas y todos aquellos compuestos que imparte color al aceite. (Howes y col., 1992).

La importancia de eliminar totalmente las clorofilas (específicamente la clorofila A) durante el blanqueo, se debe a que pueden impartir color verde al aceite y actuar como un pro-oxidante en presencia de luz (Zschau, 2000).

En el desarrollo del presente trabajo, los niveles de clorofila A, en todos los tratamientos y las proporciones evaluadas, fueron reducidos a cero a excepción del tratamiento desgrasado, en donde al emplear el 100% de las TBA, los niveles de clorofila A quedaron en 0.06 ppm y en la proporción de 75% de TBA quedaron niveles de 0.02 ppm.

En el presente trabajo se evaluó la eficiencia de los métodos de reactivación por medio de la determinación de color, el cual se deberá de reducir durante el blanqueo del aceite de soya a 1.5R (Villa y col., 2000). Al evaluar los experimentos con las TBA reactivadas mediante el desgrasado, la capacidad de adsorción del color disminuyó significativamente ($p < 0.05$) en la medida que el porcentaje de TBA reactivada aumentaba en la proporción, llegando a tener sólo una eficiencia de adsorción de color del 20% (Tabla 8), usando el 100% de TBA reactivadas. Foletto y cols, 2003 encontraron una eficiencia del 41.24% al realizar blanqueo con TBAD en aceite de soya y Al-Zahrani y Daous, 2000 realizaron pruebas de blanqueo con aceite de maíz encontrando una eficiencia del 27%. Este resultado se puede deber a que las TBA desgrasadas (con hexano) en el presente trabajo, contienen cierta cantidad de aceite residual y/o otras impurezas causando reducción en el poder de adsorción en las tierras (Shu-Chen y col. 2000).

Tabla 8. Eficiencia de reactivación de las TBA sobre el color durante el blanqueo ¹.

Proporciones	Color (unidades de color rojo)					
	TBA Desgrasado	Eficiencia (%)	TBA Térmico	Eficiencia (%)	TBA Ácido	Eficiencia (%)
75% V ² /25% T ³	1.4R	^y 96.43 _a	1.1R	^y 99.28 _a	1.2R	^y 98.21 _a
50% V/50% T	3.6R	^x 72.50 _b	1.3R	^y 97.14 _a	1.1R	^y 100a _a
25% V/75% T	6.3R	^x 43.57 _c	1.5R	^y 95.00 _a	1.0R	^y 100 _a
100% T	8.5R	^x 20.36 _d	1.2R	^y 99.02 _a	1.0R	^y 100 _a
Tierras de blanqueo virgen	1.1R	100 _a	1.1R	100 _a	1.1R	100 _a

¹ Los resultados son la media de tres determinaciones independientes. Los resultados en las columnas con subíndice diferente (_{a-e}) son significativamente diferentes (p<0.05), los resultados en las filas con superíndice diferente (^{x-y}) son significativamente diferentes (p<0.05). Valor máximo permitido por la NOM es 2.0 Rojo al momento del envase.

² Porcentaje de tierra de blanqueo virgen.

³ Porcentaje de tierra de blanqueo agotada reactivada.

Al evaluar durante el blanqueo del aceite de soya a las TBA reactivadas térmicamente y las proporciones del 50, 75 y 100% de las TBA reactivadas, todas mostraron valores de color rojo por debajo de los estándares reportados para un aceite de soya blanqueado (2.5 rojos máx; Erickson,1995). Por lo tanto, las TBA reactivadas térmicamente en el presente estudio recuperan los sitios activos ocupados por el aceite residual y otras impurezas presentes dentro de su estructura. La eficiencia en el blanqueo encontrada en la parte experimental para este tratamiento, osciló entre el 95 y 99.28%, lo que significa que las TBA se reactivaron a niveles cercanos a las tierras de referencia (100% de eficiencia). Para este tipo de reactivación la eficiencia encontrada por Foletto y col. (2003b), fue de un 93.74%, realizando el blanqueo con aceite de soya, es decir, menor al encontrado en el desarrollo del presente trabajo, y a su vez cercanos o mayores a la eficiencia encontrada por Al-Zahrani y Daous, 2000, la cual fue de un 90% en promedio para sus experimentos con aceite de maíz.

Cuando se comparo y evaluó el efecto de las proporciones con el tratamiento ácido, estas no mostraron diferencias significativas ($p>0.05$) en ninguna de las proporciones utilizadas en el presente estudio (Tabla 8) y mostrando una actividad de adsorción muy similar a la tierra virgen, que va desde un 98.21% hasta el 100% tomando en cuenta la reducción máxima de las TBV y lograr los estándares requeridos, estos valores son mayores a los reportados por Foletto y col., en el 2001 de 83% y 2003^a con un 80% empleando ácido sulfúrico para la reactivación.

Cuando se evaluaron los tres tratamientos, los tratamientos térmico y ácido, no mostraron diferencias significativas ($p>0.05$) en la adsorción de color en todas las proporciones empleadas, presentando una eficiencia en el blanqueo similares de 99 y 100% respectivamente, mientras que con el tratamiento desgrasado si muestran diferencias significativas ($p<0.05$) en el método de reactivación y en las proporciones empleadas, por lo tanto, se encontró que el tratamiento desgrasado ha sido deficiente tanto para la adsorción de peróxidos como en la adsorción de color (Tabla 8).

En la Fig. 10, se puede observar con mayor claridad la influencia de cada uno de los tratamientos, y sus proporciones sobre la adsorción de color, las TBA desgrasadas son las que muestran un mayor índice de color rojo en el ASB mientras que los tratamientos térmico y ácido se puede deducir una mayor adsorción y un índice de color rojo mucho menor al obtenido por las tierras sin aceite residual, llegando a los valores recomendados para ASB.

El tratamiento térmico y ácido muestran un comportamiento muy similar, tal como sucedió con la quimiadsorción de peróxidos, y no muestran grandes diferencias al tener 100% de TBV o 100% TBAR, ya que los valores obtenidos de color rojo son aceptados para una ASB (Tabla 8).

Efecto de las TBA reactivadas sobre el contenido de tocoferoles

Al evaluar el efecto del blanqueo con TBA desgrasadas, la mayor retención de tocoferoles en el aceite de soya blanqueado se obtuvo al emplear el 100% de la tierra reactivada. Al realizar los experimentos con las proporciones, no se presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$) (Tabla 9). Cuando se realizó el blanqueo del aceite de soya con las TBA con el tratamiento térmico, se obtuvo una retención mayor de tocoferoles al emplear el 100% de las TBA reactivadas al igual que con el tratamiento desgrasado.

Las proporciones no presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$), pero si con respecto al 100% de la TBA reactivada y el valor de referencia (Tabla 9). El blanqueo del aceite de soya con las TBA reactivadas con ácido, se obtuvo una retención baja de tocoferoles al emplear el 100% de las TBA reactivadas, presentando diferencias significativas ($p > 0.05$) con las demás proporciones. La retención de tocoferoles con las TBA reactivas con ácido se mantuvo entre el 95 y 96%, retenciones menores a las obtenidas con las tierras desgrasadas y térmicas (Tabla 9).

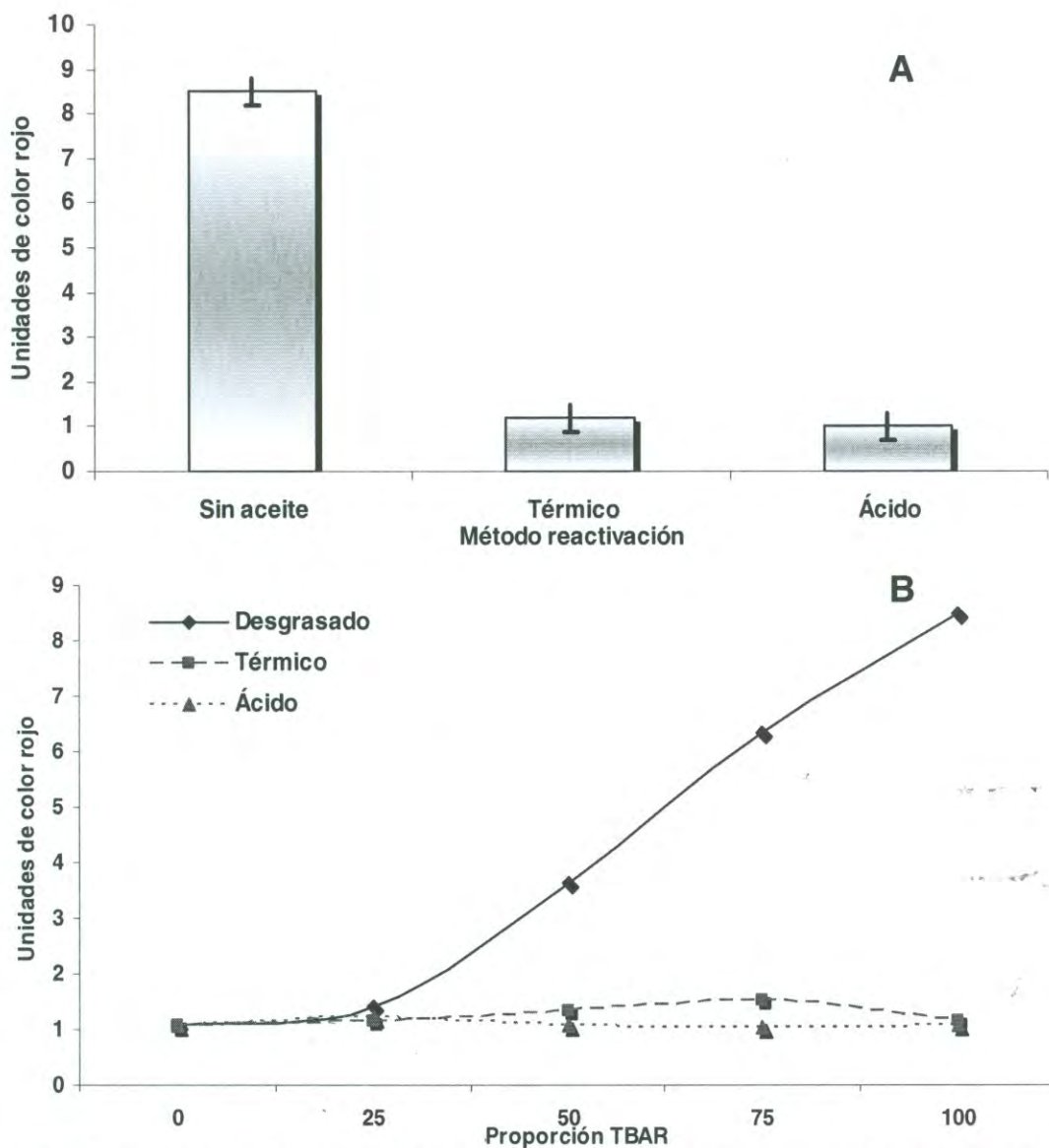


Fig 10. Efecto de las TBA reactivadas sobre el color rojo durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada. Las barras indican desviación estándar.

Tabla 9. Efecto de las TBA reactivadas sobre la retención de tocoferoles en el aceite de soya blanqueado.

Proporciones	Tocoferoles (ppm)					
	TBA Desgrasado	Eficiencia (%)	TBA Térmico	Eficiencia (%)	TBA Ácido	Eficiencia (%)
75% V ² /25% T ³	628.06	^x 95.01 _a	722.60	^x 96.68 _a	666.89	^x 95.69 _a
50% V/50% T	698.80	^x 96.26 _a	726.59	^x 96.75 _a	651.78	^x 95.43 _a
25% V/75% T	680.51	^x 95.93 _a	729.90	^x 96.80 _a	642.10	^x 95.26 _a
100% T	801.46	^x 98.07 _b	806.88	^x 98.19 _b	689.29	^y 96.06 _a
Tierras de blanqueo virgen	854.42	100 _b	854.42	100 _b	854.42	100 _b

¹ Los resultados son la media de tres determinaciones independientes. Los resultados en las columnas con subíndice diferente (a-e) son significativamente diferentes ($p < 0.05$), los resultados en las filas con superíndice diferente (^x-^y) son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

² Porcentaje de tierra de blanqueo virgen.

³ Porcentaje de tierra de blanqueo agotada reactivada.

Si analizamos el efecto sobre el valor de peróxidos y color de las tierras de blanqueo reactivadas con los tres tratamientos, se observa que el tratamiento térmico es el mejor, además fue el que presentó una mayor retención de tocoferoles, el cual se puede observar más claramente en la Fig. 11, al compararlos con los tratamientos de las tierras sin aceite y ácido, es el térmico con el que se obtuvo una mayor retención de tocoferoles.

Si observamos la Fig. 11, aquí se puede deducir que se tiene efectos secundarios al tener la combinación de TBV y TBAR ya que al tener las combinaciones realizadas en la experimentación se obtuvieron mayores retenciones al tener el 100% de las TBV y 100% de las TBAR con los diferentes tratamientos.

Por último en la Fig. 11 ya se muestra claramente que es el tratamiento térmico el que mejor retención obtuvo, seguido del tratamiento de las tierras sin aceite y por último el tratamiento ácido, este se puede deber a posibles cambios que se puedan presentar durante la reactivación, como se mencionó anteriormente en la Fig. 8, que al presentarse un tratamiento térmico extra se presentan cambios en la estructura de la bentonita y no los estemos cuantificando en la presente experimentación, pero si se ve afectada la retención de tocoferoles.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial

La bentonita al ser un mineral arcilloso, tiene aplicaciones importantes como adsorbente tanto en estado natural como después de un tratamiento químico (activación), en la actualidad existen diferentes industrias que utilizan arcillas como adsorbentes para quitar olores, color, etc., por ello, es necesario conocer sus propiedades adsorbentes mediante la evaluación del área superficial o superficie específica y CIC (Pinzón-Bello, 1997).

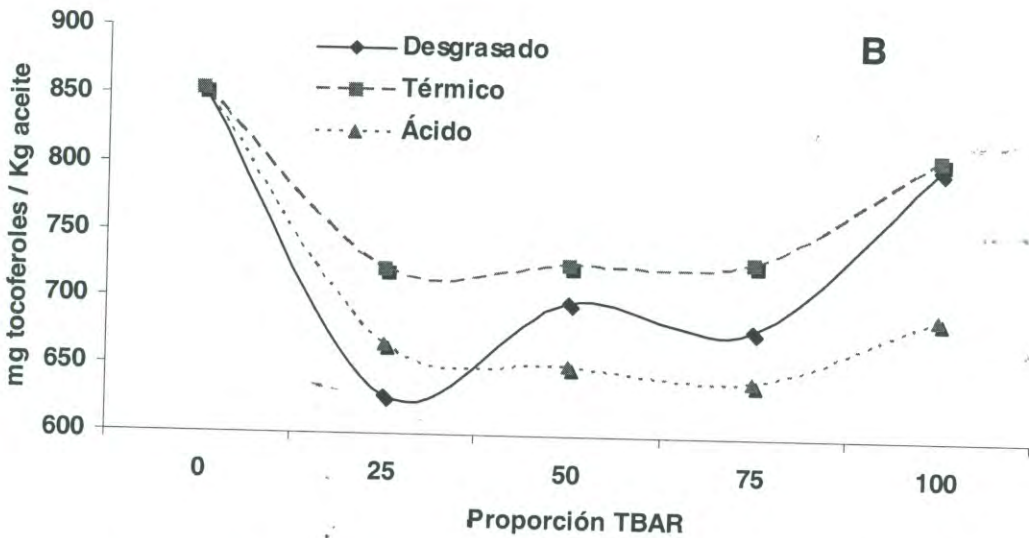
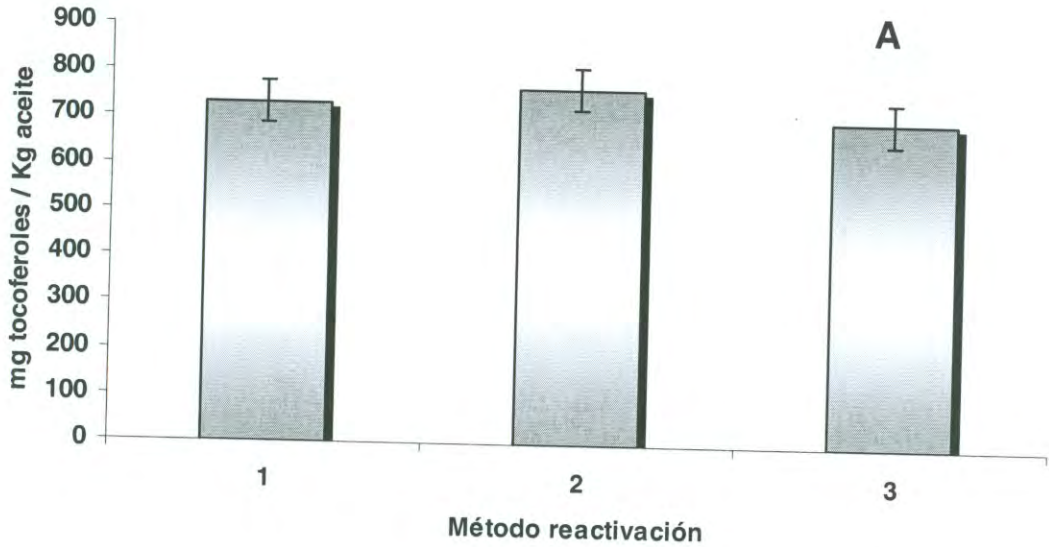


Fig 11. Efecto de las TBA reactivadas sobre la retención de tocoferoles durante el blanqueo; A) Por método de reactivación y B) Método de reactivación y proporción empleada. Las barras indican desviación estándar.

Los datos de absorbancia que se obtuvieron en la parte experimental para el área superficial, se ajustaron a la isoterma de Langmuir, la importancia de este modelo, es que supone que la adsorción de adsorbato en estudio se adsorbe en monocapas solamente, que en su forma ya esquematizada (Pinzón-Bello, 1997), queda de la siguiente manera:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{C}{X_m} \quad (8)$$

El inverso de la pendiente de la función lineal que resulta al representar una gráfica de C/X vs. C , corresponde al valor de X_m , cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente, para esta investigación los valores de X_m encontrados fueron: TBV (0.4092 g colorante por g de tierra), TBAD (0.1946), TBAT (0.2794) y TBAA (0.3792), los cuales se emplearon después en la sig. Ecuación:

$$S_{MB} = \frac{X_m \times a_{MB} \times N \times 10^{-21}}{M} \quad (9)$$

Donde S_{MB} , área superficial (m^2/g), a_{MB} , área superficial de una molécula de azul de metileno (197.2 \AA^2 , Kaewprasit y col, 1998), N , número de avogadro, $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, M , peso molecular de azul de metileno, 373.9 g mol^{-1} (Pinzón-Bello, 1997; Kaewprasit y col, 1998).

En la Fig. 12 se muestran las gráficas lineales de los datos obtenidos de la isoterma de Langmuir, se puede observar que los ajustes son mayores a 0.95 (r^2), lo que, a pesar de ser experimentos empíricos pueden dar idea de lo que esta pasando con la reactivación de material en estudio.

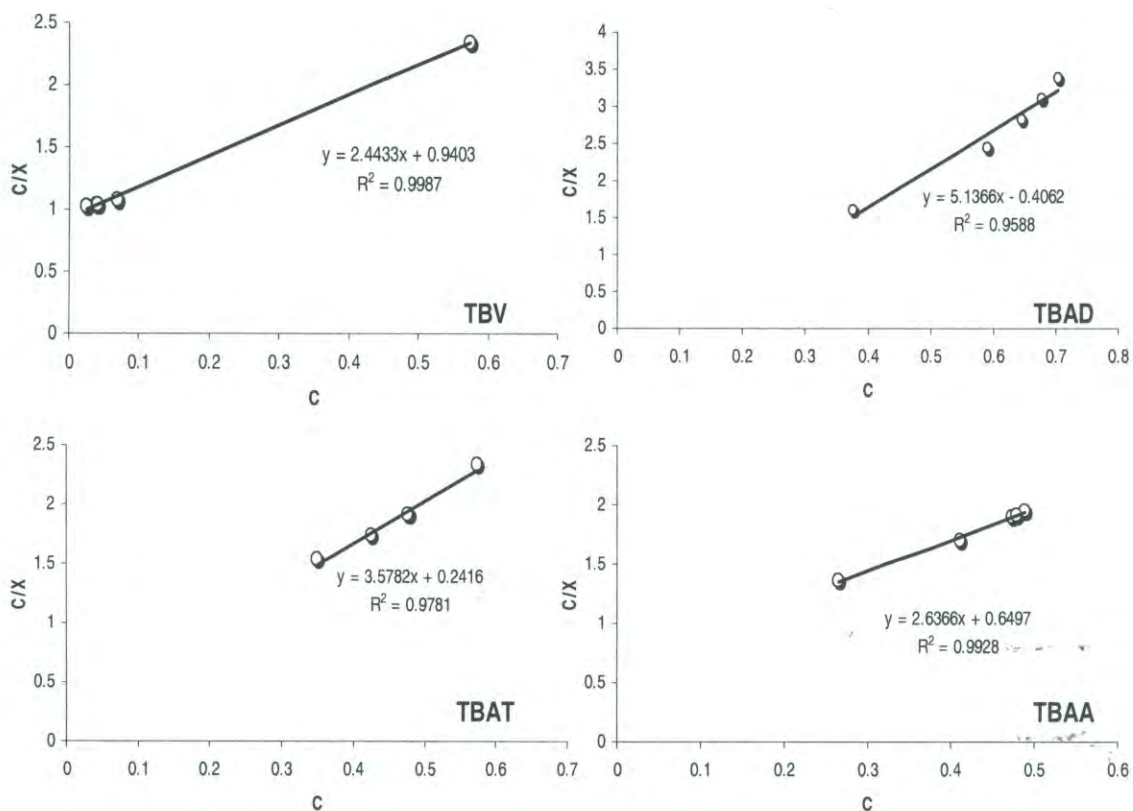


Fig 12. Forma linealizada de la Isoterma de Langmuir, de los datos experimentales. TBV: tierra de blanqueo virgen; TBAD: tierra de blanqueo agotada desgrasada; TBAT: tierra de blanqueo agotada tratamiento térmico; TBAA: tierra de blanqueo agotada tratamiento ácido; C: concentración de azul de metileno en solución; C/X: concentración de azul de metileno en las tierras de blanqueo.

Tabla 10. Determinación de CIC y área superficial de las TBA

	CIC ^a mEq/100 g TB	Área Superficial ^b m ² /g
TBV ^c	39.929 _a	130.02 _a
TBAD	32.994 _b	61.84 _b
TBAT	37.542 _c	88.77 _c
TBAA	36.311 _d	120.48 _d
TBV ^d	---	166.0

^a y ^b Resultados obtenidos mediante aplicaciones empíricas, los subíndices muestran diferencias significativas ($p < 0.05$)

^c Obtenido en la presente investigación

^d Reportado de Sud Chemie de México, laboratorio de Control de Calidad

TBV: Tierra de blanqueo virgen; TBAD: Tierra de blanqueo agotada desgrasada;

TBAT: Tierra de blanqueo agotada térmica; TBAA: Tierra de blanqueo agotada ácida.

Los resultados concentrados de área superficial y CIC se muestran en la Tabla 10, en cuanto a las CIC el valor base obtenida de las TBV fue de 39.924 mEq/100 g de tierra. Los métodos de reactivación la CIC fue en aumento de igual forma, pero sin llegar a los valores de las TBV. Esto significa que los tratamientos de reactivación van liberando más sitios activos y se obtienen mejores resultados en los experimentos de blanqueo, como se vio en discusiones anteriores.

Una de las dificultades de determinar la CIC mediante acetato de amonio pH 7, es que se pueden presentar varias dificultades debido a que el NH_4^{-1} , puede formar complejos de esfera con las arcillas 2:1, lo cual podría ocasionar imprecisiones en los resultados, es por ello que es recomendable realizar en varias ocasiones la prueba hasta obtener resultados que se consideren estándares (Rodríguez y Rodríguez, 2002).

Las TBA con tratamiento térmico y ácido muestran valores muy semejantes y por consiguiente actividades muy parecidas, pero si se observa el área superficial, se observa que el tratamiento ácido de las TBA fue más efectivo para la recuperación del área superficial original de las TBV, la que menor recuperación de área superficial y CIC fue el tratamiento con hexano (TBAD). Todos los experimentos mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$).

Los cambios en el área superficial que se presenta puede deberse a que dentro de la estructura de la tierra quede material residual o cambios en la cristalografía de la misma, y una mayor recuperación de área superficial en el tratamiento térmico y ácido se puede deber a la pérdida parcial de Mg^{2+} , F^{3+} y Al^{3+} de los planos 2:1 anteriormente descritos de la estructura de la bentonita, otro de los factores que ayuda a la recuperación de área superficial es el empleo de ácido sulfúrico (Önal y col, 2002).

El tratamiento ácido que se empleo disolvió parte de Fe_2O_3 y Al_2O_3 de la capa octaédrica lo que origina de nuevo la apertura de las capas que se hayan cerrado por el efecto de la adsorción lo que permite la recuperación del área superficial inicialmente expuesta o liberando la mayor parte de esta. (Sun-Kou y

col. 1999), NG y col., 1997 en su estudio reporta resultados favorables obteniendo $133 \text{ m}^2/\text{g}$ con el tratamiento térmico y $142 \text{ m}^2/\text{g}$ con el ácido de un original de $179 \text{ m}^2/\text{g}$ de su bentonita en estudio. Esto demuestra que entre mayor sean los métodos de reactivación mayormente quedaran expuestos los sitios activos y área superficial de la bentonita, lo cual nos permitirá una mayor adsorción de color al igual que una mayor quimiadsorción de peróxidos y como ya se discutió el contenido de tocoferoles se verá afectado tanto como por al área superficial como por la cantidad de sitios activos presentes entre otros factores por la alta sensibilidad de estos compuestos.

CONCLUSIONES

1. El tipo de reactivación y la proporción de tierra de blanqueo reactivada tuvieron un efecto altamente significativo sobre la calidad del aceite de soya blanqueado.
2. El tratamiento de reactivación menos eficiente fue la eliminación de aceite residual (desgrasado).
3. Al utilizar tierras reactivadas con el tratamiento térmico y ácido durante el blanqueo del aceite de soya permite obtener aceite de soya blanqueado de calidad alta.
4. La incorporación del 50% de tierras reactivadas en el proceso de blanqueo permite obtener aceite de soya de calidad alta.
5. La mayor retención de tocoferoles en el aceite de soya blanqueado se logró al emplear las tierras de blanqueo agotadas tratadas por el tratamiento térmico.
6. Las tierras de blanqueo agotadas que fueron reactivadas por el método térmico y ácido mejoran su capacidad de intercambio catiónico y área superficial lo que permite recuperar su capacidad de adsorción de color y quimiadsorción de peróxidos.

RECOMENDACIONES

1. Continuar con la investigación de la reactivación de las tierras de blanqueo agotadas y sus posibles aplicaciones en otros procesos.
2. Determinar la cantidad de TBA reactivada óptima para el blanqueo y continuar con la siguiente etapa de la refinación de aceites (Desodorización) para ver posibles cambios y estabilidad en el aceite de soya.
3. Continuar con el estudio de las TBA reactivadas y llevar a cabo la experimentación a un nivel de planta piloto, de igual forma hacer lo posible para que el aceite que se obtenga del blanqueo se desodoriza y ver que efectos se presentan en la calidad del aceite de soya desodorizado.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelhamid, B and Mohand-Said, O. 2000. Regeneration of a Spent Bleaching Earth and its Reuse in the Refining of an Edible Oil. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 75(9): 773-776.
- Al-Zahrani, A. A. and Alhamed, Y. A. 1996. Regeneration of Spent Bleaching Clay by Calcinations-Cum-Acid Treatment. *Journal of Indian Institute of Chemical Engineers*. 38(3):71-75.
- Al-Zahrani, A. A. and Daous, M. A. 2000. Recycling of Spent Bleaching Clay and Oil Recovery. *Trans IChemE*. 78(B):224-228.
- Alemdaroğlu T., Akkuş G., Önal M. and Sarikaya Y. (2003). Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. *Turk J. Chem*. 27:675-681.
- ASERCA. 2003. Apoyos y Servicios a la Comercialización Agropecuaria. Dirección Regional Noroeste; <http://www.infoaserca.gob.mx>
- ANIAME. 2003. Asociación Nacional de Industriales Aceites y Mantecas Comestibles, A.C. <http://www.aniname.com>
- AOCS. 1998. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (1998). 5th Ed. AOCS Press. Champaign, Illinois, U.S.A.
- Badui, D. S. 1990. Lípidos. En Química de los Alimentos. 2da. Edición. Editorial Alambra Mexicana. México. pp: 236 – 238.
- Berger, K. 2003. Bleaching Process Topic of SCI meeting. *Inform* 14(5):307-308.

- Bockish, M. 1998. Bleaching. En *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois. pp: 638 – 667.
- Boki K., Kubo M., Wada T. and Tamura T. 1993. Bleaching of Alkali-Refined Vegetable Oils with clay Minerals. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 69(3):232-236.
- Castaing, J. 1998. Uso de las Arcillas en la Alimentación. XIV Curso de especialización "Avances en nutrición y alimentación animal". Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. pp. 141-158.
- De Smet Process and Technology. 2006.
<http://www.desmetgroup.com/desmet04/appsoybean.html>
- Erickson, D. R. 1995. Bleaching/Adsorption Treatment. in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Ed. Erickson D. R. AOCS Press, Champaign, Illinois, U.S.A. pp: 203 – 217.
- FAO., Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación., www.fao.com, <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>
- Farr, W. E. 2002. Desarrollo Actual en Desodorización y Refinación Física del Aceite de Soya. Artículo # 5:39-54. *Producción de Aceite, Pasta y Lecitina de Soya. Asociación Americana de Soya México.*
- Ferrari R.A., E. Schulte, W. Esteves, L. Brühl and K.D. Mukherjee, 1996. Minor Constituents of Vegetable Oils During Industrial Processing. *J. Am. Oil Chem Soc*, 73(5):590-591.

- Foletto, E. L., Volzone, C. and Porto, L. M. 2001a. Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal. *Materials Research*. 4(3):211-215.
- Foletto, E. L., Volzone, C., Morgado, A. F. y Porto, L. M. 2001b. Influência do Tipo de Ácido Usado e da sua Concentração na Ativação de uma Argila Bentonítica. *CERÂMICA*. 47(304):208-211.
- Foletto, E. L., Volzone, C. and Porto, L. M. 2003a. Performance of an Argentinian Acid-Activated Bentonite in the Bleaching of Soybean Oil. *Braz. J. Chem. Eng.* 20(2):139-145.
- Foletto, E. L., Volzone, C. and Porto, L. M. 2003b. Regeneração de uma argila commercial utilizada na clarificação de oleo vegetal. *Cerâmica Industrial*. 8(1):43-45.
- García-Romero. M. 2004. Estructura de los Filosilicatos. Universidad Complutense de Madrid. <http://www.ucm.es/info/crismine/Marisa/Estructura.htm>
- García R. M. y Suárez B. M. 2004. Bentonitas. Universidad Complutense de Madrid. <http://www.ucm.es/info/crismine/Pagina%20web/BENTONIT.htm>.
- González-Tovar, L. A. 2003. Adsorción de Tocoferoles, Pigmentos y Peróxidos en la Operación de Blanqueo del Aceite de Soya. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad de Sonora.
- Howes, P. D., Stemp, P., Shaw, D. B. and Wright, F. B. J. 1992. La Función de la Tierra de Blanqueo en el Procesamiento del Aceite de Soya. *ASA/México*. Cat. No. 58:12-16.

- Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N and Gourlot, J.P. 1998. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science*. 2:162-173.
- Kamal-Eldin .A. and Appelqvist L.A. 1996. The Chemistry and Antioxidant Properties of Tocopherols and Tocotrienols. *Lipids* 31(7):671-701.
- Kheok, S. C. and Lim, E. E. 1982. Mechanism of Palm Oil Bleaching by Montmorillonite Clay Activated at Various Acid Concentrations. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 59(3):129-131.
- Kun-She, L., Chnoong-Kheng, L. and Lee-Yong K. 1998. Decolorization of Crude Palm Oil by Acid-Activated Spent Bleaching Earth. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 72(1): 67-73.
- Lee, C. K., Low, K. S. and Gan, P. Y. 1999. Removal of Some Organic Dyes by Acid-Treated Spent Bleaching Earth. *Environmental Technology*. 20(1): 99-104.
- Lindemann, M. D., Schell, T. C., Kornegay, E. T., Blodgett, D. J. and Doerr, J. A. 1993. Effectiveness of Different Types of Clay for Reducing the Detrimental Effects of Aflatoxin-Contaminated Diets on Performance and Serum Profiles of Weanling Pigs. *Journal of Animal Science*. 71(5): 1226-1231.
- Li-Hwa, W. and Chun-I, L. 2000. Kinetics of Heat Regeneration of Spent Bleaching Clay. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 33(3):522-525.
- Liew K. Y., Lee C.G. and Seng C.E. (2000). Solvent Efficiency for Oil Extraction from Spent Bleaching Clay. *J. Am. Oil. Chem.. Soc.* 77(11):1219-1222.

- Liew K. Y., Ng K. F., Nair N. K. and Noor A. M. (1997). Surface and Pore Structure of Deoiled Acid and Heat-Treated Spent Bleaching Clays. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 74(8):963-968.
- Mag, T.K. 1992. El blanqueo: Teoría y Práctica. *Soya ASA/México*, 58(2-10).
- Medina-Juárez L.A., Gámez-Meza N., Ortega-García J., Noriega-Rodríguez J.A. and Angulo-Guerrero O. 2000. Trans and Fatty Acid Composition and Tocopherols Content in Vegetable Oil Produced in México. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(7):721-724.
- Min, D.B. and Smouse, T. H. 1985. Flavour Chemistry of Fats and Oils. American Oil Chemists Society. USA. pp: 4:79-84
- Ng, K. F., Nair, N. K., Liew, K. Y. and Noor, A. M. 1997. Surface and Pore Structure of Deoiled Acid and Heat Treated Spent Bleaching Clays. *JAOCS*, 74(8):963-970.
- O'Brien, R.D., Farr, W.E. and Wan, P.J. 2000. Bleaching. En *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2nd Edition. AOCS Press, Champaign, Illinois. pp: 158-178.
- Ochoa, B.R y Ortega, R.C. 2003. La Importancia de la Soya en la Estructura Agroindustrial de México. *CLARIDADES Agropecuarias*. Junio (118): 17-27.
- Oğuz, I. And Tümzek, F. 2000. The Measurent of Surface Areas of Some Silicates by Solution Adsorption. *Turk. J. Chem.* 24:9-19.
- Oilseeds: Worls Markets and Trade. United States Departament of Agriculture. Foregein Agriculture Service. Circular Series FOP-2-05. September 2006.

- Önal M., Sarikaya Y., Alemdaroğlu T. and Bozdağan I. 2003. Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a bentonite. *Turk J. Chem.* 27: 683-693.
- Önal M., SARIKAYA, Y and Alemdaroğlu, T. 2002. The Effect and Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite. *Turk J. Chem.* 26: 409-416.
- Ortega-García, J., Medina-Juárez, L. A., Gámez-Meza, N., y Noriega-Rodríguez, J. A. 2005. Optimizaion of Bleaching Conditions for Soybean oil Using Response Surface Methodology. *Food. Sci. Thech. Int.* 11(6): 443-449.
- Perkin-Elmer, 2000. <http://www.perkinelmer.com>
- Pinzón-Bello J. A. (1997). Superficie Específica de una Bentonita Mediante la Adsorción de Azul de Metileno. *Revista Colombiana de Química.* 26(1):01-14.
- Rodríguez, O y Rodríguez, A. 2002. Comparación de la CIC en dos Suelos, Utilizando Acetato de Amonio, Acetato de Sodio y Cloruro de Amonio. *Rev. Fac. Agron.* 19:253-263.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. and Staga, F. 2003. The Role of Bleaching Clays and Synthetic Silica in Palm Oil Physical Refining. *Food Chemistry* 82: 291-296.
- Seng, C. E., Lee, C. G. and Liew, K. Y. 2001. Adsorption of Chromium (VI) and Nickel (II) Ions on Acid and Heat Activated Deoiled Spent Bleaching Clay. *J. Am. Oil. Chem.* 78(8): 831-835.

Shu-Cheng, Hou. Chun-I, Lin and Sheng-Lung, Kuo. 1999. Heat Regeneration of Spent Bleaching Clay. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 30(6): 501-506.

Sud. Chemie. 2005. <http://www.sud-chemie.com/>

Villa, V.M., 2000. *Operaciones Críticas Durante el Blanqueo*. En: Notas del Curso Internacional Sobre Producción de Aceite de Soya de Alta Calidad para Uso en Productos Alimenticios, Asociación Americana de Soya. México D.F. pp. 30-33.

Winfrey, R. A. and Alfred, A. 1993. *Progressive Fish-culturist*. 54(3): 157-162.

Yildiz, N. and Çalimli, A. 2002. Alteration of Three Turkish Bentonites by Treatment With Na_2CO_3 and H_2SO_4 . *Turk. J. Chem.* 26:393-401.

Yúfera, E.P. 1997. Oleaginosas. Grasas Animales y Grasas Plásticas. En *Química de los Alimentos*. 1ra. Edición. Editorial Síntesis. España. pp. 163-226.

Zschau, C. 2000. Bleaching. en *Introduction to Fats and Oils Technology*. Ed. O'Brien, R.D., Farr, W.E. and Wan, P.J. 2nd Edition. AOCS Press, Champaign, Illinois. pp: 158-178.