



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS
MATERIALES**

TESIS DOCTORAL

**CLARIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA
VÍRGENES Y SU EFECTO EN LAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y
SENSORIALES**

**PRESENTADA POR:
ABRAHAM MARIANO GILA BELTRÁN**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. ANTONIO JIMÉNEZ MÁRQUEZ
DR. D. GABRIEL BELTRÁN MAZA
DR. D. SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS**

JAÉN, 27 DE JULIO DE 2017

ISBN 978-84-9159-130-6



CLARIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES Y SU EFECTO EN LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO- QUÍMICAS Y SENSORIALES

Aspirante al Grado de Doctor
Abraham Mariano Gila Beltrán

Directores:

Dr. Antonio Jiménez Márquez
Investigador Titular
IFAPA 'Venta del Llano', Mengíbar (Jaén)
Conserjería de Agricultura, Pesca y
Desarrollo Rural. Junta de Andalucía

Dr. Gabriel Beltrán Maza
Investigador Titular
IFAPA 'Venta del Llano', Mengíbar (Jaén)
Conserjería de Agricultura, Pesca y
Desarrollo Rural. Junta de Andalucía

Dr. Sebastián Sánchez Villasclaras
Catedrático de Universidad
Dpto. Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

Jaén, Julio 2017



**VIRGIN OLIVE OILS CLARIFICATION
AND ITS EFFECTS ON PHYSICO-
CHEMICAL AND SENSORIAL
CHARACTERISTICS**

PhD. Thesis

Abraham M. Gila Beltrán

Jaén, July 2017

Esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca para la formación del personal investigador del subprograma FPI-INIA ‘Técnicas alternativas en el proceso de elaboración del aceite de oliva virgen. Estudio y aplicación de sistemas hidrociclónicos en la etapa de clarificación del aceite para la mejora de su calidad. RTA2009-00002—00-00’, en régimen de cofinanciación entre el IFAPA y el INIA, que está cofinanciada por el Fondo Social Europeo, y la financiación obtenida tanto del proyecto de investigación entre el IFAPA y la empresa Perialisi España SL ‘Estudio de la separación de fases líquidas del aceite mediante centrifugación vertical y sistema de decantación natural’ (CAICEM11-67), como del proyecto ‘PI 26323’ de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía.

La parte experimental de esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada en el **Centro IFAPA ‘Venta del Llano’** de Mengíbar (Jaén).



Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y DESARROLLO RURAL



AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis Doctoral no solo ha supuesto un esfuerzo durante los últimos años, sino que me ha servido para crecer tanto personal como profesionalmente, y que no habría sido posible sin el apoyo de todas aquellas personas que han estado a mi lado durante su desarrollo, a los cuales quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

*En primer lugar agradecer a mis directores **Dr. Antonio Jiménez, Dr. Gabriel Beltrán y Dr. Sebastián Sánchez** la oportunidad de desarrollar este trabajo con ayuda de sus conocimientos e ideas, sin los cuales no hubiese sido posible.*

*A mis padres **Mariano y Josefa**, que gracias a ellos han hecho que, tanto mis hermanos (**Kesía y Jacob**) como yo, hayamos recibido una educación basados en valores y constancia, y en parte este trabajo es fruto de ellos...*

*Al resto de mi familia y como no, a mi mujer **María del Carmen**, que ha sufrido las dificultades durante este tiempo (gracias por aguantarme), y que me ha dado (y me dará) a la personita que a día de hoy más quiero, a mi hijo '**Abraham Jr.**'.*

*A mi gran amigo y hermano **Dr. Aymen Bejaoui**, por su gran compañerismo, ayuda y buenos momentos que hemos pasado desde el primer día que nos conocimos, y lo que quede... es un placer tener gente así a mi lado.*

*A mi compañera **Dra. María Paz Aguilera**, por la implicación en este trabajo desde un inicio y apoyo durante su desarrollo.*

*A **Maite** por su enseñanza en el laboratorio y sus consejos. A **Mari Carmen y Gloria** por su ayuda y amabilidad. A **Justo y Juan** por el apoyo durante la realización de algunos de los trabajos en la almazara. A **Miguel y Alfonso** por la ayuda prestada cuando se les ha necesitado.*

*Al Director del Centro IFAPA 'Venta del Llano', **Dr. Francisco Manuel Sánchez**, y como no, por las vivencias en todo este tiempo, al resto de **IFAPEROS** y del personal...*

Elena G., Araceli, Yosra, Angélica, Maika, Estrella, Abir, Housseem, Adil, Ayman, Onejda, Elena E., Gema, Paco, José Antonio, D. Juan Cano, Gines, Lola, Juan Carlos C. ('Aupa Atleti'), Toñi F., Conchí, Manuela, Juan Carlos Cr., Jesús, Rafa, Teresa, Paquí, Alfonso M., Micaela, Toñi, Mari Carmen, Rogelio, José, Antonio, Sebastián, Eugenio...

*Espero no olvidar a nadie, en cualquier caso **GRACIAS A TODOS.***

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. ACEITES DE OLIVA	11
2.2. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES	25
2.3. CLARIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES	35
2.4. DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (DFC)	51
2.5. REFERENCIAS	59
3. OBJETIVOS	77
4. RESULTADOS	81
4.1. CORRELACIÓN DE LA COMPOSICIÓN EN ÁCIDOS GRASOS DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN CON PROPIEDADES FÍSICAS Y TÉRMICAS (PUBLICACIÓN 1)	85
4.2. MODELADO DEL COMPORTAMIENTO DE LA DECANTACIÓN EN COLUMNA DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN PROCEDENTE DE DECANTER (PUBLICACIÓN 2)	109
4.3. DECANTACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN PROCEDENTE DE DECÁNTER EN CONDICIONES ESTÁTICAS (PUBLICACIÓN 3)	129
4.4. COMO LOS SISTEMAS DE CLARIFICACIÓN PUEDEN AFECTAR A LA CALIDAD Y LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN A ESCALA INDUSTRIAL (PUBLICACIÓN 4)	147
4.5. ESTUDIO DE LA CLARIFICACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN MEDIANTE DECANTACIÓN EN CONDICIONES DINÁMICAS (PUBLICACIÓN 5)	165
5. DISCUSIÓN GENERAL	185
5.1. REFERENCIAS	197
6. CONCLUSIONES	201
7. NOMENCLATURA	209
8. ANEXOS	213

GENERAL CONTENTS

	Pag.
1. SUMMARY	1
2. INTRODUCTION	9
2.1. OLIVE OILS	11
2.2. VIRGIN OLIVE OILS ELABORATION PROCESS	25
2.3. VIRGIN OLIVE OILS CLARIFICATION	35
2.4. COMPUTATIONAL FLUID DYNAMIC (CFD)	51
2.5. REFERENCES	59
3. AIMS	77
4. RESULTS	81
4.1. CORRELATION OF FATTY ACID COMPOSITION OF VIRGIN OLIVE OIL WITH THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES (PUBLICATION 1)	85
4.2. MODELIZATION OF SETTLING BEHAVIOR IN COLUMN OF THE VIRGIN OLIVE OIL FROM HORIZONTAL SCREW SOLID BOWL (PUBLICATION 2)	109
4.3. SETTLING OF VIRGIN OLIVE OIL FROM HORIZONTAL SCREW SOLID BOWL IN STATIC CONDITIONS (PUBLICATION 3)	129
4.4. HOW CLARIFICATION SYSTEMS CAN AFFECT VIRGIN OLIVE OIL COMPOSITION AND QUALITY AT INDUSTRIAL SCALE (PUBLICATION 4)	147
4.5. STUDY OF VIRGIN OLIVE OIL CLARIFICATION BY SETTLING UNDER DYNAMIC CONDITIONS (PUBLICATION 5)	165
5. GENERAL DISCUSSION	185
5.1. REFERENCES	197
6. CONCLUSIONS	201
7. NOMENCLATURE	209
8. ANNEXES	213

1. RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la etapa de clarificación del proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes considerando dos tecnologías: decantación natural y centrifugación vertical. Para ello, se han analizado las variables que pueden influir en esta separación como son las propiedades físicas y térmicas del aceite, el tamaño y distribución de las partículas sólidas, y como se ven afectados por la temperatura. Asimismo, se ha modelizado la decantación del aceite en columna mediante 'Dinámica de Fluidos Computacional' (DFC). A escala industrial, se ha comparado la decantación natural, estática y dinámica, con la centrifugación vertical con un bajo consumo de agua para evaluar su capacidad de clarificación y su efecto sobre las características de los aceites.

Las propiedades térmicas, temperatura de cristalización (P_c) y rango de transición (R), están relacionadas con el contenido en ácido oleico y linoleico de los aceites de oliva vírgenes.

Se ha determinado el efecto de la temperatura sobre la viscosidad y la densidad de los aceites estudiados, observándose que se facilita el proceso de clarificación con el aumento de la temperatura. Además, se detectó que la viscosidad dinámica tiende a aumentar con el incremento del porcentaje de ácido oleico.

La DFC permitió establecer un modelo de simulación del proceso de decantación del aceite de oliva en columna de decantación y obtener información adicional de este sistema de separación, aplicable al estudio y mejora de los actuales dispositivos de clarificación, o diseño de nuevos equipos.

A escala industrial, la centrifugación vertical con mínima adición de agua fue el sistema de clarificación más eficiente, ya que permitió obtener aceites clarificados con un menor contenido de impurezas de forma inmediata. La decantación natural, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, además de ser un sistema más lento, presentó una baja eficiencia de clarificación, ya que gran parte de las impurezas sedimentadas no pueden ser eliminadas mediante los sistemas de purgado.

En relación con la calidad de los aceites de oliva, no se detectó influencia de los sistemas de clarificación estudiados. Los compuestos fenólicos mostraron un descenso

1. Resumen _____

cuando los aceites fueron clarificados mediante decantación natural, tanto en estático como en dinámico, mientras que, la centrífuga vertical mantuvo el contenido de estos compuestos.

Sensorialmente, la centrifugación vertical con mínima adición de agua generó aceites con mejores características organolépticas. En cambio, los aceites de decantación natural en sus dos variantes, mostraron defectos debido principalmente a la fermentación anaerobia de las impurezas orgánicas que permanecieron presentes en el interior de los depósitos.

1. ABSTRACT

In this work has been studied the clarification step of the virgin olive oils elaboration process by two technologies, natural settling and vertical centrifugation. For this purpose, it has been analyzed the variables that can influence in this separation as the thermal and physical properties, solid particles size and distribution, and the temperature influence. Likewise, the oil settling in column has been modeled by 'Computational Fluid Dynamics' (CFD). At industrial scale, natural settling both in static and dynamic conditions has been compared with the vertical centrifugation with minimal water addition to evaluate their clarification efficiency and their effect on oil characteristics.

The thermal properties, as crystallization temperature (P_c) and the transition range (R), are related with the oleic and linoleic acid contents of the virgin olive oils.

The temperature effect on oils density and viscosity has been determined, observing that a temperature increase helps the settling process. Besides, oil viscosity tends to increase with the percent of oleic acid.

The CFD allowed to establish a simulation model of the virgin olive oil settling process, obtaining extra information of this separation process, that it can be used for the study and improving of the current clarification systems, or for designing new devices.

At industrial scale, the vertical centrifugation with minima water addition was the most efficient system, since allowed to obtain clarified oils with lower impurities content instantaneously. Natural setting, both static and dynamic, was slower and presented low clarification efficiency, since most of the settled impurities could not be removed by the purging systems.

Virgin olive oil quality parameters did not change because of the clarification systems studied. Phenolic compounds showed great reduction when oil was clarified by natural settling, both in static and dynamic conditions, while vertical centrifugation with minimal water addition maintained the content of this compounds.

The sensory analysis of the clarified oils by vertical centrifugation with minimal water addition showed better organoleptic characteristics. However, defects were detected

1. Abstract _____

when the oils were clarified by natural settling for both conditions, due to the anaerobic fermentation of those organic impurities that remained into the tank.

2. INTRODUCCIÓN

	Pág.
2.1. ACEITES DE OLIVA	11
2.1.1. El olivo y su fruto	12
2.1.2. Definición, calidad y categorías de los aceites de oliva vírgenes	12
2.1.3. Composición de los aceites de oliva	15
2.1.3.1. Componentes mayoritarios	15
2.1.3.2. Componentes menores	17
2.2. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VIRGENES	25
2.2.1. Preparación de las pastas de aceitunas	25
2.2.1.1. Molienda del fruto	25
2.2.1.2. Batido de las pastas	27
2.2.2. Proceso de extracción	28
2.2.2.1. Separación de las fases sólidas y líquidas	28
2.2.2.2. Separación de fases líquidas	30
2.2.3. Almacenamiento	30
2.2.4. Filtración	32
2.3. CLARIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES.....	35
2.3.1. Importancia de la etapa de clarificación en la calidad de los aceites de oliva vírgenes.....	35
2.3.2. Decantación natural o por gravedad	36
2.3.3. Decantación por centrifugación	44
2.4. DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (DFC)	51
2.4.1. Estudios de fluidos mediante DFC.....	51
2.4.2. DFC en el proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes. Aplicación en la etapa de clarificación	55
2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA	59

2.1 ACEITES DE OLIVA

La producción de aceite de oliva es una importante actividad económica llevada a cabo en más de 20 países, principalmente en la zona del Mediterráneo, lo que representa casi el 98% de la producción mundial total (COI, 2015a).

Parte de la producción se encuentra en países fuera de esta zona que tienen regiones de clima mediterráneo, como Argentina, Uruguay, Chile y Australia, los cuales están aumentando muy rápidamente su producción, aunque aún son producciones pequeñas en comparación con las cifras globales.

La producción media mundial de aceite de oliva virgen entre los años 2010 y 2015 fue de 2.898.000 t, lo que supone un incremento del 5,3% con respecto a la producción media entre los años 2005 y 2009 (COI, 2015a), y se espera que la tendencia siga aumentando, ya que nuevas plantaciones de olivar han sido plantadas durante la última década.

Dentro de la región mediterránea, la Unión Europea es el principal productor de aceite de oliva virgen, lo que representa más del 70% de la producción mundial total. España, Italia, Grecia y Portugal son, en orden decreciente, los cuatro principales productores. Fuera de la Unión Europea, los mayores productores son Túnez, Turquía, Marruecos y Siria (COI, 2015a).

España es el mayor productor mundial de aceite de oliva con una superficie de cultivo de 2,4 MM de hectáreas y con una producción media por campaña, entre los años 2010 y 2015, del 41,8% del aceite de oliva mundial (COI, 2015a).

En España, existen alrededor de 1740 almazaras distribuidas en 13 comunidades autónomas. El porcentaje más alto (45%) de almazaras de aceite de oliva se encuentra en Andalucía, y concretamente un 18,5% en la provincia de Jaén. Esta Comunidad Autónoma y provincia producen el 77% y 32%, respectivamente, del aceite de oliva de España, de ahí la gran importancia económica que tiene el sector del olivar en estas regiones, siendo la principal actividad en las zonas rurales.

2.1.1 El olivo y su fruto

El olivo (*Olea europaea* L.) pertenece a la familia botánica Olaceae, que comprende unos 29 géneros y 600 especies de plantas, mayormente árboles y arbustos, distribuidas en zonas meridionales y templadas del mundo, de las cuales algunas de ellas tienen interés económico por sus maderas, aceites o esencias, siendo el olivo el único con fruto comestible (Rapoport, 2008).

Este fruto, la aceituna, es una drupa de forma elipsoidal o globosa, que se encuentra constituida principalmente por tres tejidos (Figura 1.1): el epicarpio o piel (1-3%), el mesocarpio o pulpa (70-80%) y el endocarpio o hueso (10-27%) que comprende a su vez, la almendra o núcleo, que encierra en sí a la semilla (Beltrán et al., 2008).

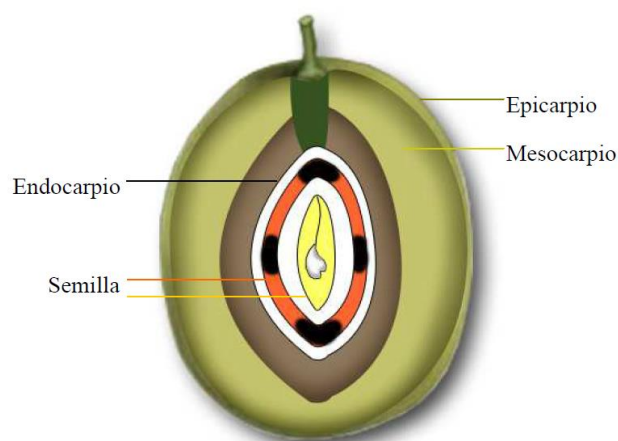


Figura 1.1. Sección transversal del fruto de aceituna.

La composición de la aceituna en el momento de la recolección es muy variable, y depende principalmente de la variedad, estado de madurez del fruto, nivel de carga del árbol, etc. (Beltrán et al., 2008). De acuerdo con Kiritsakis (1998), la composición de las aceitunas, por término medio, es: agua de vegetación (50%), aceite (22%), azúcares (19,1%), celulosa (5,8%), proteínas (1,6%) y cenizas (1,5%).

2.1.2 Definición, calidad y categorías de los aceites de oliva vírgenes

El Consejo Oleícola Internacional (2015b) define el aceite de oliva como: “el aceite procedente únicamente del fruto del olivo (*Olea europaea* L.), con exclusión de los

aceites obtenidos por disolventes o por procedimientos de reesterificación y de toda mezcla con aceites de otra naturaleza.”.

El concepto de calidad aplicado al aceite de oliva es definido por Burón y García Teresa (1979) como “el conjunto de propiedades o atributos que él posee y que determina el grado de aceptación del consumidor respecto a un determinado uso.

Sin embargo, existen distintas concepciones de calidad en el aceite de oliva, estableciendo, en consecuencia, que la calidad no es única, por lo que se pueden establecer diferentes tipos de calidades en función del fin a que se destina. Uceda et al.(2008) proponen para el aceite de oliva al menos cuatro tipos de calidad:

- Reglamentada, es la que fija la categoría comercial del aceite en función de las características fisicoquímicas, sensoriales y de composición, dividiéndose en criterios de calidad y pureza. Inicialmente, la calidad reglamentada fue en el Reglamento (CE) nº2568/91, y sus posteriores modificaciones, siendo la última la del 26 de Septiembre de 2016, Reglamento (UE) 2016/2095 (CEE, 2016).
- Nutricional, está íntimamente relacionada con la composición intrínseca del aceite de oliva virgen, tanto de la fracción mayoritaria como en la minoritaria. En la fracción mayoritaria se destacan ácidos grasos y en especial el ácido oleico. En cuanto a la fracción minoritaria, los compuestos con propiedades bioactivas, los más destacados son: compuestos fenólicos, y tocoferoles gracias sus funciones antioxidantes. En este sentido la influencia de la variedad en la composición de los aceites es decisiva, marcando grandes diferencias entre los diferentes aceites varietales.
- Culinaria, basada en la caracterización sensorial de los aceites, es decir en su descriptiva organoléptica, sobre todo para la utilización en crudo o en salsas, está también íntimamente ligada a la variedad.
- Comercial, puede estar definida, entre otros parámetros, por la estabilidad al enranciamiento de los aceites. Es decir la duración del aceite en la

distribución. Este parámetro está fuertemente influido por la composición de los aceites.

De acuerdo con el Consejo Oleícola Internacional (2015b), “los aceites de oliva vírgenes los aceites son los obtenidos del fruto del olivo únicamente por procedimientos mecánicos o por otros medios físicos en condiciones, especialmente térmicas, que no produzcan la alteración del aceite, que no haya tenido más tratamiento que el lavado, la decantación, la centrifugación y el filtrado”. Según esta definición, todos los aceites obtenidos en una almazara tendrán la consideración de aceites vírgenes, aunque estos aceites según sus características físico-químicas y organolépticas pueden clasificarse en las siguientes categorías (CEE, 2016):

- Aceite de oliva virgen extra: aceite de oliva virgen cuya acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 0,8 g por 100 g y cuyas demás características corresponden a las fijadas para esta categoría en la presente Norma.
- Aceite de oliva virgen: su acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 2 g por 100 g y cuyas demás características corresponden a las fijadas para esta categoría en la presente Norma.
- Aceite de oliva virgen lampante: su acidez libre expresada en ácido oleico es superior a 3,3 g por 100 g y cuyas características organolépticas y demás características corresponden a las fijadas para esta categoría en la presente Norma.

De estas tres categorías, las dos primeras son aptas para el consumo humano directo y pueden ser envasados directamente, sin embargo el aceite de oliva lampante es necesario someterlo a su proceso refinación.

El reglamento del Consejo Oleícola Internacional (2015b), además de las categorías anteriores, incluye una cuarta denominada aceite de oliva virgen corriente. Se trata de una categoría intermedia entre el aceite virgen y virgen lampante, cuya acidez

libre expresada en ácido oleico es inferior a 3,3 g por 100 g y además posee una mediana de los defectos superior a 3,5 e inferior a 6.

2.1.3 Composición de los aceites de oliva

Desde el punto de vista químico, el aceite de oliva se puede dividir en dos fracciones: una mayoritaria, que representa entre el 98 y el 99,5% del peso total del aceite, y una fracción minoritaria, que supone entre el 0,5 y 2% del peso total (Boskou et al., 2006; Aparicio y Hardwood, 2013).

2.1.3.1 Componentes mayoritarios

Entre los constituyentes de la fracción mayoritaria están los triglicéridos, que son el componente principal del aceite de oliva, y también se encuentran presentes en menor proporción: diglicéridos (1,3%), monoglicéridos (0,2%) y algunos ácidos grasos libres (Boskou et al., 2006).

Ácidos grasos libres

Los ácidos grasos son compuestos orgánicos formados por una larga cadena hidrocarbonada y un grupo terminal carboxilo (-COOH). En el aceite de oliva son compuestos mayoritariamente con número par de átomos de carbono, comprendido entre 12 y 24. Se diferencian entre sí en la longitud de la cadena y en las posiciones de los dobles enlaces que puedan tener. La cantidad de dobles enlaces varía de 0 a 3. Los ácidos grasos en estado libre se encuentran en muy bajas cantidades, ya que en su mayoría se encuentran formando parte de la estructura de otros lípidos. En la Tabla 1.1 se recogen los ácidos grasos presentes en el aceite de oliva, así como los límites porcentuales establecidos para su clasificación como aceite de oliva por el Codex Alimentarius (Codex, 2015) y por la Comisión Europea (CEE, 2016).

La composición en ácidos grasos del aceite de oliva depende de factores como la latitud, las condiciones climáticas, la variedad y el estado de madurez del fruto (Fedeli, 1996; Beltrán et al., 2004; Boskou et al., 2006; Uceda et al., 2008).

El ácido graso mayoritario en el aceite de oliva es el ácido oleico (monoinsaturado), lo que le confiere desde el punto de vista nutricional, efectos beneficiosos sobre la salud, frente al consumo de otras grasas con elevado contenido en ácidos grasos poliinsaturados (Zampealas y Kafatos, 2004; Medeiros y Hampton, 2007; Yaqoob, 2013). Además, los ácidos grasos monoinsaturados son mucho más estables a los procesos oxidativos (Aparicio et al., 1999; Di Giovacchino, 2013).

Tabla 1.1 Composición en ácidos grasos del aceite de oliva.

Ácidos grasos	Nomenclatura	Límites CEE	Límites Codex
Mirístico	C 14:0	≤0,05	0,0-0,05
Palmítico	C 16:0	7,5-20,0	7,5-20,0
Palmitoleico	C 16:1	0,3,3,5	0,3-3,5
Margárico	C 17:0	≤0,3	0,0-0,3
Margaroleico	C 17:1	≤0,3	0,0-0,3
Estearico	C 18:0	0,5-5,0	0,5-5,0
Oleico	C 18:1	55,0-83,0	55,0-83,0
Linoleico	C 18:2	3,5-21,0	3,5-21,0
Linolénico	C 18:3	≤1,0	0,0-1,5
Aráquico	C 20:0	≤0,6	0,0-0,6
Eicosanoico	C 20:1	≤0,4	0,0-0,4
Behénico	C 22:0	≤0,2	0,0-0,2
Lignocérico	C 24:0	≤0,2	0,0-0,2

Fuente: CEE (2016) y FAO Codex Alimentarius (2015).

Triglicéridos

La mayor parte de los ácidos grasos contenidos en el aceite de oliva se encuentran formando parte de los triglicéridos. Estos compuestos son ésteres del propanotriol (glicerina) con tres moléculas de ácido graso y son los componentes principales de las grasas de reserva en animales y plantas.

En el aceite de oliva, según su composición, se podrían encontrar más de 70 triglicéridos. Sin embargo, el número de triglicéridos que realmente se encuentran en el aceite de oliva es mucho menor, ya que algunos no aparecen nunca y otros lo hacen en cantidades despreciables. Entre los triglicéridos más importantes en los aceites de oliva vírgenes cabe destacar la trioleína (OOO), Tabla 1.2 (Boskou et al. 2006, Graciani et al., 2006).

Mono- y di- glicéridos

Los ácidos grasos también pueden estar presentes en los aceites de oliva en forma de glicéridos parciales, mono- y di-glicéridos. La presencia de estos glicéridos parciales es debida a, una incompleta biosíntesis de los triglicéridos, en forma de 1,2-diglicéridos o a la hidrólisis de triglicéridos, formando 1,3-diglicéridos. Las concentraciones de di-glicéridos varían entre 1,0 y 2,8 %, mientras que los monoglicéridos se encuentran presentes en cantidades mucho menores, menos del 0,25 % (Boskou et al., 2006).

Tabla 1.2. Composición de triglicéridos en el aceite de oliva (Boskou et al., 2006).

Triglicéridos	%
OOO	40-59
POO	12-20
OOL	12,5-20
POL	5,5-7
EOO	3-7

*P: ác palmítico; O: ác. oleico; E: ác. esteárico; L: ác. linoleico

2.1.3.2 Componentes menores

La fracción minoritaria representa el 0,5-2% del peso total y está formada por una serie de compuestos que tienen una fuerte incidencia en la estabilidad, sabor, aroma y características nutricionales del aceite de oliva (Aparicio y Harwood, 2013). Estos componentes menores se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo relacionado químicamente con los ácidos grasos, que son esterés de esteróles, fosfolípidos, ceras y ésteres metílicos y etílicos. El segundo grupo incluye a los compuestos no relacionados con los ácidos grasos: hidrocarburos, alcoholes alifáticos, esteróles libres, tocoferoles, clorofilas, carotenoides y compuestos fenólicos (Boskou, 1996).

Fosfolípidos

Son compuestos que presentan en su estructura un ácido graso y un grupo fosfato en forma de mono o di-éster. Los principales fosfolípidos del aceite de oliva son: fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidil-linositol y fosfatidilserina (Alter y Gutfinger, 1982). En aceites de oliva vírgenes recién elaborados su concentración

total varía entre 20 y 156 mg/kg (Boskou et al., 2006). El patrón de ácidos grasos es similar al de los triglicéridos, siendo el ácido oleico el ácido graso predominante en estos fosfolípidos (Alter y Gutfinger, 1982).

Ceras

Las ceras son compuestos que proceden de la esterificación de alcoholes grasos con ácidos grasos libres. Las principales ceras que se encuentran en el aceite de oliva son los ésteres C36, C38, C40, C42, C44 y C46 (Boskou et al., 2006; Graciani et al., 2006; CE, 2016).

El análisis de ceras es de interés ya que su contenido varía según las categorías del aceite de oliva, y la información sobre su presencia puede ser usada como parámetro de calidad y pureza. En concreto, sirve para detectar mezclas con aceites de orujo, donde el contenido en ceras es bastante más elevado que en los aceites vírgenes, que pueden tener como máximo 150 mg/kg en la suma de C42+C44+C46 (CEE, 2016). Las ceras se encuentran en la piel de los frutos, por eso, son más abundantes en los aceites de orujo, ya que se obtienen de los restos de piel y pulpa por extracción con disolventes (Aparicio et al., 2013).

Hidrocarburos

Los hidrocarburos que están presentes en cantidades considerables en los aceites de oliva son el escualeno y β -caroteno, aunque también se han encontrado hidrocarburos aromáticos policíclicos, que pueden proceder de una contaminación externa, como: naftaleno, fenantreno, pireno, fluorantreno, benzopireno... (Boskou et al., 2006; Günç y Sánchez, 2013).

El escualeno ($C_{30}H_{50}$) es un triterpeno lineal del isopreno, que es un precursor bioquímico de la biosíntesis de los esteroides. Aunque se descubrió en el hígado de los escualos, donde es muy abundante, también existe en todos los aceites y grasas vegetales, especialmente en los aceites de oliva vírgenes, donde puede llegar a constituir el 40% del peso total de la fracción insaponificable (Cert et al., 2000).

El β -caroteno, es un terpenoide de cuarenta átomos de carbono, que se encuentra en concentraciones que varían entre 0,5 a 4 mg/kg, con actividad antioxidante y considerado precursor de la vitamina A, retinol (León-Camacho et al., 2013).

Tocoferoles

Los tocoferoles son derivados isoprenoides que difieren entre sí por el número y la posición de algunos grupos metilo. Estos compuestos son los responsables de la actividad de la vitamina E, teniendo una presencia importante en los aceites de oliva, entre 50 y 400 mg/kg (Boskou et al., 2006; Uceda et al., 2008).

Se han identificado varios tocoferoles aislados, que han sido designados como α , β , γ , y δ -tocoferoles. El principal homólogo de las formas de vitamina E presente en el aceite de oliva es la forma α -tocoferol, aproximadamente el 95% de los tocoferoles totales; el otro 5% lo representa las formas β y γ , mientras que δ está presente en proporciones muy bajas, aunque la composición y contenido depende de la variedad y de la época de recolección (Psomiadou et al., 2000; Beltrán et al., 2010).

Los tocoferoles protegen las grasas de la auto-oxidación (Burton y Ingold, 1986; Kiritsakis y Osman, 1995; Baldioli et al., 1996), considerándose actualmente como importantes antioxidantes que aportan sustancias beneficiosas al organismo (Bramley et al., 2000; Schneider, 2005). La vitamina E también mejora la función inmunitaria y puede intervenir en la reparación de las membranas celulares dañadas (Ghanbari et al., 2012).

Pigmentos

Las distintas tonalidades, desde verde (oscuro a claro) al dorado o amarillento, que pueden observarse en los aceites de oliva vírgenes dependen del contenido en clorofilas y carotenoides (Mínguez-Mosquera et al., 1991). Estos pigmentos se encuentran inicialmente en el fruto y se transfieren al aceite durante el proceso de molienda y batido de las pastas de aceitunas. Los niveles de estos pigmentos se ven afectados principalmente por factores genéticos y por el grado de maduración del fruto, éste último supone un importante descenso en la concentración de los mismos, pudiendo llegar a desaparecer en los aceites de oliva vírgenes obtenidos a

partir de frutos muy maduros (Mínguez-Mosquera et al., 1990; Ranalli, 1992; Gandul-Rojas y Mínguez-Mosquera, 1996; Uceda et al., 2008).

Las clorofilas son las responsables del color verde de los aceites de oliva y pueden subdividirse en clorofilas a y b, que al degradarse se convierten en feofitinas a y b, respectivamente. El contenido de estos compuestos, puede variar entre 10-20 mg/kg, siendo la feofitina 'a' la predominante (70-80 % del total). En aceites extraídos de frutos con estado de madurez avanzado (aceitunas negras), la feofitina 'a' es prácticamente el único pigmento de esta clase que se encontrará presente (Rahmani y Saari, 1991).

Los carotenos son los pigmentos responsables del color amarillento presente en los aceites de oliva. Los principales carotenoides presentes en los aceites de oliva son: luteína, β -caroteno, violaxantina y neoxantina. El contenido en carotenoides en los aceites de oliva varía entre 1-20 mg/kg. El β -caroteno se encuentra en concentraciones que varían entre 0,5 y 4 mg/kg, siendo uno de los carotenoides más importantes, debido a su función contra la foto-oxidación (Bradley y Min, 1992).

Compuestos fenólicos

Son componentes de carácter polar, que pasan al aceite en pequeñas cantidades en el proceso de extracción como consecuencia del equilibrio físico-químico entre dos fases inmiscibles: agua y aceite (Cortesi y Fedeli, 1983; Boskou, 1996; Uceda et al., 2008; Fregapane y Salvador, 2013).

El contenido total en compuestos fenólicos en los aceites de oliva vírgenes oscila entre 50 y 500 mg/kg de ácido cafeico (Gutiérrez et al., 1977), aunque se han descrito aceites con un contenido superior a los 1000 mg/kg (Uceda, 2004; Aguilera 2006; Tsimidou, 2013).

El contenido de estos compuestos hidrófilos dependen de la variedad y maduración del fruto, las técnicas de cultivo (especialmente el riego) y los sistema de extracción, principalmente las condiciones de batido (tiempo y temperatura) y la cantidad de

agua inyectada en el sistema de extracción (Jiménez et al., 1995; Ranalli et al., 2001; Artajo et al., 2006; Uceda et al., 2008).

La mayoría de los compuestos fenólicos presentes en los aceites de oliva vírgenes pertenecen a las familias de los ácidos fenólicos, alcoholes fenólicos, flavonoides, secoiridoides y lignanos (Carrasco-Pancorbo et al., 2005; Bendini et al., 2007; Servili et al., 2009).

Los principales alcoholes fenólicos identificados en el aceite de oliva son el hidroxitirosol y tirosol.

Entre los ácidos fenólicos que se han identificado en los aceites de oliva cabe destacar los ácidos benzoicos (p-hidroxibenzoico, protocatéquico, gálico, vanílico y siringico y ácido benzoico) y ácidos cinámicos (cafeico, ferúlico, sinápico, p-cumárico, o-cumárico y ácido cinámico).

Como flavonoides en el aceite de oliva se han encontrado flavonas (apeginina y luteolina) y flavanol (taxifolín), Bendini et al. (2007).

Entre los secoiridoides de los aceites de oliva destacan la oleuropeina, la forma dialdehídica de la oleuropeina aglicona, la forma dialdhídica de ligostrósido aglicona, ligstrósido aglicona, oleuropeina aglinona y las formas dialdehídica del ácido elenólico unida al hidroxitirosol o al tirosol.

Los principales lignanos identificados en el aceite de oliva son acetoxipinoresinol, pinoresinol e hidroxipinoresinol.

Los compuestos fenólicos del aceite de oliva virgen constituyen un grupo de compuestos, metabolitos secundarios de las plantas, que presentan importantes propiedades para la salud y que también son responsables de los atributos sensoriales como el amargor, picante y la astringencia (Gutiérrez et al., 1992; Beltrán et al., 2000; Carrasco-Pancorbo et al., 2004), aunque algunos estudios sugieren que el atributo picante está relacionado, casi exclusivamente con un tipo de fenol secoirideo, denominado oleocanthal (Andrews et al., 2003).

Además, estos compuestos polares se caracterizan por su elevado poder antioxidante y son considerados compuestos bioactivos, lo que los hace también responsables, entre otros, de la estabilidad oxidativa y del valor nutricional del producto (Gutiérrez et al. 1977; Morelló et al., 2005; Tripoli et al., 2005; Uceda et al. 2008). En este sentido, se ha demostrado que los fenoles tienen efectos beneficiosos sobre el sistema digestivo, la piel, los huesos, la circulación sanguínea y procesos de envejecimiento en general (Mataix, 2002; Carrasco-Pancorbo et al., 2004; Quiles et al., 2006), enfermedades cardiovasculares (Visioli et al., 2005; Covas et al., 2006; Rubio-Senent et al., 2015), y diferentes tipos de cáncer (Warleta et al., 2011; Fuccelli et al., 2014).

Compuestos volátiles

Los compuestos volátiles son los responsables de los aromas que caracterizan a los aceites de oliva vírgenes. Se han identificado más de 100 compuestos diferentes entre los que se encuentran: hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, terpenos oxigenados, derivados tiofénicos, derivados del furano y ésteres (Olías et al., 1980; Guth y Grosh, 1991; Kalua et al., 2007; Morales et al., 2013).

El contenido en compuestos volátiles en los aceites de oliva vírgenes es variable y se ve afectado principalmente por la variedad, medio agrológico, condiciones de cultivo, maduración del fruto, método de elaboración del aceite y conservación del mismo (Di Giovacchino et al., 2001; Gómez-Rico et al., 2006; Kalua et al., 2006; Luna et al., 2006; Gómez-Rico et al., 2009; Sánchez-Ortiz et al., 2015).

Los volátiles presentes en los aceites de oliva vírgenes se pueden clasificar en dos grandes grupos: los que están presentes en el tejido intacto de la aceituna, denominados naturales u originales, y otro grupo formado por productos secundarios que no aparecen, o solo a nivel de trazas, dentro de las células intactas. Estos volátiles secundarios se forman rápidamente durante la ruptura de la estructura celular (principalmente en la molienda y durante el proceso de batido de las pastas) como resultado de reacciones enzimáticas en presencia de oxígeno. (Angerosa et al., 1998; Lerker et al., 1999; Morales y Tsimidou, 2003; Sanchez-Ortiz et al., 2012).

Los principales precursores en la formación de compuestos volátiles son los ácidos grasos poliinsaturados, linoleico y α -linolénico, y los aminoácidos esenciales: isoleucina, leucina y valina (Morales y Tsimidou, 2003; Aguilera, 2006). Además, la mayor parte de los aromas responsables del frutado de aceituna y sus matices verdes son los que derivan de la acción de la lipoxigenasa (LOX) sobre los ácidos linoleico y linolénico (Morales et al., 1999; Padilla et al., 2009; Sánchez-Ortiz et al., 2013).

2.2 PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES

Teniendo en cuenta la definición de los aceites de oliva vírgenes según Consejo Oleícola Internacional (COI, 2105b), la elaboración de este se podría definir como el conjunto ordenado de operaciones unitarias que se utilizan para conseguir la separación del aceite del resto de componentes de la aceituna.

Actualmente, la extracción de los aceites de oliva vírgenes se lleva a cabo mediante sistemas continuos de centrifugación usando decánter de dos o tres salidas. Después de las operaciones preliminares llevadas a cabo en el patio de la almazara (recepción, limpieza, lavado y almacenamiento del fruto), el proceso de estos sistemas continuos, se puede dividir en 4 etapas (Figura 1.2): preparación de las pastas, separación sólido-líquido, clarificación del aceite (separación líquido-líquido) y almacenamiento (Hermoso et al., 1991; Hermoso et al., 1998; Alba, 2008; Di Giovacchino, 2013).

2.2.1 Preparación de las pastas de aceitunas

Una vez acondicionado el fruto en el patio, se pasa a la primera fase del proceso de extracción de los aceites de oliva vírgenes, que es la preparación de las pastas. Esta etapa se realiza mediante dos operaciones fundamentales, molienda de las aceitunas y batido de las pastas obtenidas, siendo el objetivo liberar y formar una fase oleosa continua que facilite su extracción (Alba, 2008).

2.2.1.1 Molienda del fruto

El objetivo de la molienda de la aceituna es romper la estructura de los tejidos vegetales que la forman. El aceite presente en las aceitunas se aloja en las células del mesocarpio, encerrado en su mayor parte en las vacuolas, y disperso, en menor medida, en el tejido coloidal del citoplasma, por lo que una condición indispensable para extraer el aceite es liberarlo de los tejidos mediante la molienda (Hermoso et al., 1998; Di Giovacchino et al., 2002a; Alba, 2008).

Existen diferentes tipos de molinos, pero hoy en día el molino de martillos metálico es sin duda el más usado en las almazaras. Estos molinos metálicos tienen a su favor la continuidad de molturación, su alta capacidad de operación y su menor coste y

volumen. Además, permiten la regulación de variables como el grado de molienda, con el uso de cribas de diferentes tamaños, y la velocidad de giro de los martillos, determinado así tanto el rendimiento del proceso como las características del aceite obtenido (Di Giovacchino et al., 2002a; Caponio et al., 2003; Amirante et al., 2010a). Aunque los molinos de martillos también pueden presentar algunos inconvenientes tales como: calentamiento de las pastas, posibilidades de generar emulsiones que son difíciles de romper o aporte al aceite de trazas metálicas debido al desgaste de las partes activas del molino que giran a gran velocidad (Caponio y Catalano, 2001; Di Giovacchino, 2013).

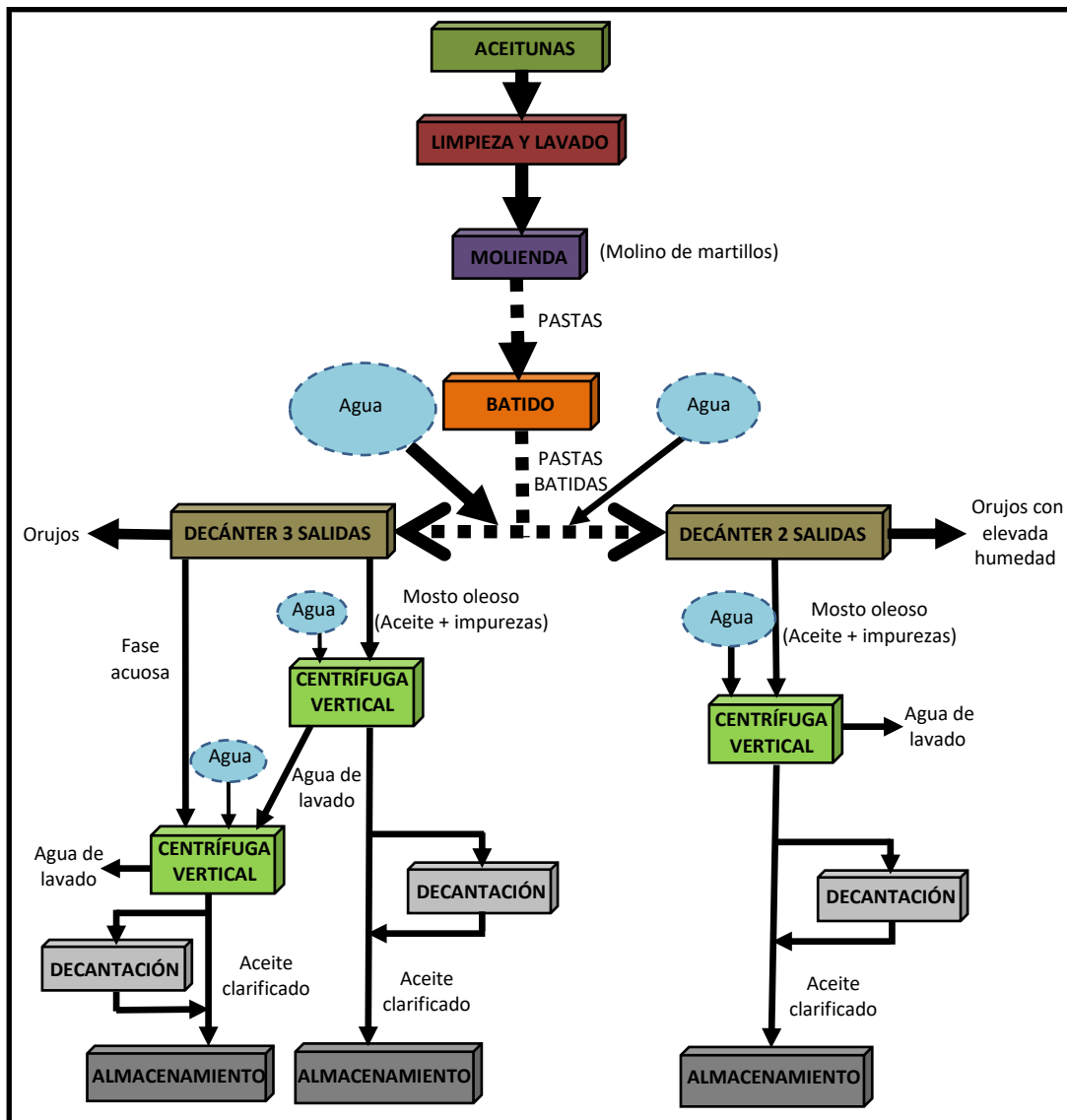


Figura 1.2. Etapas del proceso de elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistemas continuos de centrifugación de 2 y 3 salidas.

La composición fenólica y aromática del aceite se ve muy influenciada por la molienda, ya que la formación de estos compuestos derivados de la ruta de la lipoxigenasa empieza en el momento de la rotura de los tejidos celulares y el contacto de las enzimas intervinientes con el oxígeno (Di Giovacchino et al., 2002a; Amirante et al., 2010a; Sánchez-Ortiz et al., 2012; Fregapane y Salvador, 2013).

2.2.1.2 Batido de las pastas

El objetivo del batido es agrupar las pequeñas gotas de aceite que están dispersas en las pastas de aceitunas procedentes de la molienda, y formar una fase oleosa continua, que facilite la separación del aceite en la siguiente etapa del proceso. En esta operación es necesario calentar la masa para disminuir la viscosidad del aceite y facilitar el fenómeno de coalescencia, reuniendo y aumentando las gotas de aceite liberado durante el tiempo de batido (Hermoso et al., 1991; Alba et al., 2008).

Durante la operación del batido, al igual que en la molienda, se producen transferencias de compuestos entre las fases de las pastas. Dos efectos principales se dan en esta operación: la distribución de ciertos componentes entre agua y aceite de acuerdo con sus coeficientes de reparto, y la actividad catalítica de las enzimas liberadas en la molienda (Clodoveo, 2012).

El batido de las pastas se lleva a cabo en termobatidoras, que son tanques cilíndricos o semicilíndricos con una camisa de calefacción, situada normalmente en la pared exterior de tanque, por la que se hace circular agua caliente. En el interior de los tanques existen uno o varios ejes con palas, que giran con una velocidad fija comprendida entre 15-20 rpm y que según su posición se pueden clasificar como de eje horizontal o vertical (Hermoso et al., 1991; Alba, 2008).

Tanto el tiempo como la temperatura de batido tienen influencia sobre el rendimiento del aceite extraído y sobre la calidad del mismo (Angerosa et al., 2001; Aguilera, 2006; Uceda et al. 2008; Clodoveo, 2012).

En el batido de las pastas se pueden usar algunos coadyuvantes tecnológicos en proporciones muy pequeñas que ayudan en el proceso de separación de forma

física y sin afectar en la calidad de los aceites obtenidos (Aguilera et al., 2010). Normalmente, los coadyuvantes son usados en las denominadas 'pastas difíciles', que son aquellas en la que la fase oleosa presenta una microemulsión con el agua de vegetación o bien esta se encuentra retenida en los microgeles formados por la estructura reticular de las pastas de aceituna (Martínez-Moreno et al., 1957; Sadkaoui et al., 2016). Los únicos coadyuvantes tecnológicos autorizados eran el agua y el talco (CE/1513/2001), pero de acuerdo con el Real Decreto 640/2015 del 10 de julio (BOE, 2015), ha sido incorporada también la arcilla caolinítica como coadyuvante en el proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes.

2.2.2 Proceso de extracción

Las pastas obtenidas después del batido están formadas por una fase sólida, que contienen restos de piel, pulpa y hueso de aceituna, y dos fases líquidas inmiscibles, constituidas por aceite y agua de vegetación. Para llevar a cabo la separación del aceite del resto de fases, inicialmente se lleva a cabo una separación sólido-líquido. Tras la separación sólido-líquido, se obtiene un mosto oleoso que necesita ser clarificado mediante una separación líquido-líquido antes de ser enviado a bodega. (Hermoso et al., 1998; Alba, 2008; Di Giovacchino, 2013)

2.2.2.1 Separación de las fases sólidas y líquidas

En la actualidad, en los sistemas de extracción continuos implantados en las almazaras, la separación de las fases sólidas y líquidas se realiza mediante sistemas de centrifugación horizontal (Amirante et al., 2010b).

Los componentes de las pastas de aceitunas tienen diferentes densidades (Hermoso et al., 1998; Alba, 2008). Por ello, al someterlo a la fuerza centrífuga se dispondrán formando 3 anillos (Figura 1.3):

- Los sólidos, más densos, tales como la piel, la pulpa o el hueso de la aceituna, ocupan la parte exterior.
- El agua de vegetación, con densidad intermedia, se sitúa a continuación.
- El aceite, con densidad más baja, se situará más próximo al eje.

La operación de separación se produce en un decantador centrífugo horizontal. Este separador consta de un tambor troncocónico cilíndrico que gira en un rango de 3.000 a 4.000 rpm, sometiendo las pastas a centrifugación, y en cuyo interior se aloja un sinfín. Ambos giran a gran velocidad, pero el sinfín lo hace a un número de vueltas diferente, generalmente, a menor que el del tambor, pero en el mismo sentido. En función del número de salidas para las fases separadas se pueden diferenciar sistemas de 2 o 3 salidas (Hermoso et al., 1998; Amirante et al., 2010b; Caponio et al., 2014).

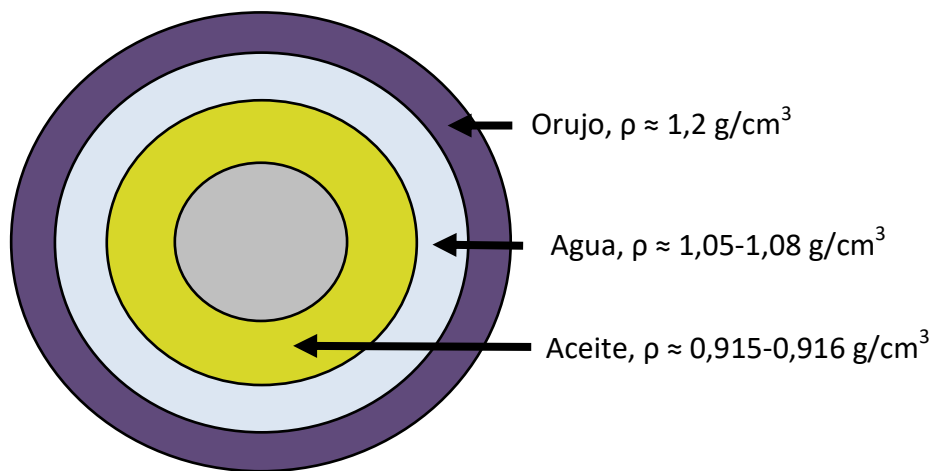


Figura 1.3. Anillos de separación de las fases de las pastas de aceitunas en el decánter.

Los sistemas de dos salidas, hoy en día, son los que están implantados en la mayoría de las almazaras (Figura 1.4) en España.

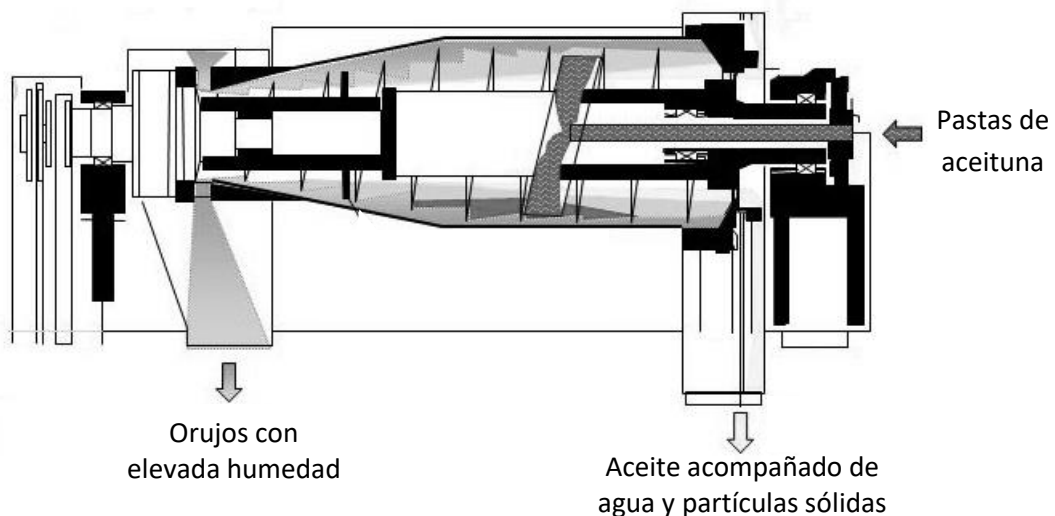


Figura 1.4. Diagrama de funcionamiento del decánter de dos salidas

En este decánter, después de someter a las pastas a la fuerza centrífuga, por un lado salen orujos con elevada humedad y por la otra salida se obtiene aceite acompañado de agua y partículas sólidas. Estos sistemas de dos salidas, al necesitar menor cantidad de agua para su funcionamiento, generan menos efluentes líquidos y producen aceites con mayor contenido en compuestos fenólicos, con mayor estabilidad oxidativa e intensidad amargo y picante (Ranalli y Angerosa, 1996; Di Giovacchino et al., 2001).

2.2.2.2 Separación de fases líquidas

Los aceites extraídos suelen estar acompañados en mayor o menor grado por una cantidad de agua de vegetación e impurezas sólidas. Es por ello que previamente a su envío a bodega, es necesario que se realice la separación del aceite, denominada etapa de clarificación. En este proceso de clarificación se lleva a cabo la separación de la mayor parte de las partículas sólidas y agua que puedan estar presentes en el aceite (Alba, 2008; Di Giovacchino, 2013).

La etapa de clarificación del aceite de oliva al tratarse del tema central del Trabajo de Investigación, va a ser tratada de manera independiente y detallada más adelante, en el apartado 1.3.

2.2.3 Almacenamiento

La bodega es el lugar de la almazara donde los aceites van a permanecer almacenados hasta su comercialización. Durante el almacenamiento, la calidad de los aceites de oliva vírgenes (acidez, índice de peróxidos y la absorbancia al ultravioleta) se deteriora debido principalmente a reacciones de hidrólisis y oxidación (Tsimidou et al., 2005; Di Giovacchino., 2013). Estas reacciones de degradación pueden acelerarse cuando las condiciones de conservación no son las adecuadas, alterando la composición de los aceites y reduciendo su vida útil hasta su consumo (Ranalli, 1989; Gómez-Alonso et al., 2007).

Los aceites clarificados pasan a la bodega con una cantidad variable de humedad e impurezas (aproximadamente un 0,5%), que con el transcurso del tiempo decantan y se acumulan en el fondo de los depósitos. Estos sedimentos son una fuente rica

en azúcares, que también contiene microorganismos con enzimas (en general lipasas), que bajo ciertas condiciones de temperatura y presencia de agua, provocan fermentaciones, que en contacto con los aceites, le transmiten defectos no deseados (atrojado o borras) típicos de estos procesos, estropeando así la calidad final del aceite, por lo que es necesario retirarlos periódicamente mediante purgas (Ranalli, 1989; Hermoso et al., 1998; Di Giovacchino, 2013).

Los principales factores que influyen en la calidad de los aceites durante almacenamiento son (Di Giovacchino, 2013):

Composición de los ácidos grasos. Los ácidos poliinsaturados se oxidan más rápidamente que los monoinsaturados (Aparicio et al., 1999).

Contenido en antioxidantes. Estos compuestos protegen al aceite de los procesos de oxidación, aportando una mayor estabilidad oxidativa (Hrncirik y Fritsche, 2005).

Materiales de los depósitos. Estos no deben transferir sustancias extrañas a los aceites, como puede suceder cuando están hechos de plástico o metales reactivos, siendo el acero inoxidable el material recomendado.

Exposición a la luz. Durante el almacenamiento la luz produce principalmente un aumento de los parámetros de oxidación, provocando la reducción de la estabilidad del aceite, y además acelera la degradación de componentes como pigmentos, compuestos fenólicos, y tocoferoles (Caponio et al., 2005).

Temperatura. Es también un factor de riesgo para la estabilidad de los aceites de oliva vírgenes durante el almacenamiento. Es recomendable que se lleve a cabo a temperaturas que varíen entre 13 y 18 °C. A temperatura superior a 20-22 °C, puede inducir la auto-oxidación de los ácidos grasos de los aceites. Por otro lado, una temperatura inferior a 7-8 °C, hace que los aceites solidifiquen, dificultando así operaciones tales como, la filtración o el envasado (Stefanoudaki et al., 2010).

Contacto con el oxígeno: La presencia de oxígeno durante el almacenamiento puede oxidar el aceite a causa de la actividad de las enzimas lipoxidasas, o bien por una reacción en cadena debido a los radicales libres. La oxidación enzimática sólo es posible en presencia de agua, por lo tanto, es necesario evitar este riesgo

eliminando el agua por filtración. Aunque también se puede reducir el contenido de oxígeno en los depósitos para reducir la velocidad de oxidación del aceite. Se recomienda almacenar los aceites en depósitos completamente llenos y bien cerrados, de esta manera el riesgo de oxidación es menor. Otra forma de almacenar los aceites es mediante el uso de sistemas de inertización, donde el aire (oxígeno) del espacio de cabeza de los depósitos es sustituido por un gas inerte, como puede ser el nitrógeno (Di Giovacchino et al., 2002b).

Para un correcto almacenamiento una bodega debe reunir las siguientes características (Hermoso et al., 1998; Alba, 2008; Di Giovacchino, 2013):

- Debe de ser independiente de la zona de elaboración.
- Las paredes y techos deben estar contruidos con materiales sólidos inertes, aislantes de la temperatura, con superficies lisas y que no adsorban olores.
- La solería debe ser de material inerte, continuo, no adsorbente y antideslizante.
- Debe disponer de un sistema de climatización para que mantenga una temperatura uniforme, en el rango de 13-18 °C, que favorezca la decantación de los aceites, pero que retarde los procesos de oxidación e hidrolisis.
- Las instalaciones debe tener poca luminosidad, comodidad de acceso, fácil limpieza y no ser almacén de material auxiliar u otros materiales.
- El sistema de válvulas y todas las conducciones deben de ser de acero inoxidable AISI 316, que además puede facilitar su manipulación y limpieza.
- La forma del fondo de los depósitos debe de favorecer la operación de eliminación de impurezas decantadas mediante el purgado.

2.2.4 Filtración

Hasta hace una década, la filtración es una operación básica que usualmente se llevaba a cabo previamente al envasado del aceite. Actualmente, muchos de los aceites vírgenes de alta calidad son filtrados antes de ser almacenados. El filtrado se realiza por el paso del aceite a través de un soporte inerte, tales como tejidos (lonas

de material textil o pasta de celulosas) o materiales porosos (tierras filtrantes o diatomeas) donde quedan retenidas las impurezas que se desean eliminar (Sawalha et al., 2009; Lozano-Sánchez et al., 2011; Masella et al., 2011). La filtración de los aceites puede tener efecto sobre la estabilidad (Frega et al., 1999; Brenes et al., 2001; Tsimidou et al., 2005; Lozano-Sánchez et al., 2012), los compuestos fenólicos (Gómez-Caravaca et al., 2007; Lozano-Sánchez et al., 2011; Sacchi et al., 2015), los compuestos volátiles (Angerosa et al., 2004; Sacchi et al., 2015), el perfil sensorial (Angerosa et al., 2004; Bottino et al., 2008; Bendini et al., 2009), y los pigmentos (Giuliani et al., 2011).

2.3 CLARIFICACIÓN DE LOS ACEITES DE OLIVA VÍRGENES

2.3.1 Importancia de la etapa de clarificación en la calidad de los aceites

Los aceites de oliva vírgenes obtenidos a la salida del decánter no salen completamente limpios, sino que llevan en suspensión impurezas orgánicas sólidas y agua de vegetación que no han podido separarse (Hermoso et al., 1991; Hermoso et al., 1998; Di Giovacchino et al., 2002a; Alba, 2008). La composición y las características de estos mostos oleosos, van a variar en función de las características del fruto y de los ajustes realizados en la línea de procesado. Para el caso de los sistemas continuos de dos salidas, el contenido descrito es de un 97-99% de aceite y 1-3% de agua e impurezas orgánicas sólidas (Di Giovacchino et al., 2002a; Uceda et al. 2006). Hermoso et al. (1998), describieron un contenido en humedad de 1,85% y un contenido en impurezas de 0,45%, para una media de 72 muestras de aceites procedentes de decánter de 2 salidas.

El contenido en agua en los aceites, puede proceder del propio agua de vegetación de los frutos; o del agua que ha podido ser añadida en diferentes puntos del proceso de elaboración, bien en la limpieza del fruto o como coadyuvante para facilitar la extracción del aceite (Hermoso et al. 1991; Hermoso et al., 1998; Alba, 2008).

Por otra parte, las impurezas orgánicas sólidas, aún presentes tras extraer el aceite de la pasta, son por lo general fragmentos de aceituna que contienen proteínas, azúcares, fosfolípidos y componentes fenólicos (Koidis y Boskou, 2006; Papadimitriou et al., 2013), y que también contienen microorganismos, tales como bacterias, levaduras y mohos (Ciafardini y Zullo, 2002; Koidis et al., 2008; Papadimitriou et al., 2013). Estos microorganismos tienen enzimas que, en presencia de agua y determinadas condiciones de temperatura, contribuyen a la transformación y el deterioro de los componentes del aceite.

Las principales reacciones de degradación que pueden provocar estas enzimas son:

- Hidrólisis de los triglicéridos provocada por lipasas (Ciafardini et al., 2006).

- Oxidación de ácidos grasos a través de la enzima peroxidasa (Migliorini et al., 2012).
- Degradación de los compuestos fenólicos mediante β -glucosidasa, esterasa y polifenol oxidasa (Cecchi et al., 2015).

Para intentar garantizar la continuidad de la calidad de los aceites de oliva vírgenes durante el almacenamiento, estos restos de humedad e impurezas orgánicas deben de ser eliminados mediante la clarificación. De hecho, una clarificación deficiente puede dar lugar a la aparición de fermentaciones indeseadas en los depósitos y en consecuencia, al deterioro de la calidad y las características sensoriales de los aceites almacenados (Ranalli, 1989; Boskou et al., 2006; Di Giovacchino, 2013; Papadimitriou et al., 2013).

Para eliminar estos restos de humedad e impurezas de los aceites, se puede emplear dos sistemas de clarificación: decantación natural o por gravedad (pozuelos y decantadores) y por centrifugación (Hermoso et al., 1991; Alba, 2008; Di Giovacchino et al., 2002a; Uceda et al., 2006).

2.3.2 Decantación natural o por gravedad

La decantación es la operación que permite la separación de un sólido presente en un fluido o de dos fluidos inmiscibles por medio, tan solo, de la acción de la fuerza de la gravedad (Ordóñez et al., 1998). En el caso del aceite de oliva la separación se basa en la diferencia de densidad del aceite ($0,915 \text{ g/cm}^3$), fase acuosa ($\cong 1,05 \text{ g/cm}^3$) y los sólidos finos ($\cong 1,2 \text{ g/cm}^3$); basta dejar la mezcla en reposo durante cierto tiempo, para que el aceite, que es más ligero, sobrenade, y el líquido acuoso y los restos de sólidos, que son más densos, decanten y se vayan al fondo (Hermoso et al., 1991; Alba, 2008).

La decantación por gravedad está basada en la teoría de sedimentación descrita por la ley de Stokes, que establece los aspectos básicos del movimiento de un sólido en un líquido, o dos líquidos inmiscibles, cuando existe un gradiente de densidad (Calleja et al., 1999; Rodríguez et al., 2002).

Una partícula sumergida en un fluido estará sometida a tres fuerzas (Figura 1.5): fuerza de flotación o ascendente (F_F), que es igual al peso del volumen del líquido desplazado por la partícula (Principio de Arquímedes), fuerza gravitacional o descendente (F_G) y fuerza de fricción o rozamiento (F_R).

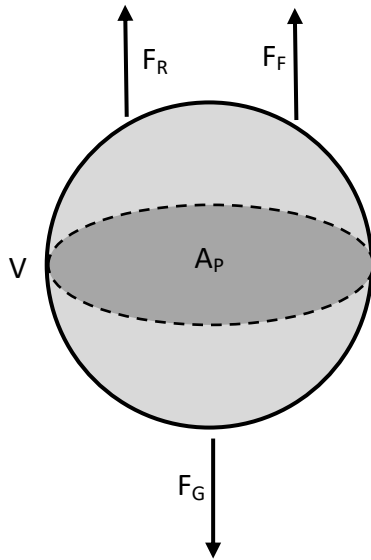


Figura 1.5

$$F_F = m \cdot g = \rho \cdot V \cdot g \quad (1.1)$$

$$F_G = m_s \cdot g = \rho_s \cdot V \cdot g \quad (1.2)$$

dónde,

m_s = masa del sólido

g = aceleración de la gravedad

ρ = densidad del líquido

ρ_s = densidad del sólido

V = volumen de la partícula

De la acción de ambas fuerzas resulta la fuerza de impulsión (F_I), que será igual a la diferencia de estos dos valores,

$$F_I = g \cdot V \cdot (\rho_s - \rho) \quad (1.3)$$

Arrastrada por esta fuerza (F_I), la partícula desciende (o asciende) con velocidad creciente, pero a medida que baja (o sube), la fricción que el líquido genera en ella crea una fuerza de rozamiento (F_R) definida por la ecuación de Newton (1.4) (Vian, 1969):

$$F_R = f(\text{Re}) \cdot A_p \cdot \rho \cdot v_s^2 \quad (1.4)$$

dónde,

F_R = fuerza de rozamiento

A_p = área de la sección de la partícula normal a la dirección de caída

v_s = velocidad de sedimentación

Re = número de Reynolds

Después de un corto periodo, el valor de la fuerza de fricción (F_R) iguala a la de impulsión (F_I), momento en que la aceleración pasa a ser nula y la partícula adquiere una velocidad constante, conocida como velocidad de asentamiento o sedimentación. En ese momento se cumple que (1.3) y (1.4) son iguales; por lo tanto:

$$g \cdot V \cdot (\rho_s - \rho) = f(Re) \cdot A_p \cdot \rho \cdot v_s^2 \quad (1.5)$$

Despejando el valor de v_s se obtiene,

$$v_s = \sqrt{\frac{g}{f(Re)} \cdot \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho} \cdot \frac{V}{A_p}} \quad (1.6)$$

Si se considera que se trata de una partícula esférica,

$$A_p = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{y} \quad V = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \quad (1.7)$$

Siendo d el diámetro de la partícula

$$\frac{V}{A} = \frac{\pi/6 \cdot d^3}{\pi/4 \cdot d^2} = \frac{2}{3} \cdot d \quad (1.8)$$

Sustituyendo (1.8) en (1.6) quedaría:

$$v_s = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \frac{g}{f(Re)} \cdot \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho} \cdot d} \quad (1.9)$$

Para poder operar con esta ecuación se necesita conocer los valores de $f(Re)$.

Si consideramos un flujo laminar (caída con pequeños valores del Reynolds), el valor de la función del Reynolds viene dado por la ecuación (1.10), de acuerdo con lo expresado por Vian (1969).

$$f(Re) = \frac{12}{Re} = \frac{12 \cdot \mu}{(v_s \cdot \rho \cdot d)} \quad (1.10)$$

siendo,

μ = viscosidad absoluta del fluido.

al reemplazar en la ecuación (1.9), se origina la ecuación de Stokes (1.11), considerando la relación entre viscosidad cinemática (ν) y absoluta ($\nu = \mu/\rho$):

$$v_S = \frac{g}{18} \cdot \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho} \cdot \frac{d^2}{\nu} \quad \text{o} \quad v_S = \frac{g \cdot (\rho_s - \rho) \cdot d^2}{18 \cdot \mu} \quad (1.11)$$

La decantación natural o por gravedad puede llevarse a cabo en discontinuo (decantación estática) o en continuo (decantación dinámica):

- Decantación estática, se lleva a cabo en equipos individuales donde la mezcla a separar es introducida, y tras un tiempo en reposo, se obtiene la separación de las diferentes fases por diferencia de densidad y solo por efecto de la gravedad.
- Decantación dinámica, se lleva a cabo en varios equipos dispuestos en serie, donde la entrada de uno es la salida del anterior, de manera que el flujo de la mezcla a separar y la salida de la fase clarificada se realiza en flujo continuo. Además del efecto de la gravedad, en este proceso, interviene la fuerza generada por el flujo del fluido.

Los sistemas de decantación por gravedad empleados en la elaboración de aceites de oliva vírgenes son los pozuelos de decantación, que actualmente han derivado en los depósitos de decantación:

- Pozuelos, eran usados en los antiguos sistemas de prensa (actualmente en desuso). Son vasos excavados en el suelo a un nivel inferior al de las prensas con forma de prisma rectangular y que están comunicados entre sí de forma encadenada. Los primeros pozuelos estaban contruidos en hormigón y azulejo refractario. Posteriormente, debido al precio elevado de construcción y la poca higiene que presentaban estos tipos de pozuelos, se empezaron a construir en poliéster de fibra y acero inoxidable (Hermoso et al., 1991). Una batería de pozuelos está compuesta por dos series de depósitos, una de clarificación del aceite y otra de agotamiento de la fase acuosa (Figura 1.6), que normalmente funcionan en continuo (Hermoso et al., 1991; Arambarri et al., 1992).

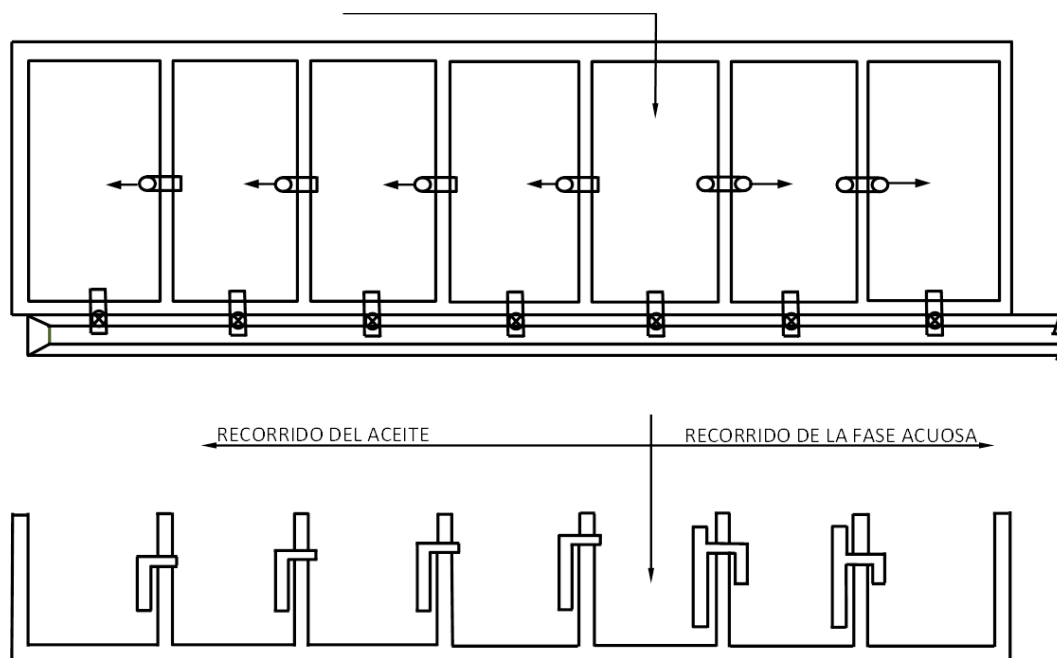


Figura 1.6. Decantación dinámica. Línea de pozuelos.

Las dos series tienen un origen común, un pozuelo denominado *vaso separador o contra* (Figura 1.7), que recibe el mosto oleoso de prensa después de pasar por el tamiz, y donde se hace una primera separación del aceite del agua y de las partículas. Después de una primera decantación, por la parte superior del 'contra' sale el aceite por rebose, y va a parar a otro pozuelo denominado vaso lavador (Figura 1.7). Este segundo pozuelo está preparado para la posibilidad de dar una ducha con agua templada, que cae de forma suave y pulverizada, arrastrando las partículas sólidas presentes en el aceite que escapan a la decantación.

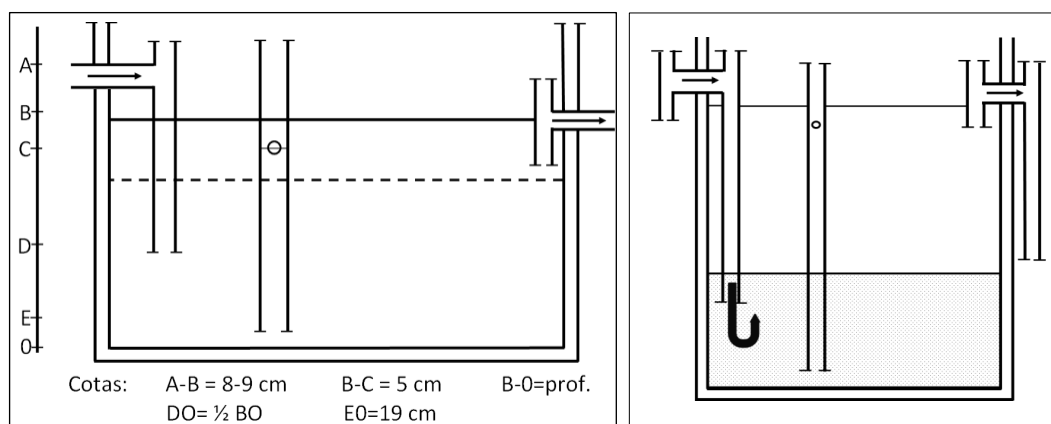


Figura 1.7. Vaso separador o 'contra' (izquierda) y vaso lavador (derecha). Dimensiones en el vaso separador (Civantos, 2008).

El aceite prosigue su recorrido pasando a otros pozuelos donde se repite el mismo proceso de clarificación. Las tomas de aceite de un pozuelo a otro irán descendiendo, originando así la corriente del aceite e impidiendo el retroceso de aceites limpios. El último pozuelo del recorrido es conocido como *vaso de reposo*, que normalmente es de mayor tamaño al resto, con el fin de lograr que el aceite se clarifique bien y esté dispuesto para ser almacenado en bodega.

Por otra parte, la fracción rica en agua, sale del 'contra' por medio de un sifón, agotándose en la batería de pozuelos de la fase acuosa. Durante la separación, el aceite que sobrenada en las alpechineras, denominado 'castra', se retira periódicamente. El recorrido de la fase acuosa continúa en las 'alpechineras', otra zona que debe estar separada de los pozuelos de decantación ya que podría transmitir olores indeseables al aceite clarificado.

El número de pozuelos, vendrá determinado por la producción diaria de aceite, normalmente se disponía de una capacidad de decantación suficientemente para 48 a 72 h de producción de aceite.

- Depósitos de decantación o aclaradores. Consisten en depósitos cilíndricos de fondo cónico (Figura 1.8), normalmente, construidos en acero inoxidable, con un ángulo de cono pronunciado (entre 45 y 60°), y capacidades entre 0,4 y 10 m³. Estos depósitos de decantación van provistos de un sistema de purga en la parte inferior del cono, que consiste en una válvula de bola de apertura manual, o en algunos casos automático, mediante sistemas neumáticos.



Figura 1.8. Batería de decantadores con fondo cónico en el Centro IFAPA, Mengíbar (Jaén).

Estos depósitos pueden trabajar de forma individual, decantación estática, o en serie, decantación dinámica (Humanes y Humanes, 2011).

- Estático, el aceite es introducido por una tubería al nivel inferior del tanque, que tras un tiempo de reposo (24 a 48 h), se separa en las diferentes fases por acción de la fuerza de la gravedad. Durante el tiempo de decantación, sucesivas purgas son realizadas por la parte inferior del tanque, con el objetivo de eliminar los sedimentos precipitados. Una vez transcurrido el tiempo de decantación, el aceite clarificado es trasegado a un depósito donde permanecerá almacenado.
- Dinámico, la separación se lleva en una batería de depósitos decantadores conectados entre sí por la parte superior (Figura 1.9). El aceite es introducido, al igual que en la decantación estática, a través de una tubería en el nivel medio bajo del depósito. Cuando el depósito se llena, la salida del aceite se realiza por la parte superior mediante rebose. El aceite prosigue su recorrido pasando a otros depósitos donde se repite el mismo proceso de clarificación. Al igual que en la decantación estática las purgas son realizadas durante el operación con el fin de eliminar la mayor parte de los sedimentos de la parte inferior del cono del depósito. Finalmente, el aceite procedente del último depósito de decantación es enviado a la bodega.

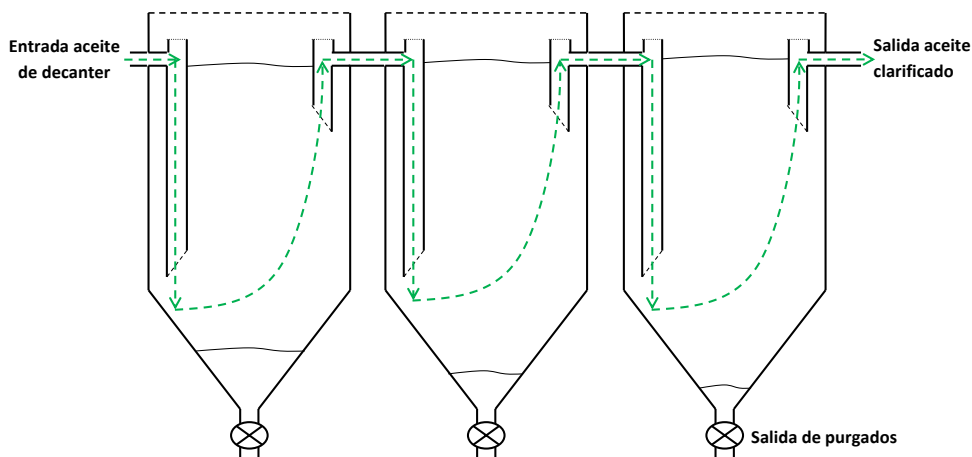


Figura 1.9. Batería de decantación dinámica.

Los principales factores que afectan, según la ley de Stokes (Ec. 1.11), a la separación por gravedad en estos sistemas de decantación son (Ordóñez et al., 1998):

- Tamaño de partícula. La velocidad de decantación aumenta con el diámetro de partícula.
- Diferencia de densidades entre fases. La separación sólo tendrá lugar si las distintas fases difieren en cuanto a su densidad, siendo mayor la velocidad de decantación cuanto más elevada es la diferencia entre ambas fases.
- Viscosidad de la fase líquida. La velocidad de decantación es menor cuanto mayor sea la viscosidad absoluta del medio donde se mueva la partícula. En general, la viscosidad del aceite se ve fuertemente influenciada por la temperatura, donde un incremento de esta se transforma en un descenso de la viscosidad (Bonnet et al., 2011).

Además hay que tener en cuenta que:

- La geometría y las dimensiones de los depósitos de decantación. Estas características influyen directamente en la separación, de forma que la decantación será más rápida, cuanto menor es el espacio a recorrer (altura de decantación).
- En la decantación dinámica, las partículas se mueven en dos direcciones, hacia abajo debido a la acción de la gravedad, y hacia la dirección de la corriente generada por la entrada y salida de líquido del depósito. Por lo que un flujo de alimentación elevado, significa menos tiempo de sedimentación para las partículas sólidas, y por tanto la eficiencia de clarificación será menor (Svarovsky, 2000; Zeki, 2009).
- Por las características del producto a separar, puede surgir otra fuerza, presente en mayor o menor medida, que mantiene asociadas las fases líquidas, como es el grado de emulsión, que existe entre la fase oleosa y el agua residual (Koidis et al., 2008; Giovacchino et al., 2013).

- Además, por las características de los sólidos a separar, fragmentos de materia orgánica, se pueden producir floculación, por el cual las partículas durante la sedimentación se unen para formar partículas más grandes o aglomerados. Este aumento de tamaño de los flóculos, conlleva un aumento de la velocidad de sedimentación (Aguilar et al., 2002).
- Aunque se llevan a cabo purgas para eliminar los sedimentos, gran parte de estos restos no llegan a ser eliminados y, por su composición y en ciertas condiciones pueden llevar a cabo un detrimento de la calidad de los aceites. En decantación discontinua, como la separación se hace por lotes independientes permite distinguir y clasificar diferentes tipos de aceites; esta limpieza se puede llevar a cabo cada vez que se vacíen los depósitos de decantación. En el caso de la decantación continua, la limpieza de los depósitos se puede llevar a cabo cada jornada de trabajo, cada vez que se haga una parada de larga duración de la línea de extracción, o bien cuando sea necesario por posibles cambios en la variedad o calidad del aceite. Después de vaciar totalmente los depósitos, esta limpieza consiste en la aplicación de abundante agua, normalmente a presión, y en caso necesario, también de productos desengrasantes alimentarios.

2.3.3 Decantación por centrifugación.

La separación por centrifugación es una adaptación tecnológica del principio de la gravitación universal, establecido por Newton, que consigue aumentar la velocidad de sedimentación aumentando el valor de g , con ayuda de la fuerza centrífuga (Figura 1.10)

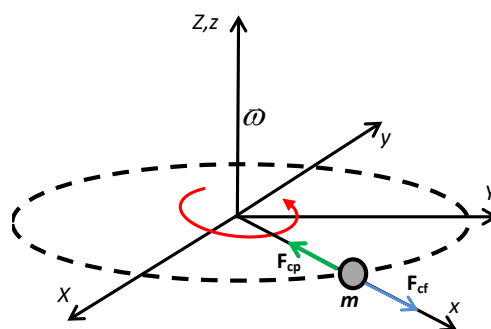


Figura 1.10. Fuerzas en un campo centrífugo.

Partiendo de la ley de Stokes (1.11), la velocidad centrífuga (v_c) se obtiene sustituyendo la aceleración de gravedad (g) por la aceleración centrífuga (w^2r), obteniendo,

$$v_c = \frac{w^2 \cdot r (\rho_s - \rho) d^2}{18 \cdot \mu} \quad (1.15)$$

siendo,

v_c = velocidad centrífuga

w = velocidad angular

r = radio de la trayectoria

Al introducir una disolución con sólidos o una mezcla de dos líquidos inmiscibles, en una centrífuga la fracción más ligera se situará cerca del eje de rotación, mientras que la más pesada se dirigirá a la periferia de la cámara por la acción de la fuerza centrífuga (Calleja et al., 1999; Rodríguez et al., 2002).

El separador centrífugo empleado para la clarificación de los aceites de olivas vírgenes, caracterizados por un bajo gradiente de densidad entre fases, es la centrífuga vertical de platos o discos (Figura 1.11). Al inicio, eran centrífugas con descargas de sólidos manuales, que posteriormente pasaron a descargas automáticas y con auto-limpieza (Hermosos et al., 1991; Di Giovacchino et al., 2002a; Alba, 2008; Uceda et al., 2006).

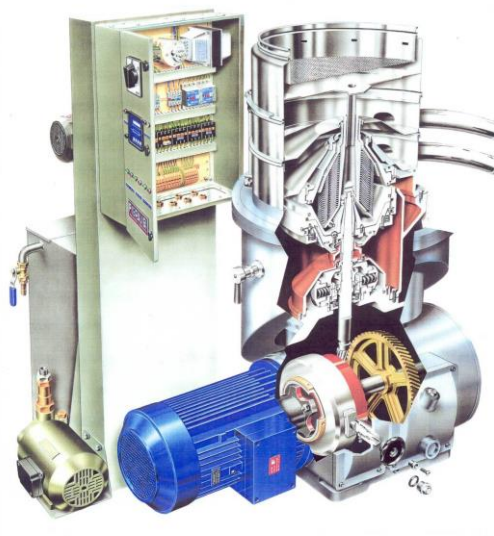


Figura 1.11. Corte transversal de una centrífuga vertical.

Estos equipos trabajan a velocidades comprendidas entre las 5.500-7.200 rpm y poseen una gran eficacia y precisión. Están formados por un tambor exterior de dos piezas, que dentro lleva un eje vertical con platos cónicos alojados en su interior, entre los cuales se produce la separación. En el caso de aceite de oliva, la centrífuga lo clarifica, separándolo de los sólidos y del agua que no haya podido eliminar anteriormente el decánter horizontal. Estos equipos se caracterizan por trabajar en continuo y realizar la clarificación en tiempos muy cortos. El proceso que sigue el mosto oleoso en una centrífuga vertical de discos durante la separación de sus fases (Figura 1.12) se describe a continuación (Hermosos et al., 1991; Di Giovacchino et al., 2002a; Uceda et al., 2006):

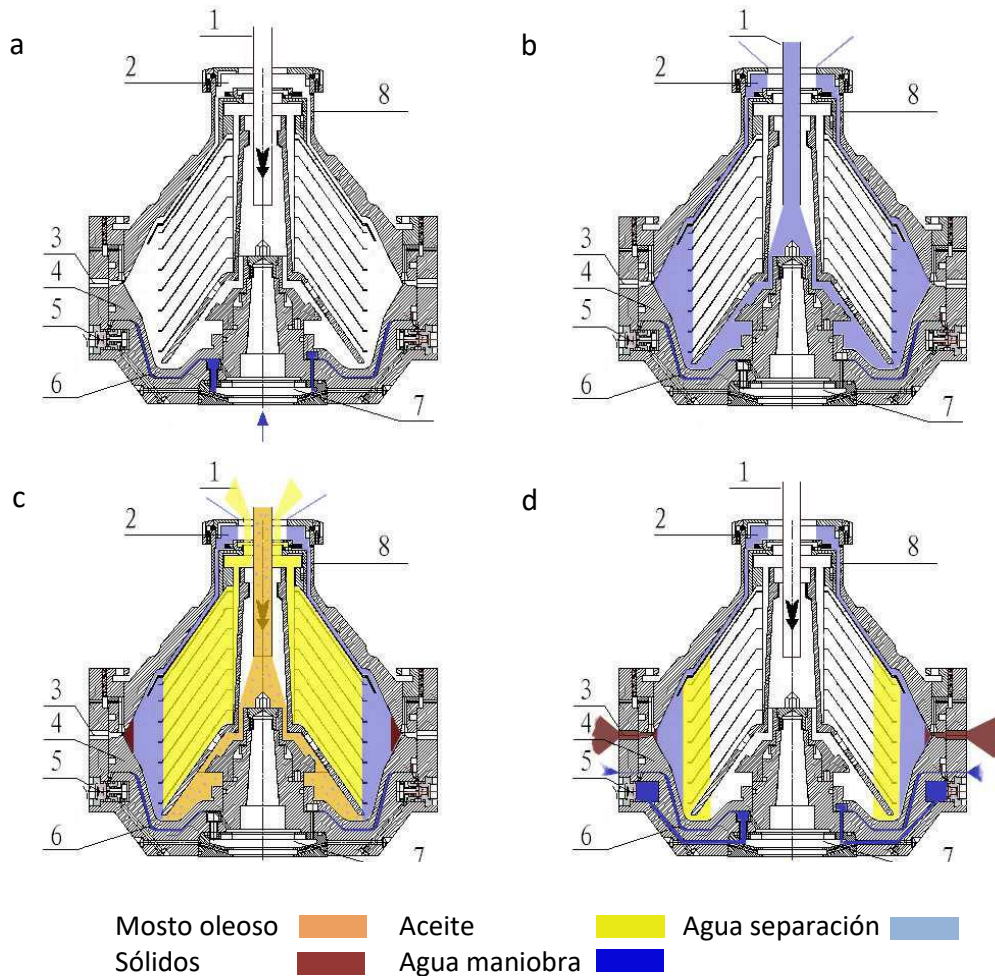
- 1) En pleno funcionamiento, el interior de la centrífuga está completamente lleno de líquido, de manera que al inicio del proceso de clarificación es necesario cargarla de agua (Figura 1.12.a y b).
- 2) Posteriormente, el mosto oleoso procedente del tamiz entra por la parte superior a través del eje hueco hasta llegar al deflector. Aquí la fuerza centrífuga obliga a pasar a las distintas fases entre los platos, que actuando como centrífugas elementales las separa por diferencias de densidad (Fig. 1.12.c):
 - Los sólidos, de mayor densidad, son lanzados al radio mayor quedando retenidos en la pared del tambor.
 - El agua desciende por la cara superior del disco, acumulándose junto a la pared exterior del tambor y sube por esta hasta la salida de la fase pesada.
 - El aceite menos denso, asciende a lo largo de la cara interior de los discos y ocupa la zona de la cámara más próxima al eje, hasta la salida de la fase ligera.
- 3) Tras un cierto tiempo de separación, la cámara de retención del rotor se llenará de sólidos, con lo que la centrífuga no llegará a separar bien y será necesario realizar una 'descarga'. El tiempo entre descargas va a depender de la capacidad de la cámara de retención, de la cantidad de mosto procesado y del contenido de sólidos de este. Para llevar a cabo estas descargas las centrífugas disponen

de un sistema hidráulico que abren unos orificios situados en la parte más distal del tambor, donde se alojan los sólidos, para permitir su salida (Fig. 1.12.d).

En los sistema con decánter de dos salidas, en principio, solo es necesario utilizar centrífugas verticales para la clarificación. No obstante, se aconseja, disponer de alguna centrífuga vertical para centrifugar el agua de lavado (que puede ser compartida por varias líneas), y así poder recuperar las posibles fugas de aceite que por defecto en el funcionamiento de las centrífugas pudiera producirse.

Los principales factores que intervienen en la operación de centrifugación, además de los que afectan en la decantación por gravedad (tamaño de partícula, diferencia de densidades entra fases y viscosidad de fase líquida), son la velocidad de giro, la distancia de sedimentación y los anillos de regulación:

- Velocidad de giro. Un incremento de la velocidad permite el aumento de valor de g , que acelera la separación, sustituyendo la fuerza de gravedad por una fuerza centrífuga mayor, generada mediante el movimiento rotatorio.
- Distancia de sedimentación. Su reducción permite acelerar la velocidad de decantación. Para ello, las centrífugas disponen de discos cónicos dentro del rotor, de forma que el recinto de centrifugación está formado por un conjunto de espacios paralelos de poca altura, entre los cuales se realiza la separación, siendo un recorrido de sedimentación radial muy corto (Fig. 1.12).
- Anillos de regulación. La salida de agua vegetal se controla mediante el anillo de regulación o “diafragma”. Entre la fase acuosa y oleosa existe una zona que las separa, la cual puede encontrarse más próxima al tambor o al eje de la centrífuga. Su posición se calcula por medio de los diafragmas, es decir, modificando la sección de salida del agua. Si el diafragma es demasiado grande, la línea de separación de las dos fases queda fuera del juego de platos o más próxima al borde, saldrá un aceite muy limpio y el agua con aceite. Por el contrario si es muy pequeño, se obtiene una la línea de separación de las dos fases muy próxima al eje del tambor, aceite sucio y agua exenta de grasa.



(1) Entrada de producto; (2) cámara de agua vegetal, diafragma; (3) salida de descargas; (4) pistón deslizable; (5) agua de maniobra; (6) cámara de cierre del pistón; (7) entrada de agua de maniobra; (8) tapa del tambor.

Figura 1.12. Funcionamiento de una centrífuga vertical de discos.

La clarificación mediante centrífuga implica la adición de una cantidad elevada de agua a una temperatura controlada, con el fin de formar el anillo hidráulico de separación, que va influir en las características finales de los aceites (Jiménez et al., 1995; Hermoso et al., 1991; Uceda et al., 2006). Los principales efectos que tiene la centrifugación vertical en los aceites de oliva vírgenes son:

- Un caudal elevado de agua añadida produce un lavado intenso del aceite, obteniéndose aceites menos amargos, menos frutados y menos estables (Di Giovacchino et al., 1994; Jiménez et al., 1995).
- Una temperatura alta del agua adicionada produce en el aceite pérdidas de compuestos volátiles, además de un descenso del contenido en compuestos fenólicos y de la estabilidad (Jiménez et al., 1995).

- Además el uso de la centrifuga vertical provoca un incremento del oxígeno disuelto en el aceite, y con ello una reducción de la vida útil durante el almacenamiento a consecuencia de una aceleración de la oxidación (Parenti et al., 2007; Masella et al., 2009).
- Una fuerte oxigenación durante la centrifugación vertical puede reducirse en condiciones de inertización (Masella et al., 2012).

2.4 DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (DFC)

2.4.1 Estudio de fluidos mediante DFC

De forma general, la DFC es una herramienta de simulación, que usa software informático y cálculo matemático para la modelización de situaciones de flujo de fluidos y la predicción de transferencia de energía, materia y cantidad de movimiento. Desde finales de la década de 1960, ha habido un crecimiento considerable en el desarrollo y aplicación de esta tecnología para todos los aspectos de la dinámica de fluidos (Parviz y John, 1997).

Las técnicas de DFC simulan mediante métodos numéricos el comportamiento real de los fluidos con el objetivo de obtener más información y comprensión del mismo. Como resultado, la DFC se ha convertido en una parte integral del entorno de diseño y análisis de ingeniería debido a su capacidad para predecir el rendimiento de los nuevos procesos antes de que sean fabricados o implementados (Versteeg y Malalasekera, 2007).

La DFC permite obtener soluciones a gran variabilidad de problemas de flujo, entre los principales se encuentran (Norton y Sun, 2006, 2010):

- Tipos de flujo: estado estable o transitorio, viscoso, laminar o turbulento, compresible o incompresible, subsónico, ultrasónico o supersónico, bifásico, no newtonianos, con reacción química
- Formas de transferencia de energía: convección, conducción y radiación
- Tipos de material: fluido (líquido o gas) y sólido (homogéneo o poroso)

Los fundamentos de la DFC tienen su punto de partida en la ley de conservación de cantidad de movimiento. Las expresiones que gobiernan los problemas del flujo de fluidos son la ley de conservación de la materia, las ecuaciones de Navier–Stokes (conservación de momento) y la ley de conservación de la energía (Norton y Sun, 2006, 2010):

- La ley de conservación del momento (segunda ley de Newton del movimiento) establece que la suma de las fuerzas externas que actúan sobre una partícula de fluido es igual a su tasa de cambio de momento lineal (2.17),

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[-p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho g_i \quad (2.17)$$

- La ley de conservación de la energía (primera ley de la termodinámica) establece que la tasa de variación de la energía de una partícula de fluido es igual a la adición de calor y al trabajo realizado sobre la partícula (2.18),

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_a T) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j C_a T) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = S_T \quad (2.18)$$

Al hacer cumplir las leyes de conservación en un elemento de control diferencial de volumen en un dominio del fluido, es posible lograr una explicación sistemática de los cambios de materia, cantidad de movimiento y energía ya que el flujo cruza los límites del volumen de control.

El proceso general para el uso y aplicación de un análisis mediante DFC (Figura 2.13), puede dividirse en tres etapas principales (Xia y Sun, 2002; Norton y Sun, 2006, 2010; Versteeg y Malalasekera, 2007):

- a) Pre-procesamiento, son todas aquellas tareas que se llevan a cabo antes del proceso de simulación.

- *Definición del problema.* Es la etapa donde se describe el objetivo del análisis, así como las rutas más sencillas para alcanzar dicho fin. También, se describe la geometría que será analizada, si ésta pertenece a un todo o se puede analizar de forma aislada. Además, se considera la necesidad del dimensionamiento espacial, en el caso de que sea requerido un modelo de análisis bidimensional (2D) o tridimensional (3D). Por otra parte, en esta etapa, se debe especificar la temporalidad del fenómeno a estudiar, es decir, un análisis de un flujo en estado estacionario o transitorio, incluyendo la naturaleza viscosa del flujo (no viscoso, laminar o turbulento).

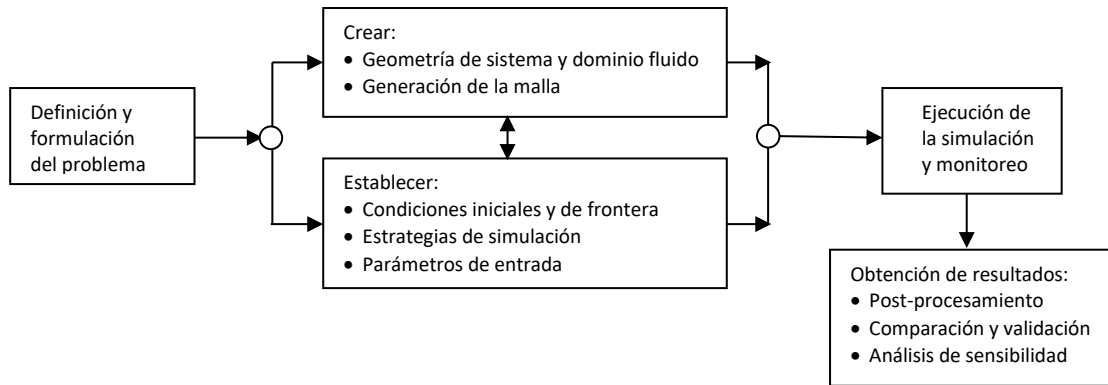


Figura 2.13. Proceso general para la aplicación del análisis DFC.

- *Modelo geométrico y dominio del fluido.* Se refiere al cuerpo sobre el cual el flujo será analizado y modelado. Comúnmente, se requiere una herramienta de dibujo de CAD para poder definir la geometría. Al establecer la geometría del modelo, se deben considerar simplificaciones del mismo, para permitir un esfuerzo de análisis óptimo y razonable. Se delimita la extensión del dominio finito de la geometría sobre la cual el flujo es simulado.
- *Establecimiento de las condiciones iniciales y de frontera.* En esta etapa se especifica las condiciones físicas en las fronteras del dominio establecido. La simulación generalmente empieza por una solución inicial y ésta usa un método iterativo para alcanzar la solución final del campo de flujo.
- *Generación de malla.* El dominio del fluido es discretizado en una malla o cuadrícula a través de elementos o volúmenes finitos. La forma de estos puede ser variada (tetraédrica, hexaédrica, prismática,...). El tamaño del dominio dividido por la resolución requerida determina el número de elementos por analizar o evaluar. La complejidad de la física involucrada, junto con el dominio, define a grandes rasgos el tamaño del problema y la potencia de cálculo necesaria. La densidad de nodos o elementos puede cambiar de unas regiones a otras debiendo acumular un mayor número de ellos en las zonas donde se esperan variaciones considerables de alguna variable.
- *Establecimiento de estrategias de simulación.* Las estrategias para realizar la simulación implican la determinación de aspectos como los pasos de espacio o pasos de tiempo. Dichos pasos se refieren a la evolución de la propiedad

principal dependiente (temperatura, velocidad, densidad, presión, concentración, etc.) a través de las dimensiones independientes (tres coordenadas espaciales y el tiempo). Otras estrategias de simulación se refieren a la elección del modelo, es decir, si es un modelo turbulento (flujos con números de Reynolds significativos) o químico (procesos que incluyan reacciones químicas), así como la elección de los algoritmos.

- *Establecimiento de parámetros de entrada.* Generalmente, un código de DFC requiere de un archivo de entrada creado a partir de una lista de valores de parámetros de entrada que sean consistentes con la estrategia planteada. Además, generalmente se requiere de un archivo de malla que contenga su estructura, además de la información de las condiciones de frontera para generar una solución inicial del flujo y posteriormente solucionar el dominio completo.

b) Procesamiento

- *Realización de la simulación.* Esta se lleva a cabo con diversas posibilidades de opciones para el procesamiento interactivo o por lotes (secciones) o con procesamiento distribuido. Todo ello para lograr un tiempo óptimo en la generación de la solución. De esto depende la capacidad computacional disponible en la simulación.
- *Monitoreo de la simulación.* Mientras la simulación está en proceso, la solución es monitoreada para determinar si se ha obtenido una la denominada convergencia iterativa. La base principal de la convergencia está en lograr minimizar el error de solución mediante un número determinado de iteraciones, y por otro lado, satisfacer con la igualdad los modelos matemáticos planteados, con una diferencia mínima de error.

c) Post-procesamiento

- *Obtención de resultados.* El post-procesamiento incluye la extracción de las propiedades del flujo (empuje, sustentación, resistencia, velocidad,

turbulencia,...) deseadas del campo de flujo analizado y calculado computacionalmente.

- *Comparación de resultados.* Las propiedades del flujo calculadas son posteriormente comparadas con resultados analíticos, computacionales, o estudios experimentales para establecer la validez de los resultados obtenidos.
- *Análisis de sensibilidad.* La sensibilidad de los resultados obtenidos son examinados para comprender las posibles diferencias en la exactitud de los datos, y para la realización de la simulación con respecto a parámetros como: dimensiones, condiciones de flujo, condiciones iniciales, estrategia de los pasos, algoritmos, topología y densidad de la malla, modelo de turbulencia, modelo químico, modelo de flujo, viscosidad, condiciones de frontera y sistema computacional. Se debe realizar repeticiones en el proceso de simulación, hasta llegar a una sensibilidad satisfactoria de los parámetros antes mencionados.

2.4.2 DFC en el proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes. Aplicación en la etapa de clarificación.

En la industria del aceite de oliva, la aplicación tecnología DFC es muy escasa, solo ha sido utilizada en dos de sus etapas del proceso de elaboración, batido de la pasta y separación solido-líquido. Ayr et al. (2015) uso la DFC para estudiar el comportamiento de las pastas de aceitunas con el fin de mejorar el diseño de una batidora para aumentar el efecto del flujo de fluido en el rendimiento de la transferencia de calor. En este caso se llevó a cabo una simulación en tres dimensiones (3D), analizando la influencia de la geometría de una batidora sobre el rendimiento térmico durante el proceso de batido. Por otra parte, Gerogiorgis (2011) llevó a cabo un estudio por medio de DFC en un decánter de dos salidas. En este trabajo se evaluó el efecto de algunos parámetros geométricos y operacionales sobre la eficiencia y la calidad del aceite de oliva, con el fin de obtener un diseño óptimo del sistema de separación.

Hasta el momento, aunque la implementación de la DFC en la etapa de clarificación del aceite de oliva no ha sido llevada a cabo, en otros campos si ha sido utilizada en procesos de separación similares, tales como, en tratamiento de aguas para su

potabilización; en esta aplicación se usan sedimentadores para separar las partículas sólidas en suspensión del agua tratada (Stamou, 2008; Goula et al., 2008a, 2008b; Patziger et al., 2012; Samstag et al., 2016). De forma general, y con el objetivo de su aplicación en diferentes campos industriales (industria química general, minería y procesamiento de minerales, tratamiento de aguas residuales, procesamiento de combustibles, y en bioprocesos de la industria farmacéutica y biotecnológica) también se ha implementado la DFC en la separación de micropartículas sólidas usando centrifugas verticales (Stahl et al. 2008; Spelter y Nirschl, 2010a, 2010b; Romaní et al. 2013).

En relación a la etapa de separación de fases líquidas, el diseño de la centrifuga vertical como sistema de clarificación del aceite de oliva está bastante desarrollado. El otro sistema alternativo que se usa actualmente en la clarificación del aceite, son los depósitos de decantación, ya sea en condiciones estáticas o dinámicas. Estos sistemas proceden de la adaptación de los antiguos pozuelos y a pesar que se están utilizando, a día de hoy, existen pocos conocimientos sobre el correcto funcionamiento de dichos sistemas. El estudio directo del proceso de decantación sería la mejor manera de entender el comportamiento de los flujos de partículas sólidas y líquidas presentes en el aceite de oliva durante la decantación del aceite; sin embargo, no pueden determinarse hasta que los depósitos están construidos.

En este sentido la DFC ofrece una forma alternativa de conocer la dinámica y predecir el comportamiento de esta operación de separación, para establecer correctas normas de procedimiento. Esta herramienta permite realizar estudios previos del proceso, sin necesidad de construir previamente el dispositivo, de manera que nos proporcione información del comportamiento de los flujos de las fases durante la separación y así realizar modificaciones en el diseño de los depósitos para mejorar el rendimiento de estos, sin necesidad de llevar a cabo experimentos, ahorrando así costes y tiempo.

Por estas razones, la introducción de la tecnología DFC en el estudio de la etapa de clarificación, puede ser muy útil con el fin de obtener información adicional de los

sistemas, mejorar el manejo de estos y conseguir una clarificación eficiente de los aceites de oliva vírgenes.

2.5 REFERENCIAS

- Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J.F. 2002. Principales productos coagulantes. En: Tratamiento Físico-Químico de Agua Residuales: Coagulación-Floculación. Universidad de Murcia (Eds.). Murcia, España, pp. 45-77.
- Aguilera M.P. 2006. Influencia de las condiciones de batido de la pasta en los compuestos volátiles de oxidación del aceite de oliva virgen. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén, Jaén.
- Aguilera M.P., Beltrán G., Sánchez-Villasclaras S., Uceda M., Jiménez A. 2010. Kneading olive paste from unripe 'Picual' fruits: I. Effect on oil process yield. *Journal of Food Engineering*, 97, 533-538.
- Alba J. 2008. Elaboración del aceite de oliva virgen. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.), Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid, pp. 657-698.
- Alter M., Gutfinger T. 1982. Phospholipids in several vegetable oils. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 59, 14-18.
- Amirante P., Clodoveo M.L, Tamborrino A., Leone A., Paice A. 2010a. Influence of the crushing system: Phenol content in virgin olive oil produced from whole and de-stoned pastes. En: Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention, Preedy V.R., Watson R.R. (Eds.), Academic Press, Boston, pp. 69-76.
- Amirante P., Clodoveo M.L, Leone A., Tamborrino A, Patel V.B. 2010b. Influence of different centrifugal extraction systems on antioxidant content and stability of virgin olive oil. En: Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention, Preedy V.R., Watson R.R. (Eds.), Academic Press, Boston, pp. 85-93.
- Andrews P., Busch J.L.H.C., Joode T.D., Groenewegen A., Alexandre H. 2003. Sensory properties of virgin olive oil polyphenols: Identification of deacetoxy-ligstroside agglycon as a key contributor to pungency. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 1415-1420.
- Angerosa F., D'Alessandro N., Basti C., Vito R. 1998. Biogeneration of volatile compounds in virgin olive oil: Their evolution in relation to malaxation time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2940-2944.

- Angerosa F., Mastallino R., Basti C., Vito R. 2001. Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*, 72, 19-28.
- Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro, G. 2004. Volatile compounds in virgin olive oil: Occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*, 1054(1), 17-31
- Aparicio R., Conte L.S., Fiebig H.J. 2013. Olive oil authentication. En: Handbook of Olive Oil (2ª Ed). Aparicio R., Harwood J. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 589-653.
- Aparicio R., Roda L., Albi M.A., Gutierrez F. 1999. Effect of various compounds on virgin olive oil oxidative stability measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4150-4155.
- Arambarri, A. 1992. La oleicultura antigua. Editorial Agrícola Española. Madrid.
- Artajo L.S., Romero M.P., Suarez M., Motilva, M.J. 2006. Partition of phenolic compounds during the virgin olive oil industrial extraction process. *European Food Research Technology*, 225, 617-625.
- Ayr U., Tamborrino A., Catalano P., Bianchi B., Leone A. 2015. 3D computational fluid dynamics simulation and experimental validation for prediction of heat transfer in a new malaxer machine. *Journal of Food Engineering*, 154, 30-38.
- Baldioli M., Servili M., Perretti G., Montedoro G.F. 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1589-1593.
- Beltrán G., Del Rio C., Sánchez S., Martínez L. 2004. Influence of harvest date and crop yield on the fatty acid composition of virgin olive oils from cv. 'Picual'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3434-3440.
- Beltrán G., Jiménez A., Aguilera M.P., Uceda M. 2000. Phenolic fraction analysis by HPLC of 'Arbequina' virgin olive oils. Relationship with bitterness K_{225} and oil stability. *Grasas y Aceites*, 51, 320-324.
- Beltrán G., Jiménez A., Del Rio C., Sánchez S., Martínez L., Uceda M., Aguilera M.P. 2010. Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 633-639.

-
- Beltrán G., Uceda M., Hermoso M., Frías L. 2008. Maduración. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.). Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid., pp. 163-188.
 - Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gómez-Caravaca A.M., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., Lercker G. 2007. Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade Alessandra. *Molecules*, 12, 1679-1719.
 - Bendini A., Cerretani L., Salvador M. D., Fregapane G., Lercker G. 2009. Stability of the sensory quality of virgin olive oil during storage: An overview. *Italian Journal of Food Science*, 21(12), 389-406
 - BOE 2015. Disposiciones generales ministerio de sanidad, servicios sociales e igualdad martes 28 de julio de 2015. Boletín Oficial del Estado 179, 64243-64249.
 - Bonnet J.P., Devesvre L., Artaud J., Moulin P. 2011. Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113, 1019-1025.
 - Boskou, D. 1996. Olive oil composition. En: Olive Oil: Chemistry and Technology. Boskou D. (1ª Ed.), AOCS Press, Champaign, Illinois, pp. 52-83.
 - Boskou D., Blekas G., Tsimidou M. 2006. Olive oil composition. En: Olive Oil: Chemistry and Technology (2ª Ed.). Boskou, D. AOCS Press. Champaign, Illinois, pp. 41-72.
 - Bottino A., Capannelli G., Mattei A., Rovellini P., Zunin P. 2008. Effect of membrane filtration on the flavor of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(12), 1109-1115.
 - Bradley D.G., Min D.B. 1992. Singlet oxygen oxidation of foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 31, 211-36.

- Bramley P.M., Elmafda I., Kafatos A., Kelly F.J., Manios Y., Roxborough H.E., Schuch W., Sheehy P.J.A, Wagner K.H. 2000. Vitamin E (Review). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 913-938.
- Brenes M., Garcia A., Garcia P., Garrido A. 2001. Acid hydrolysis of secoiridoid aglycons during storage of virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(11), 5609-5614.
- Burón I., García R. 1979. La calidad del aceite de oliva. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias, Madrid.
- Burton G.W., Ingold U.K. 1986. Vitamin E: Application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. *Accounts of Chemical Research*, 19, 194-201.
- Calleja G., García F., De Lucas A., Prats D., Rodríguez J.M. 1999. Operaciones basadas en el flujo de fluidos. En: Introducción a la Ingeniería Química. Calleja G. (Eds). Síntesis, Madrid, pp. 191-224.
- Caponio F., Bilancia M.L., Pasqualone A., Sikorska E., Gomes T. 2005. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Journal of Food Research and Technology*, 221, 92-98.
- Caponio F., Catalano P. 2001. Hammer crushers vs disk crushers: The influence of working temperature on the quality and preservation of virgin olive oil. *European Food Research and Technology*, 213, 219–224.
- Caponio F., Gomes T., Summo C., Pasqualone A. 2003. Influence of the type of olive-crusher used on the quality of extra virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, 201-206.
- Caponio F., Summo C., Paradiso V.M., Pasqualone A. 2014. Influence of decanter working parameters on the extra virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 1626-1633.
- Carrasco-Pancorbo A., Cerretani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Del Carlo M., Gallina-Toschi T., Lercker G., Compagnone D., Fernández-Gutiérrez A. 2005.

- Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8918-8925.
- Carrasco-Pancorbo A., Cruces-Blanco C., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A. 2004. Sensitive determination of phenolic acids in extra-virgin olive oil by capillary zone electrophoresis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6687-6693.
 - CE 1513/2001 2001. REGLAMENTO (CE) Nº 1513/2001 DEL CONSEJO de 23 de julio de 2001 que modifica el Reglamento no 136/66/CEE y el Reglamento (CE) no1638/98, en lo que respecta a la prolongación del régimen de ayuda y la estrategia de la calidad para el aceite de oliva. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* L201, 4-7.
 - Cecchi L., Migliorini M., Cherubini C., Innocenti M., Mulinacci N. 2015. Whole lyophilized olives as sources of unexpectedly high amounts of secoiridoids: The case of three Tuscan cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 1175-1185.
 - CEE 2016. Reglamento Delegado (UE) 2016/2095 de la Comisión, de 26 de Septiembre de 2016, por el que se modifica el Reglamento (CEE) nº 2568/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. *Diario Oficial de la Unión Europea* L326, 1-6.
 - Cert A., Moreda W., Pérez-Camino M.C. 2000. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal of Chromatography A*, 881, 131-148.
 - Ciafardini G., Zullo B., Iride A. 2006. Lipase production by yeasts from extra virgin olive oil. *Food Microbiology*, 23, 60–67.
 - Ciafardini G., Zullo B. 2002. Microbiological activity in stored olive oil. *International Journal of Food Microbiology*, 75, 111-118.
 - Clodoveo M.L. 2012. Malaxation: Influence on virgin olive oil quality. Past, present and future - An overview. *Trends in Food Science & Technology*, 25, 13-23.

- Codex Alimentarius. 2015. CODEX STAN 33-1981. Norma para los aceites de oliva y aceites de orujo de oliva.
- Consejo Oleícola Internacional. 2015a. Cifras del mercado mundial y comunitario de aceite de oliva. Disponible en: <http://www.internationaloliveoil.org/>
- Consejo Oleícola Internacional. 2015b. Norma comercial aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva. COI/T.15/NC nº3/Rev. 10 1-18. 5-40.
- Cortesi N., Fedeli E. 1983. Polar Components of Virgin Olive Oil. Note 1. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 60, 341–351.
- Covas M.I., De La Torre K., Farré-Albaladejo M., Kaikkonen J., Fitó M., López-Sabater C., Pujadas-Bastardes M.A., Joglar J., Weinbrenner T., Lamuela-Raventós R.M., De-La-Torre R. 2006. Postprandial LDL phenolic content and LDL oxidation are modulated by olive oil phenolic compounds in humans. *Free Radical Biology and Medicine*, 40, 608-616.
- Di Giovacchino L. 2013. Technological Aspects. En: Handbook of Olive Oil (2ª Ed.). Aparicio R., Harwood J. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 57-96.
- Di Giovacchino L., Costantini N., Serraiocco A., Surricchio G., Basti C. 2001. Natural antioxidants and volatile compounds of virgin olive oils obtained by two or three-phases centrifugal decanters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 279-285.
- Di Giovacchino L., Sestili S., Di Vincenzo D. 2002a. Influence of olive processing on virgin olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 587-601.
- Di Giovacchino L., Mucciarella M.R., Costantini N., Ferrante M.L., Surricchio G. 2002b. Use of nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(4), 339-343.
- Di Giovacchino L., Solinas M., Micoli M. 1994. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(11), 1189-1194.

-
- Fedeli E. 1996. Tecnología de la producción y conservación del aceite En: Enciclopedia Mundial del Olivo. Plaza y Janés, Barcelona, pp. 251-291.
 - Frega N., Mozzon M., Lercker G. 1999. Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 325-329.
 - Fregapane G., Salvador M.D. 2013. Production of superior quality extra virgin olive oil modulating the content and profile of its minor components. *Food Research International*, 54, 1907-1914.
 - Fuccelli R., Sepporta M.V., Rosignoli P., Morozzi G., Servili M., Fabiani R. 2014. Preventive activity of olive oil phenolic compounds on alkene epoxides induced oxidative DNA damage on human peripheral blood mononuclear cells. *Nutrition and Cancer*, 66, 1322-1330.
 - Gandul-Rojas B., Mínguez-Mosquera M.I. 1996. Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72, 31–39.
 - García J.M., Gutiérrez R, Castellano J.M., Perdiguero S., Morilla A., Albi M.A. 1996. Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 264-267.
 - Gerogiorgis D. 2011. Design of a Centrifugal Separator for Olive Oil Extraction Via Multiphase Flow CFD Simulation. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Annual Meeting, New York.
 - Ghanbari R., Anwar F., Alkharfy K.M., Gilani A.H., Saari N. 2012. Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.) - A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3291-3340.
 - Giuliani A., Cerretani L., Cichelli, A. 2011. Chlorophylls in olive and in olive oil: Chemistry and occurrences. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(7), 678-690.

- Gómez-Alonso S., Mancebo-Campos V., Salvador M.D., Fregapane G. 2007. Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chemistry*, 100, 36-42.
- Gómez-Caravaca A.M., Cerratani L., Bendini A., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A., Lercker, G. 2007. Effect of filtration systems on the phenolic content in virgin olive oil by HPLC-DAD-MSD. *American Journal of Food Technology*, 2, 671-678.
- Gómez-Rico A., Salvador M.D., La Greca M., Fregapane G. 2006. Phenolic and volatile compounds of extra virgin olive oil (*Olea europaea* L. Cv. Cornicabra) with regard to fruit ripening and irrigation management. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7130- 7136.
- Gómez-Rico A., Inarejos-García A., Salvador M.D., Fregapane G. 2009. Effect of malaxation conditions on phenol and volatile profiles in olive paste and the corresponding virgin olive oils (*Olea europaea* L. Cv. Cornicabra). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3587-3595.
- Goula A.M., Kostoglou M., Karapantsios T.D., Zouboulis A.I. 2008a. The effect of influent temperature variations in a sedimentation tank for potable water treatment. A computational fluid dynamics study. *Water Research*, 42, 3405-3414.
- Goula A.M., Kostoglou M., Karapantsios T.D., Zouboulis A.I. 2008b. A CFD methodology for the design of sediment tanks in the potable water treatment. Case study: The influence of a fee flow control baffle. *Chemical Engineering Journal*, 140, 110-121.
- Graciani E., Giacomelli L., Gómez C. 2006. Componentes de los aceites o grasas y compuestos relacionados. En: Los Aceites y Grasas: Composición y propiedades. Graciani L. (Ed.), Mundi Prensa, Madrid, pp. 11-99.
- Gutfinger J., Letan A. 1974. Studies of unsaponifiables in several vegetable oils. *Lipids*, 9, 658-663.
- Guth H., Grosh W. 1991. A comparative study of the potent odorants of different virgin olive oils. *Fat Science Technology*, 93, 335-339.

-
- Gutiérrez F., Perdiguero S., Gutiérrez R., Olias J. M. 1992. Evaluation of the bitter taste in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 394-395.
 - Gutiérrez R., Janer C., Janer M.L., Gutiérrez, F., Vázquez, A. 1977. Relación entre los polifenoles y la calidad y estabilidad del aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites*, 28, 101-106.
 - Günç P., Sánchez S. 2013. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different types of olive and olive pomace oils produced in Turkey and Spain. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 1078-1084.
 - Hermoso M., Delgado J., Uceda M., García-Ortiz A., Morales J., Frías L., Fernández A. 1998. Elaboración del aceite de oliva de calidad. Obtención por el sistema de dos fases, Junta de Andalucía, Sevilla.
 - Hermoso M., Uceda M., García-Ortiz A., Morales J., Frías L., Fernández A. 1991. Elaboración de aceite de oliva de calidad. Serie Apuntes 5/92. Junta de Andalucía, Sevilla.
 - Hrnčirik K, Fritsche S. 2005. Relation between the endogenous antioxidant system and the quality of extra virgin olive oil under accelerated storage conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2103-2110.
 - Humanes M.D, Humanes L. 2011. El almacenamiento del aceite de oliva: Calidad, Estabilidad, Condiciones y tiempo de conservación. En: *Ad Oleum Habendum*. Cooperativa Agrícola de Moura e Barrancos y GEA Westfalia Separator Ibérica S.A., pp. 231-250.
 - Jiménez A., Hermoso M., Uceda M. 1995. Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases. Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. *Grasas y Aceites*, 46, 299-303.
 - Kalua C.M., Allen M.S., Bedgood D.R., Bishop A.G., Prenzler, P.D. 2006. Discrimination of olive oils and fruit into cultivars and maturity stages based on

- phenolic and volatile compounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 8054-8062.
- Kalua C.M., Allen M.S., Bedgood D.R., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. 2007. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*, 100(1), 273-286.
 - Kiritsakis A., Osman M. 1995. Efectos del β -caroteno y del α -tocoferol en la estabilidad fotooxidativa del aceite de oliva. *Olivae*, 56, 25-28.
 - Kiritsakis A.K. 1998. Olive fruit composition and growth. En: *Olive Oil from the Tree to the Table* (2ª Ed.). Food and Nutrition, Press Inc. Trumbull, Connecticut, pp. 25-41.
 - Koidis A., Triantafyllou E., Boskou D. 2008. Endogenous microflora in turbid virgin olive oils and the physicochemical characteristics of these oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(2), 164-171.
 - Koidis, A., Boskou, D. 2006. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 323-328.
 - Kuriakose R., Anandharamakrishnan C. 2010. Computational fluid dynamics (CFD) applications in spray drying of food products. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 383-398.
 - León-Camacho M., Morales M.T., Aparicio R. 2013. Chromatographic methodologies: Compounds for olive oil traceability issues. En: *Handbook of Olive Oil* (2ª Ed.). Aparicio R., Harwood J. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 163-217.
 - Lercker G., Frega N., Bocci F., Mozzon M. 1999. Volatile constituents and oxidative stability of virgin olive oils: Influence of the kneading of olive-paste. *Grasas y Aceites*, 50(1), 26-29.
 - Lozano-Sánchez J., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A. 2011. Characterisation of the phenolic compounds retained in different organic and

- inorganic filter aids used for filtration of extra virgin olive oil. *Food Chemistry*, 124(3), 1146-1150.
- Lozano-Sánchez J., Cerretani L., Bendini A., Gallina-Toschi T., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A. 2012. New filtration systems for extra-virgin olive oil: Effect on antioxidant compounds, oxidative stability, and physicochemical and sensory properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(14), 3754-3762.
 - Luna G., Morales M.T., Aparicio, R. 2006. Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. *Food Chemistry*, 98, 243-252.
 - Martínez-Moreno J.M., Gómez C., Janer C. 1957. Estudios físico-químicos sobre las pastas de aceitunas molidas. V. Afinidades entre las fases sólidas y líquidas. *Grasas y Aceites*, 8, 155-161.
 - Masella P., Parenti A., Spugnoli P., Calamai L. 2009. Influence of vertical centrifugation on extra virgin olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(11), 1137-1140.
 - Masella P., Parenti A., Spugnoli P., Calamai L. 2012. Vertical centrifugation of virgin olive oil under inert gas. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(9), 1094-1096.
 - Masella P., Parenti A., Spugnoli P., Baldi F., Mattei A. 2011. A predictive classification model for the management of virgin olive oil filtration at industrial scale. *Separation Science and Technology*, 46, 1709-1715.
 - Mataix J. 2002. *Nutrición y alimentación humana*. Ergon, Madrid.
 - Medeiros D., Hampton M. 2007. Olive oil and health benefits. En: *Handbook of Nutraceuticals and Functional Foods*. Wildman R. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 297-308.
 - Migliorini M., Cecchi L., Cherubini C., Trapani S. 2012. Understanding degradation of phenolic compounds during olive oil processing by inhibitor addition. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 942-950.

- Mínguez M.I., Rejano, L., Gandul B., Sánchez A.H., Garrido J. 1991. Colour pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, 332-336.
- Mínguez-Mosquera M.I., Gandul-Rojas B., Garrido-Fernández J., Gallardo-Guerrero L. 1990. Pigments present in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67, 192-196.
- Mínguez-Mosquera M.I., Rejano-Navarro L., Gandul-Rojas B., Sánchez-Gómez A.H., Garrido-Fernández J. 1991. Color-pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, 332-336.
- Morales M., Tsimidou M. 2003. El papel de los compuestos volátiles y los polifenoles en la calidad sensorial del aceite de oliva. En: Manual del Aceite de Oliva. Aparicio R. Harwood J. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid, pp. 381-441.
- Morales M.T., Angerosa F., Aparicio R. 1999. Effect of the extraction conditions of virgin olive oil on the lipoxygenase cascade: Chemical and sensory implications. *Grasas y Aceites*, 50(2), 114-121.
- Morales M.T., Aparicio-Ruiz R., Aparicio R. 2013. Chromatographic methodologies: Compounds for olive oil odor issues. En: Handbook of Olive Oil. Aparicio, R., Harwood, J. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 261-309.
- Morales M.T., Tsimidou M. 2000. The role of volatile compounds and polyphenols in olive oil sensory quality. En Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties. Harwood J., Aparicio R. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 393-458.
- Morelló J.R., Motilva M.J., Tovar M.J., Romero M.P. 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85, 357-364.
- Morelló J.R., Vuorela S., Romero M.P., Motilva M.J., Heinonen M. 2005. Antioxidant activity of olive pulp and olive oil phenolic compounds of the Arbequina Cultivar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2002-2008.

-
- Norton T., Sun D.W. 2006. Computational fluid dynamics (CFD) - an effective and efficient design and analysis tool for the food industry: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 600–620.
 - Norton T., Sun D.W. 2010. CFD: An Innovative and Effective Design Tool for the Food Industry. En: *Food Engineering Interfaces*. Aguilera J.M., Simpson R., Welti-Chanes J., Bermudez Aguirre D., Barbosa-Cánovas G.V. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 45-68.
 - Olías J.M, Gutiérrez F., Dobarganes M.C. 1980. Componentes volátiles en el aroma del aceite de oliva. IV. Su evolución e influencia en el aroma durante el proceso de maduración de los frutos en las variedades ‘Picual’ y ‘Hojiblanca’. *Grasas y Aceites*, 31, 391-401.
 - Ordóñez J.A., Cambero M.I., Fernández L., García, M.L., García de Fernando G., De la Hoz L., Selgas M.D. 1998. Operaciones de transformación. En: *Tecnología de los alimentos. Volumen I. Componentes de los Alimentos y Procesos*. Juan A. (Ed.), Síntesis, Madrid, pp. 309-365.
 - Padilla M.N., Hernández M.L., Sanz C., Martínez-Rivas J.M. 2009. Functional characterization of two 13-lipoxygenase genes from olive fruit in relation to the biosynthesis of volatile compounds of virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(19), 9097-9107.
 - Papadimitriou V., Dulle M., Wachter W., Sotiroudis T.G., Glatter, Xenakis A. 2013. Structure and dynamics of veiled virgin olive oil: Influence of production conditions and relation to its antioxidant capacity, *Food Biophysics*, 8, 112-121.
 - Parenti A., Spugnoli P., Masella P., Calamai L. 2007. Influence of the extraction process on dissolved oxygen in olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(12), 1180–1185.
 - Parviz M., Kim J. 1997. Tackling turbulence with supercomputers. *Scientific American*, 276, 62-68.

- Patziger M., Kaink H., Hunze M., Józsa J. 2012. Influence of secondary settling tank performance on suspended solids mass balance in activated sludge systems. *Water Research*, 46, 2415–2424.
- Psomiadou E., Tsimidou M., Boskou D. 2000. α -Tocopherol content of Greek virgin olive oils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 1770-1775.
- Quiles J. L., Ramírez-Tortosa M. C., Yaqoob P. 2006. Olive Oil and Health. CAB International, Oxfordshire, UK.
- Rahmani M., Saari A. 1991. Chlorophyll and β -carotene pigments in moroccan virgin olive oils measured by high-performance liquid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68(9), 674-674.
- Ranalli A., 1989. Aspectos y problemas relacionados con el almacenamiento y la conservación del aceite de oliva. *Olivae*, 27, 11–18.
- Ranalli A., Contento S., Schiavone C., Simone N. 2001. Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as other analytical features of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 228-238.
- Ranalli, A. 1992. Incidence of the processing parameters of the olive fruits on the chromatic and analytical characteristics of the oil. *Industrie Alimentari*, 31, 513-516.
- Ranalli A., Angerosa F. 1996. Olive oil extraction with integral centrifuges. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 3, 417–422.
- Rapoport H.F. 2008. Botánica y morfología. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.). Barranco D., Fernández-Escobar R. y Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid., pp. 39-61.
- Rodríguez F., Aguado J., Calles J.A, Cañizares P., López B., Santos A., Serrano B. 2002. Operaciones mecánicas sólido-fluido. En: Ingeniería de la Industria Alimentaria. Vol. II. Operaciones de Procesado de Alimentos. Rodríguez F. (Eds). Síntesis, Madrid, pp. 79-118.
- Romaní X., Nirschl H. 2013. Simulation of particles and sediment behavior in centrifugal field by coupling CFD and DEM. *Chemical Engineering Science*, 94, 7-19.

-
- Rubio-Senent F., De-Roos B., Duthie G., Fernández-Bolaños J., Rodríguez-Gutiérrez G. 2015. Inhibitory and synergistic effects of natural olive phenols on human platelet aggregation and lipid peroxidation of microsomes from vitamin E-deficient rats. *European Journal of Nutrition*, 54, 1287-1295.
 - Sacchi R., Caporaso N., Paduano A., Genovese A. 2015. Industrial-scale filtration affects volatile compounds in extra virgin olive oil cv. Ravece. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 2007-2014.
 - Sadkaoui A., Jiménez A., Pacheco R., Beltrán G. 2016. Micronized natural talc with a low particle size and a high carbonate rate is more effective at breaking down oil-in-water emulsion. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 545–552.
 - Sánchez-Ortiz A., Romero-Segura C., Gazda V.E., Graham I.A., Sanz C., Perez A.G. 2012. Factors limiting the synthesis of virgin olive oil volatile esters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 1300-1307.
 - Sánchez-Ortiz A., Pérez A.G., Sanz C., 2013. Synthesis of aroma compounds of virgin olive oil: Significance of the cleavage of polyunsaturated fatty acid hydroperoxides during the oil extraction process. *Food Research International*, 54, 1972-1978.
 - Sánchez-Ortiz A., Bejaoui M.A, Aguilera M.P., Jiménez A., Beltrán G. 2015. Application of oxygen during olive fruit crushing impacts on the characteristics and sensory profile of the virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 1018-1029.
 - Sawalha S., Arraez-Roman D., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A. 2009. Characterization of phenolic compounds in diatomaceous earth used in the filtration process of olive oil by HPLC-ESITOF (MS). *Agro Food Industry Hi Tech*, 20, 46–50.
 - Schaldach G., Berger L., Razilov I., Berndt H. 2000. Computer simulation for fundamental studies and optimisation of ICP spray chambers. ISAS (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy). Current Research Reports, Berlin, Germany.

- Schneider C. 2005. Chemistry and biology of vitamin E. *Molecular Nutrition & Food Research*, 49, 7–30.
- Servili M., Esposito S., Fabiani R., Urbani S., Taticchi A., Mariucci F., Selvaggini R., Montedoro G.F. 2009. Phenolic compounds in olive oil: Antioxidant, health and sensory activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology*, 17, 76–84.
- Spelter L.E. Nirschl H. 2010a. Classification of Fine Particles in High-Speed Centrifuges. *Chemical Engineering & Technology*, 33, 8, 1276-1282
- Spelter L.E., Steiwan, A. Nirsch, H. 2010b. Processing of dispersions containing fine particles or biological products in tubular bowl centrifuges. *Chemical Engineering Science*, 65(14), 4173-4181.
- Stamou A.I. 2008. Improving the hydraulic efficiency of water process tanks using CFD models. *Chemical engineering progress*, 47, 1179–1189.
- Stefanoudaki E., Williams M., Harwood J. 2010. Changes in virgin olive oil characteristics during different storage conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 906-914.
- Svarovsky, L. 2000. Gravity clarification and thickening. En: Solid-Liquid Separation (4th Ed.). Svarovsky, L. Butterworth-Heinemann. Woburn, Massachusetts, US, pp. 166-190.
- Tripoli E., Giammanco M., Tabacchi G., Di Majo D., Giammanco S., La Guardia M. 2005. The phenolic compounds of olive oil: Structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition Research Reviews*, 18, 98-112.
- Tsimidou M.Z., Georgiou A., Koidis A., Boskou D. 2005. Loss of stability of «veiled» (cloudy) virgin olive oils in storage. *Food Chemistry*, 93, 377-383.
- Tsimidou, M. Z. 2013. Analytical methodologies: Phenolic compounds related to olive oil taste issues. En: Handbook of Olive Oil (2^a Ed). Aparicio R., Harwood J. (Eds.), Springer, Nueva York, pp. 311–333.

-
- Uceda M., Hermoso M., Aguilera M.P. 2008. La calidad del aceite de oliva. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.). Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid, pp. 699-728.
 - Uceda M. 2004. Variabilidad intraespecifica de los factores que determinan la calidad del aceite de oliva. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén, Jaén.
 - Uceda M., Jiménez A., Beltrán G. 2006. Olive oil extraction and quality. *Grasas y Aceites*, 57, 25–31.
 - Versteeg K.H., Malalasekera W. 2007. An Introduction to Computational Fluid Dynamics. The Finite Volume Method (2ª Ed.). Prentice Hall, Harlow, UK.
 - Vian A., Ocón J. 1969. Separaciones hidraulicas. En: Elementos de Ingeniería Química (Operaciones Básicas). Vian A., Ocón J. (Eds.). Aguilar S.A, Madrid, pp. 338-371.
 - Vichi S., Romero-Aroca A., Gallardo J., Tous J., López-Tamames E., Buxaderas S. 2009. Volatile phenols in virgin olive oils: Influence of olive variety on their formation during fruits storage. *Food Chemistry*, 116, 651-656.
 - Visioli F., Caruso D., Grande S., Bosisio R., Villa M., Galli G., Sirtori C., Galli C. 2005. Virgin Olive Oil Study (VOLOS): vasoprotective potential of extra virgin olive oil in mildly dyslipidemic patients. *European Journal of Nutrition*, 44, 121-127.
 - Warleta F., Quesada C.S., Campos M., Allouche Y., 20 G., Gaforio J.J. 2011. Hydroxytyrosol protects against oxidative DNA damage in human breast cells. *Nutrients*, 3, 839-857.
 - Xia B., Sun D.W. 2002. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the food industry: A review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 34, 1-24.
 - Yaqoob P. 2008. Role of lipids in human nutrition. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.). Barranco D., Fernandez-Escobar R., Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid, pp. 655-675.

2. Introducción _____

- Zampelas A., Kafatos A.G. 2004. Olive oil intake in relation to cardiovascular diseases. *Grasas y Aceites*, 55, 24-32.
- Zeki, B. 2009. Centrifugation. En: *Food Process Engineering and Technology*. Academic Press, San Diego, pp. 217-231.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis Doctoral está centrado en la etapa de clarificación del proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes, principalmente, a través del estudio de los actuales sistemas de clarificación, centrifugación vertical y decantación en depósitos aclaradores.

Actualmente y de forma general, la clarificación de los aceites de oliva vírgenes se realiza mediante centrifugación vertical, caracterizada por operar con una adición de agua considerable, que además de generar gran cantidad de aguas de lavado, afecta a las propiedades finales de los aceites obtenidos. Por otro lado, en la última década, los depósitos decantadores de fondo cónico están siendo utilizados para clarificar aceites procedentes del decánter, ya sea en condiciones estáticas o dinámicas. Las principales causas del uso de estos depósitos de decantación son la no producción de aguas de lavado, el ahorro de agua potable y el menor consumo energético. Sin embargo, hoy en día, no existen trabajos científicos en los que se hayan estudiado el proceso de decantación y su efecto sobre las características de los aceites clarificados.

En consideración a lo anteriormente indicado, como hipótesis de partida, en este trabajo de investigación se pretende estudiar el efecto de los actuales sistemas de clarificación caracterizados por un nulo o bajo consumo de agua de proceso, con el fin de determinar la mejor opción de clarificación para obtener aceites con mayor calidad.

Además, esta Tesis Doctoral se ha centrado en los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar las propiedades físicas y de transporte de los aceites de oliva vírgenes.
- Analizar el efecto de la temperatura en el proceso de decantación de los aceites de oliva vírgenes procedentes de decánter de dos salidas.
- Aplicar la tecnología CFD en la etapa de clarificación de los aceites de oliva vírgenes.
- Analizar la eficiencia de la clarificación de los sistemas de clarificación.
- Analizar el efecto sobre la calidad y composición de los aceites de oliva vírgenes de los actuales sistemas de clarificación.

3. Objetivos ---

4. RESULTADOS / RESULTS

CONTENTS	Pag.
4.1 CORRELATION OF FATTY ACID COMPOSITION OF VIRGIN OLIVE OIL WITH THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES (PUBICATION 1)	85
4.2. MODELIZATION OF SETTLING IN COLUMN OF THE VIRGIN OLIVE OIL FROM HORIZONTAL SCREW SOLID BOWL (PUBLICATION 2)	109
4.3. SETTLING OF VIRGIN OLIVE OIL FROM HORIZONTAL SCREW SOLID BOWL IN STATIC CONDITIONS (PUBLICATION 3)	129
4.4. HOW CLARIFICATION SYSTEMS AFFECT TO VIRGIN OLIVE OIL COMPOSITION AND QUALITY (PUBLICATION 4)	147
4.5. STUDY OF VIRGIN OLIVE OIL CLARIFICATION BY SETTLING TANKS IN DYNAMIC CONDITIONS (PUBLICATION 5)	165

4.1. Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical properties.

(Publication 1)

Contents

Abstract	87
Practical applications.....	87
1. Introduction.....	88
2. Material and methods.....	91
2.1. Materials.....	91
2.2. Oil characterization.....	91
2.2.1. Fatty acid determination.....	91
2.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	91
2.2.3. Density determination	92
2.2.4. Rheological measurements	92
2.3. Statistical analysis	93
3. Results and discussion.....	93
3.1. FAMEs composition of VOOs	93
3.2. DSC analysis	94
3.2.1. DSC analysis of cooling thermogram.....	94
3.2.2. DSC analysis of heating thermograms	95
3.2.3. DSC analysis of oxidation thermograms	96
3.3. Physical properties.....	97
3.3.1. Density.....	97
3.3.2. Dynamic viscosity	98
3.4. Correlation between FA composition, thermal and physical properties	99
3.5. Multivariate analysis. Relation between FA composition, thermal and physical properties	103
4. Conclusions.....	105
References	106

Research Article

Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical propertiesAbraham Gila¹, Antonio Jiménez¹, Gabriel Beltrán¹ and Alberto Romero²¹ IFAPA Centro "Venta del Llano", Junta de Andalucía, Mengíbar, Jaén E-23620, Spain² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, Facultad de Química 41012, Sevilla, Spain

Abstract: Physical properties (dynamic viscosity and density) of virgin olive oil (VOO) from fourteen olive varieties were studied as a function of their fatty acid (FA) compositions and temperature. Moreover, for these same VOOs, were evaluated the thermal properties by Differential Scanning Calorimetry (DSC): cooling, heating, and oxidation profiles. The composition of VOO analyzed corresponded to the normal range for these varieties. Also, for all VOOs, the temperature effect on oil density decreased linearly as a temperature increased, achieved a good correlation. Arrhenius model describes the effect of temperature on viscosity showing a Newtonian behavior. Correlations between temperature of the major peak of crystallization phase (P_c) and their content in oleic and linoleic FAs were found. In addition, although a not very good correlation was observed between FA composition and viscosity, it was observed that the viscosity tends to increase with the amount of oleic acid.

Practical applications: Knowledge of thermal and physical properties of the virgin olive oils (VOOs) is essential to improve some aspects of the extraction process in olive oil mill. Therefore, the information in this work is important for many applications such as equipment design (settling and storage tanks, centrifuges, pumps, etc.).

Keywords: *Density / Differential scanning calorimetry / Fatty acid / Virgin olive oil / Viscosity*

Abbreviations: **A.I.**, 'Aloreña de Iznalloz'; **Ar**, 'Arbequina'; **BI-I**, 'Blanqueta' I; **BI-II**, 'Blanqueta' II; **DSC**, Differential scanning calorimetry; **FA**, fatty acid; **FAME**, fatty acid methyl ester; **Fr**, 'Frantoio'; **Hj**, 'Hojiblanca'; **KI**, 'Kalokerida'; **Kn**, 'Konservolia'; **Me**, 'Menara'; **M.P.**, 'Manzanilla Prieta'; **Mo**, 'Moraiolo'; **MUFA**, monosaturated fatty acid; **N.C.**, 'Negrillo de la Carlota'; **OOO**, triolein; **Pi-I**, 'Picual' I; **Pi-II**, 'Picual' II; **PUFA**,

polyunsaturated fatty acid; **SFA**, saturated fatty acid; **TAG**, triacylglycerol; **T.L**, 'Tempranillo de Lucena'; **UFA**, unsaturated fatty acid; **V.B**, 'Verdial de Badajoz'; **VOO**, virgin olive oil.

1. Introduction

Virgin olive oil (VOO) is obtained exclusively from the fruit of the olive tree (*Olea europaea* L.) using mechanical and physical means, such as washing, decantation, centrifugation, and filtration, means that do not lead to alterations in the oil, excluding of oils obtained using solvents or re-esterification processes and of any mixture with other oils [1].

According to the chemical composition, VOO can be divided into the saponifiable fraction, which represent more than 98–99% of total oil weight, such as free fatty acid (FA) and triacylglycerols (TAGs) and unsaponifiable fraction, about 1–2% of the oil weight (e.g., hydrocarbons, fatty alcohols) [2]. Minor compounds, such as, phenolics, vitamins, and volatile compounds among others, are the responsible of VOOs sensory characteristics, nutritional value and biological properties that can differentiate it from other vegetable fats [2]. Moreover of agronomical factors (such as geographical origins, variety, climatic conditions, agronomical practices, fruit ripeness, etc.), there are many technological factors that can affect the content of minor components, like the effects of the washing operation, crushing and malaxation conditions, separation system, clarification, storage or filtration system [3, 4].

The clarification step is responsible for removing the moisture and solid particle suspended in the oil from the horizontal screw solid bowl. The clarification devices used in VOO extraction are both vertical centrifugation and natural settling in tanks. If impurities remain, are not well removed before the oil storage, are responsible of anaerobic fermentation processes (hydrolysis and oxidation reactions). Fermentations affect the oil quality and chemical composition, including, sensory characteristics causing the emergence of undesired flavors typical of these processes, such as 'fusty' or 'muddy' sediment [5].

The main factors that influence these clarification systems are: the density difference between liquid phase and solid particles, the particle size, the liquid viscosity, etc. [6]. Therefore, knowing oil density and viscosity is essential for the design, sizing and selection of proper equipment for the olive oil industry, such as settling and centrifugation devices, including pumps, pipes, filtration systems, etc. In addition, both physicochemical properties, especially viscosity, are very sensitive to temperature [7]. In fact, while oil density decreases linearly with increasing temperature [7], viscosity follows the temperature dependence of the Arrhenius model [8-10]. On other hand, from the sensorial point of view, the viscosity can be associated with the term 'fluidity', a kinaesthetic characteristic of the rheological properties of the oil, the set of which are capable of stimulating the mechanical receptors located in the mouth during the test [11], where oil with low viscosity means a higher fluidity. Many oil tasters detect viscosity differences during VOO sensory evaluation from different olive cultivars. Although this topic is not included in the official method, these differences can be linked with the oil fatty acid composition [12].

Several authors have already studied the density and viscosity on vegetable oils, including olive oil [7, 8, 13]. Rodenbush et al. [13] developed a generalized method to estimate the liquid density of vegetable oils from fatty acid by a correlation based on fatty acid critical properties and composition oil. In this same work these authors also proposed a method to predict viscosity from density data, relating both physical properties. Many studies have been performed in order to find a correlation between viscosity and FA and/or TAG composition for different vegetable oils, although not only olive oil [8-10, 14]. In fact, physical properties, such as crystal structure, solubility, viscosity, and melting point, have been demonstrated to be affected by the position distribution of FA in TAG [15]. However, because olive oil shows a high variability in composition depending on agronomical and technological factors, the available data are still scarce.

Differential scanning calorimetry (DSC) is a thermoanalytical technique widely used for the evaluation of quality parameters of vegetable oil and fats due to its higher precision as well as the small amount of sample required [16-18]. Its application presents several advantages as it does not require chemical treatments or time-

consuming manipulation practices before each measurement. Different vegetable oils showed complex thermal profiles that are mainly due to the great variety of TAG as their principal constituents [19]. In addition, a relationship between thermal properties measured by DSC have been found to be statistically correlated with chemical parameters related to composition for vegetable oils in the past [20-22], and more recently also evaluated in VOO characterization [23], taking into account transition upon cooling. Chiavaro et al. [24] have also used DSC measurements to determinate relation between thermal properties and chemical composition for the discrimination of commercial categories of olive oil. In addition, relationships between thermal properties and composition (FA and TAG) have been described for VOO samples from Spain [16], Tunisia [25] and Italy [26, 27]. In a recent work, Maggio et al. [28] have developed and validated a faster analytical method based on a HPLC-DSC and partial least square (PLS) procedure on a large set of VOO samples from different Mediterranean area in order to add new information about the influence of TAG composition on cooling profiles with the aim to enforce the application of DSC in the field of quality evaluation. On the other hand, Santos et al. [29] related thermoanalytical and kinetic properties of edible oils with their chemical compositions and viscosities as a function of temperature whereas Vecchio et al. [30] studied the thermoxidation of VOO by thermogravimetry and DSC analysis relating thermal properties to chemical composition of several monovarietals VOOs.

In general, chemical methods are commonly applied for the evaluation of VOOs quality and thermal stability, but they are known to be expensive, to be time-consuming and to have a high environmental impact. Moreover, calorimetric techniques have demonstrated their validity as supporting tool in order to improve VOOs classification. The aim of this work is to study not only thermal properties from thermal profiles (crystallization, melting, and oxidation curves) by DSC measurements, but also physical characterization (density and viscosity) as a function of temperature of VOOs from 14 different olive cultivars, in order to relate thermal and physical properties with chemical composition (FA).

2. Materials and methods

2.1. Materials

In this study developed during 2012/13 crop year, 16 VOO samples from 14 monovarietal VOOs were used 'Picual I' (Pi-I), 'Hojiblanca' (Hj), 'Arbequina' (Ar), 'Blanqueta I' (Bl-I), 'Blanqueta II' (Bl-II), 'Manzanilla Prieta' (M.P), 'Frantoio' (Fr), 'Moraiolo' (Mo), 'Verdial de Badajoz' (V.B), 'Tempranillo de Lucena' (T.L), 'Negrillo de la Carlota' (N.C), 'Konservolia' (Kn), 'Picual II' (Pi-II), 'Aloreña de Iznalloz' (A.I), 'Menara' (Me), 'Kalokerida' (Kl), which were obtained from the Olive Germplasm Bank Collection of Cordoba (Spain). These oils were selected with the aim to cover the whole range of possible olive oil compositions taking into account the FA. Oil extraction was performed in IFAPA 'Venta del Llano' research center, Mengíbar (Jaén, Spain), using an Abencor laboratory oil mill (Abengoa, Seville), kneading the olive paste at 28°C for 30 min. Finally, the oil was filtered and stored at -24°C prior to perform any analysis.

2.2. Oil characterization

2.2.1. Fatty acid determination

Fatty acid methyl esters (FAMES) composition was determined according to the European Regulation 2568/91 [31]. Chromatographic separation was performed on a Perkin–Elmer Clarus 400 (USA) gas chromatograph (GC) equipped with a split/splittless injector (temperature 250°C) and a FID detector (temperature 300°C). A BPX silica capillary column (SGE, Australia) (50 m × 0.22 mm id, 0.25 µm film thickness) was used. The oven temperature was held at 198°C and helium was used as carrier gas (Inlet pressure, 28 psi). The results were expressed as peak area (relative) percent.

2.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Oil samples (5–7 mg) were weighed in aluminum pans, covers were sealed into place and analyzed with a DSC822. (Mettler Toledo, Switzerland). Initially, oil samples were equilibrated at 25°C for 5 min, cooled to -80°C at a rate of 5 °C/min equilibrated at -80°C for 5 min, heated to 25°C at a rate of 5°C/min and finally, once equilibrated at 25°C for 1 min, heated from 25°C to 300 °C at a rate of 5°C/min. An air flow was used as gas purged at a flow rate of 100 mL/min. DSC curves were analyzed with STAR

Software (Version 8.10, METTLER TOLEDO) to obtain enthalpy (ΔH , J/g), temperature of the major peak of crystallization phase (P_c , °C), temperature of the major peak of melting phase (P_{m1} , °C), temperature of the minor peak of melting phase (P_{m2} , °C), initial temperature of transition (t_o , °C), end temperature of transition (t_e , °C), range of the transition (R , °C, difference between t_o and t_e) and initial temperature of the oxidation curve (t_{ox} , °C). A single analysis was performed per oil.

2.2.3. Density determination

Olive oil density was determined (by duplicate) by Densito 30PX portable density meter (Mettler Toledo, Switzerland). Samples were introduced into a glass tube and equilibrated at different temperatures (10, 20, 30 and 40°C) during 15 min by using a Phoenix II P1-C25P refrigerated bath circulator (ThermoHaake, Germany) prior to perform density measurements. Results were expressed as g/cm^3 . The relationship between density and temperature was expressed mathematically by means of Eq. (1):

$$\rho = b + m \cdot T \quad (1)$$

where ρ is the density expressed in g/cm^3 , T is the temperature expressed in °C, b is the intercept and m is the slope.

2.2.4. Rheological measurements

Dynamic viscosity was measured (by triplicate) by a controlled-strain rheometer (ARES) (TA Instruments, USA). The geometry used has been a cone and plate geometry (diameter: 50 mm). Rheological tests were performed between 0.1 and 100 s^{-1} and carried out between 10 and 40°C at 5°C intervals (also measurements at 0 and 5°C were performed for the 'Pi-I', 'Hj', and 'Ar' samples). In addition, in order to ensure precise and stable control of temperature during measurements ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) a programmable refrigerating and heating circulator (Julabo FS10 HD, Germany) was used. Results were reported as $\text{Pa} \cdot \text{s}$. Arrhenius model (Eq. (2)) has been selected to describe the effect of temperature on VOO viscosity.

$$\mu = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

where μ is the oil dynamic viscosity ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), A the pre-exponential factor ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), E_a is the activation energy (J/mol), R is the gas constant (8.314 J/mol/K) and T the absolute temperature (K).

2.3. Statistical analysis

Means and standard deviations were calculated with statistical package Statistix, Version 9.1 (USA). The Statistix software was used to perform one-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's honest significant difference test at a 95% confidence level ($p < 0.005$) to identify differences among groups. Pearson correlation coefficients (r) were calculated between DSC thermogram features and chemical parameters of oil samples, at a 95% confidence level ($p < 0.05$). Oil samples were also discriminated by multivariate parametric methods where the principal component analysis (PCA) was carried out using The Unscrambler software package (Version 9.7, CAMO, Oslo, Norway).

3. Results and discussion

3.1. FAMES composition of VOOs

Table 1 reports the content of the main FA for the sixteen VOOs ('Pi-I', 'Hj', 'Ar', 'Bl-I', 'Bl-II', 'M.P', 'Mo', 'Fr', 'V.B', 'T.L', 'N.C', 'Kn', 'Pi-II', 'A.I', 'Me', and 'Kl') which were also grouped in saturated FA (SFA), unsaturated FA (UFA), monounsaturated FA (MUFA), polyunsaturated FA (PUFA) and the MUFA/PUFA ratio. There was a high degree of variability in FA composition for the oils from different olive varieties although their values are similar to those published by other authors [16, 17]. The predominant FA are oleic acid (C18:1), which reaches values between 44.3 and 81% for the 'Bl-I' and 'Kl' varieties, respectively, followed by the palmitic (C16:0) and linoleic acids (C18:2). An exception was found for 'A.I', 'Bl-I', and 'V.B' varieties where the linoleic acid contents are higher than palmitic acid content. MUFA contents were ranged between 48.0 and 82.5% corresponding to 'Bl-I' and 'Kl' oil varieties, respectively. On the other hand, SFA content ranged between 12.1 and 25.7%, corresponding to 'Bl-I' and 'Me', respectively. SFA low content for 'Bl-I' oil is a logic result because of the high oleic and linoleic contents.

Table 1. Fatty acid compositions for sixteen VOOs.

VOO Variety	Fatty Acids (%)										
	c16:0	c16:1	c18:0	c18:1	c18:2	c18:3	SFA	UFA	MUFA	PUFA	MUFA/PUFA
<i>Pi-I</i>	13.26	1.25	2.88	76.41	4.65	0.65	16.61	83.26	77.96	5.30	14.70
<i>Hj</i>	11.69	0.62	3.14	77.81	4.88	0.68	15.52	84.46	78.90	5.56	14.19
<i>Ar</i>	16.05	1.46	1.94	68.52	10.43	0.54	18.59	81.40	70.43	10.97	6.42
<i>Bl-I</i>	23.09	3.29	1.85	44.26	24.80	1.44	25.70	74.28	48.04	26.24	1.83
<i>Bl-II</i>	20.52	2.43	2.33	53.81	18.80	1.16	23.37	76.62	56.66	19.96	2.83
<i>M.P</i>	11.94	1.07	2.74	76.80	5.58	0.99	15.21	84.77	78.20	6.57	11.90
<i>Mo</i>	18.55	1.38	1.57	63.00	13.73	1.15	20.41	79.59	64.71	14.88	4.34
<i>Fr</i>	16.39	1.68	1.65	62.29	16.00	1.12	18.54	81.44	64.32	17.12	3.75
<i>V.B</i>	15.64	0.79	3.29	57.91	20.46	0.91	19.63	80.37	59.00	21.37	2.76
<i>T.L</i>	19.29	2.54	2.01	56.41	17.95	1.21	21.67	78.32	59.16	19.16	3.08
<i>N.C</i>	14.30	1.66	1.94	69.67	10.66	0.93	16.73	83.26	71.67	11.59	6.18
<i>Kn</i>	13.14	1.21	2.46	72.72	8.34	1.15	16.22	83.81	74.32	9.49	7.83
<i>Pi-II</i>	12.37	1.16	2.86	78.95	3.31	0.74	15.60	84.47	80.42	4.05	19.85
<i>A.I</i>	19.19	1.90	2.44	51.28	23.24	1.06	22.24	77.73	53.43	24.30	2.19
<i>Me</i>	9.50	0.77	2.29	76.98	8.70	1.02	12.14	87.85	78.13	9.72	8.03
<i>Kl</i>	11.27	1.00	2.14	81.02	3.25	0.55	13.77	86.29	82.49	3.80	21.70

Fatty acids: c16:0 palmitic acid, c16:1 palmitoleic acid, c18:0 stearic acid, c18:1 oleic acid, c18:2 linoleic, c18:3 linolenic, SFA saturated fatty acid, UFA unsaturated fatty acid, MUFA monosaturated fatty acid, PUFA polyunsaturated fatty acid.

3.2. DSC analysis

Figure 1 exhibits DSC thermograms for the ‘Pi-I’, ‘Hj’, and ‘Ar’ samples: cooling curves (Fig. 1A), heating curves (Fig. 1B) and the initial curve of the oxidation process (Fig. 1C). In addition, thermal parameters were obtained from the thermograms for all VOOs (Table 2).

3.2.1. DSC analysis of cooling thermogram

Cooling curves from 25 to -80°C (Fig. 1A), showed a typical DSC cooling thermograms for this type of vegetable oil, as previously reported in literature [16, 17, 19, 23-25, 28], with two exothermic events, a well-defined main peak (P_c) and other secondary peak, not so well defined.

The crystallization peaks in the DSC thermograms showed an initial temperature of crystallization (t_0) with values from -19.9 to -7.6°C , the peak for temperature of crystallization (P_c) achieved values between -61.9 and -40.6°C , the peak for temperature of end crystallization (t_e) showed values ranged between -46.0 and -76.9°C , the peak area related to enthalpy of crystallization (ΔH) with values between 44.32 to 84.91 J/g and the temperature difference between t_0 and t_e (R) ranged from

26.1°C to 69.3°C. Differences for peak maximum and shapes were previously attributed to the difference in fatty acid composition/or initial oxidative status for this oil [16, 17, 26, 32], as shown in Fig. 1A where three quite different cooling curves were reported.

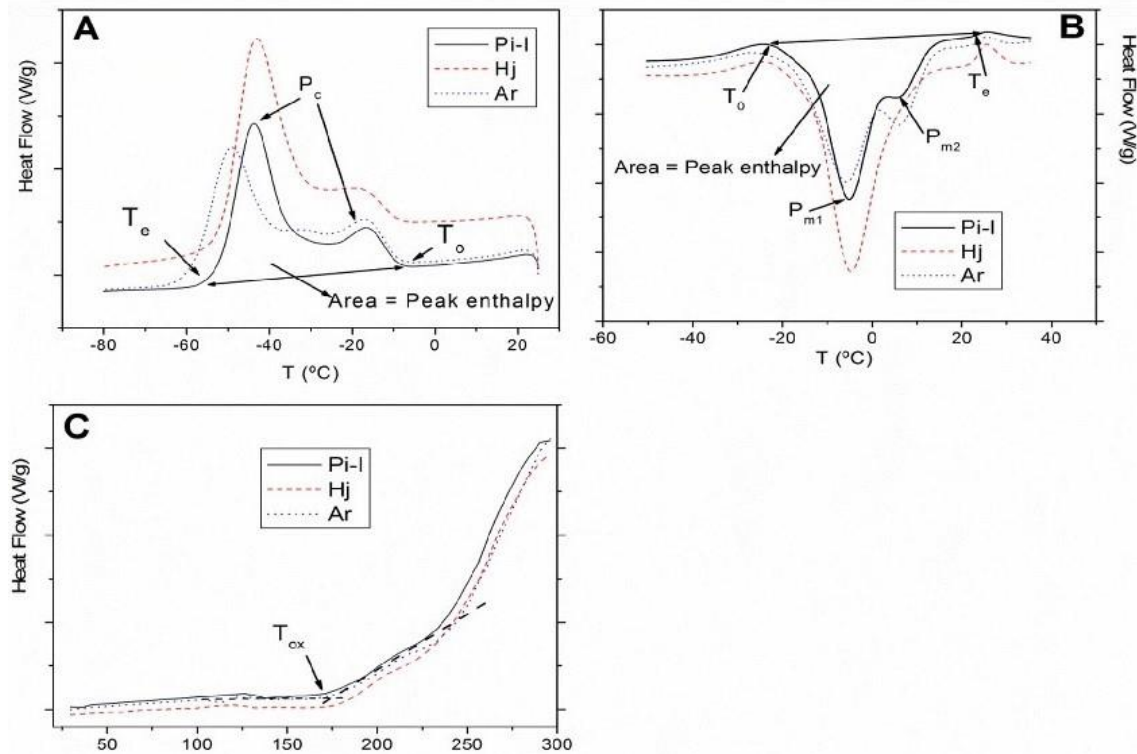


Figure 1. Representative DSC thermograms of three selected varieties: 'Pi-l', 'Hj', and 'Ar', (A) DSC thermogram during cooling from room temperature to -80°C , (B) DSC melting thermogram during heating from -80 to 25°C and (C) DSC oxidation thermogram during heating from 25 to 300°C . (Scanning rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for the three thermograms).

3.2.2. DSC analysis of heating thermograms

Heating curves from -80 to 25°C (Fig. 1B), showed the heating profiles with an endothermic phase transition with two well defined peaks due to melting. Similar melting shapes were described in previous works [16, 17, 19, 25, 32, 33]. Table 2 showed the melting thermal parameters. The melting peaks in the DSC thermograms exhibited an initial melting temperature (t_0) with values between -51.1 and -20.0°C for the 'Me' and 'Kl' varieties, respectively. The temperature of melting for the minor peak (P_{m1}) show values from -2.9 to -7.4°C , corresponding to the 'Pi-l' and 'Ma' varieties, respectively. In general, can be observed that for varieties with higher PUFA content showed lower P_{m1} values, similar behaviors were described by Jiménez

et al. [16]. The temperature of melting for the major peak (P_{m2}) was comprised between 'Me' (3.0°C) and 'T.L' (8.1°C) varieties. For the peak temperature of end melting (t_e), it showed values ranged between 6.8 and 10.8 °C for the 'Me' and 'Ma' varieties, respectively. The peak area as enthalpy of melting (ΔH) values varied between 52.73 to 74.99 J/g corresponding to the 'Pi-I' and 'Ma' varieties, respectively. The temperature difference between t_o and t_e (R) ranged from 10.9°C ('Pi-I' variety) to 44.3°C ('Me' variety).

Table 2. DSC parameters obtained from transition phase of the thermograms for the sixteen VOOs. AH, enthalpy; P_c , temperature of the major peak of crystallization phase; P_{m1} , temperature of the major peak of melting phase; P_{m2} , temperature of the minor peak of melting phase; t_o and T_e , initial and end temperature of the transition phase, respectively; R , range of the transition phase (temperature difference between t_o and t_e); T_{ox} , initial temperature of the oxidation process.

VOO Variety	Cooling treatment					Heating treatment					Oxidation	
	ΔH	Temperatures				ΔH	Temperatures				Temperatures	
	(J/g)	(°C)				(J/g)	(°C)				(°C)	
	ΔH	P_c	t_o	t_e	R	ΔH	P_{m1}	P_{m2}	t_o	t_e	R	T_{ox}
<i>Pi-I</i>	44.32	-42.6	-12.9	-51.1	38.2	55.07	-4.3	6.7	-20.8	9.9	10.9	180.4
<i>Hj</i>	62.28	-41.8	-13.6	-49.7	36.1	70.99	-4.4	5.3	-22.0	8.3	14.0	178.0
<i>Ar</i>	51.08	-47.8	-11.9	-60.3	48.4	61.38	-6.2	7.4	-24.2	10.4	13.8	172.9
<i>Bl-I</i>	53.97	-61.9	-7.6	-76.9	69.3	52.73	-5.9	7.7	-26.2	9.5	16.5	160.4
<i>Bl-II</i>	65.00	-55.2	-8.4	-72.8	64.4	61.71	-6.6	7.5	-25.4	7.5	17.9	162.0
<i>M.P</i>	65.71	-42.8	-16.2	-50.6	34.4	73.34	-3.6	5.6	-24.7	8.5	16.2	166.5
<i>Mo</i>	70.25	-50.3	-12.9	-65.8	52.9	65.22	-7.4	7.3	-30.0	10.8	19.2	161.0
<i>Fr</i>	84.01	-51.1	-13.4	-67.6	54.2	70.31	-6.6	6.0	-30.5	9.5	21.0	161.8
<i>V.B</i>	58.30	-53.1	-11.2	-67.1	55.9	60.57	-7.1	5.1	-30.9	7.5	23.5	162.8
<i>T.L</i>	63.99	-53.5	-11.4	-67.3	55.9	65.31	-4.8	8.1	-31.5	10.6	20.9	177.2
<i>N.C</i>	69.26	-47.3	-15.8	-58.8	43.0	68.46	-5.4	6.1	-27.7	9.7	18.1	170.2
<i>Kn</i>	68.09	-45.2	-14.8	-55.2	40.4	73.08	-4.8	4.8	-26.3	8.3	18.0	159.5
<i>Pi-II</i>	68.86	-40.9	-15.6	-47.0	31.4	74.99	-2.9	6.1	-20.1	9.1	11.0	170.8
<i>A.I</i>	65.15	-56.7	-10.9	-71.7	60.8	62.81	-5.3	6.9	-28.3	9.4	19.0	161.0
<i>Me</i>	62.61	-43.9	-19.5	-50.9	31.4	72.50	-6.2	3.0	-51.1	6.8	44.3	163.6
<i>Kl</i>	63.28	-40.6	-19.9	-46.0	26.1	73.17	-4.6	5.5	-20.0	8.8	11.2	177.8

3.2.3. DSC analysis of oxidation thermograms

For the analysis of the DSC oxidation process, that other authors have analyzed in more detail [30], only was studied the beginning of the process from 25 to 300°C. Figure 1C showed the initial curve of the oxidation process for the 'Pi-I', 'Hj', and 'Ar' samples. Two zones can be observed, the first with a slight increase of the curve slope, and other where occurs a sharp change of the slope with a great increment of the heat

flow. Similar shapes for the beginning of the oxidation process were described previously [16, 30]. Different initial temperatures of the oxidation process (t_{ox}) can be observed for each oil sample (Table 2), showing values comprised between 159.5 and 180.4°C for the ‘Kn’ and ‘Pi-I’ varieties, respectively.

3.3. Physical properties

3.3.1. Density

Table 3 shows the density values at different temperatures (10, 20, 30 and 40°C) for the sixteen VOOs. Density values were in a range from 0.904 to 0.915 g/cm³, depending on temperature. According to standard deviation values of different samples ($sd \leq 0.001$), and one-way analysis of variance performed, can be observed significant differences between densities of several VOOs varieties.

Table 3. Density values at different temperature for the sixteen VOOs (Standard deviations ≤ 0.001 g/cm³).

VOO Variety	Density (g/cm ³)			
	10	20	30	40
<i>Pi-I</i>	0.912 ^{bcd}	0.908 ^e	0.907 ^f	0.904 ^h
<i>Hj</i>	0.913 ^{bcd}	0.910 ^{de}	0.909 ^{cdef}	0.905 ^{ef}
<i>Ar</i>	0.913 ^{bc}	0.911 ^{abcd}	0.909 ^{cdef}	0.906 ^{de}
<i>Bi-I</i>	0.914 ^{ab}	0.912 ^{abcd}	0.911 ^{abc}	0.907 ^{bcd}
<i>Bi-II</i>	0.914 ^{ab}	0.912 ^{abc}	0.911 ^a	0.908 ^{ab}
<i>M.P</i>	0.911 ^e	0.911 ^{abcd}	0.910 ^{abcde}	0.907 ^{cd}
<i>Mo</i>	0.915 ^a	0.912 ^{ab}	0.911 ^{ab}	0.908 ^{abc}
<i>Fr</i>	0.913 ^{cde}	0.911 ^a	0.911 ^a	0.908 ^a
<i>V.B</i>	0.911 ^{de}	0.911 ^{bcd}	0.910 ^{abcd}	0.905 ^{ef}
<i>T.L</i>	0.913 ^{bcd}	0.912 ^{abc}	0.911 ^{abc}	0.905 ^{efg}
<i>N.C</i>	0.912 ^{cde}	0.911 ^{abcd}	0.909 ^{bcd}	0.904 ^{fgh}
<i>Kn</i>	0.911 ^{cde}	0.910 ^{cd}	0.909 ^{cdef}	0.904 ^{fgh}
<i>Pi-II</i>	0.911 ^e	0.910 ^{cde}	0.908 ^{def}	0.904 ^{fgh}
<i>A.I</i>	0.911 ^{cde}	0.910 ^{de}	0.908 ^{ef}	0.904 ^h
<i>Me</i>	0.912 ^{cde}	0.911 ^{abcd}	0.910 ^{abcd}	0.905 ^{ef}
<i>KI</i>	0.911 ^{cde}	0.910 ^{cd}	0.909 ^{cdef}	0.904 ^{gh}

Standard deviations ≤ 0.001 g/cm³. For letters a–h, the same letters in the same column do not significantly differ ($n = 2, p < 0.05$).

Figure 2A illustrates the relationship between density and temperature for ‘Pi’, ‘Hj’, and ‘Ar’ VOOs, with a linear decrease for both variables according to Eq. (1) and similar to that found by other authors [7, 13]. The values of the m and b were calculated for each VOO sample (Table 4). The parameters b and m were ranged from -3×10^{-4} to -1×10^{-4} and from 0.913 to 0.917, respectively. According to these results, it is worth

mentioning that temperature is a more important variable affecting oil density than the VOOs composition.

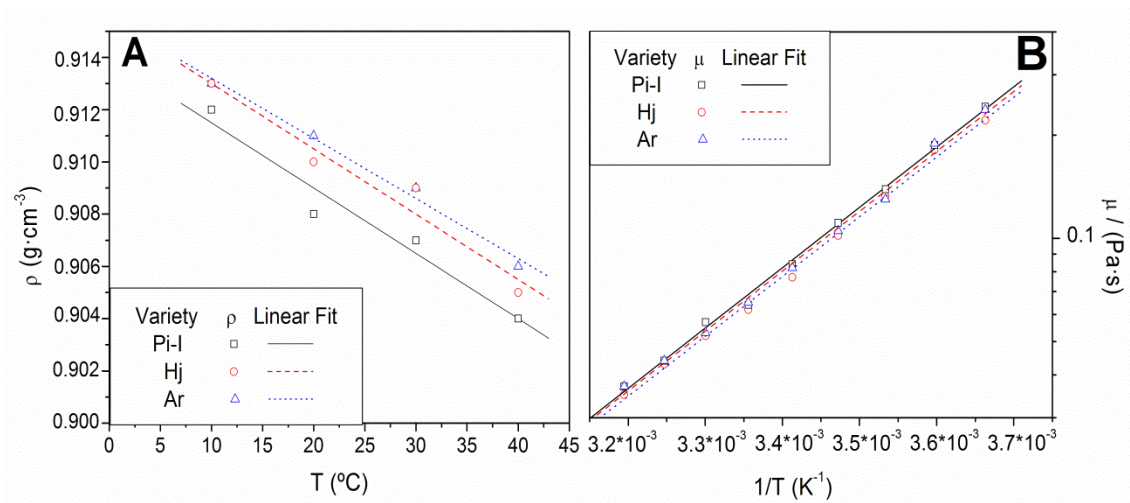


Figure 2. (A) Evolution of density values (ρ) as a function of temperature (T) for the three selected VOO varieties: 'Pi-I', 'Hj', and 'Ar'. (B) Variation of the dynamic viscosity (μ) as a function of the inverse temperature ($1/T$) for three selected VOOs varieties: 'Pi-I', 'Hj', and 'Ar'.

3.3.2. Dynamic viscosity

Figure 3A illustrates shear stress versus shear rate for the 'Pi-I' variety at three temperatures (10, 20, and 30°C). As can be observed, the shear stress is directly proportional to the shear rate and the slope corresponded to the dynamic viscosity. Results exhibited a Newtonian behavior, as described in previous works [8, 29]. The rheograms obtained for the other varieties were similar (data not shown), dynamic viscosity values for different temperatures are shown in Table 5.

Figure 3B shows oil dynamic viscosity as a function of temperature for the three selected varieties ('Pi-I', 'Hj', and 'Ar'). As expected, a decrease in dynamic viscosity as a function of temperature was observed. All the samples exhibited the same dynamic viscosity pattern over temperature. In fact, although differences in chemical composition were observed, dynamic viscosity values seem to be similar for the rest of VOOs (Table 5). Various empirical expressions have been proposed relating dynamic viscosity to temperature [13, 14]. However, in this case, the Arrhenius model (Eq. (2)) describes the effect of temperature on VOO viscosity. The logarithm of the dynamic viscosity ($\ln \mu$) versus the inverse temperature ($1/T$) (Eq. (3)) were plotted for 'Pi-I',

'Hj', and 'Ar' oils in Fig. 2B, showing a linear relationship which confirmed that Arrhenius model let to describe the experimental data:

$$\ln \mu = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

The linear model parameters were estimated with the least square method with a good adjustment. Values of R^2 , ranging from 0.995 to 0.999 (Table 4), revealed that the Arrhenius model was efficient to describe the experimental data. The values of E_a and A were calculated for each VOO from slopes and intercepts of the Arrhenius plot, respectively (Table 4). E_a ranged from 30.65 to 33.63 kJ/mol whereas A from 8.49×10^{-8} to 2.73×10^{-7} Pa · s. All these calculated values were quite similar to those found for four monovarietal VOOs by Bonnet et al. [8].

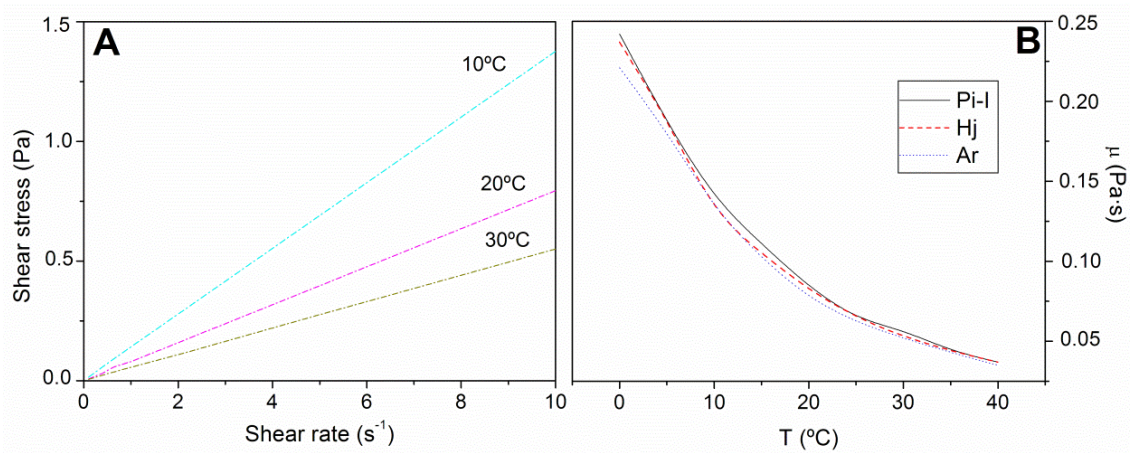


Figure 3. (A) Rheograms for 'Pi-I' VOO for three selected temperatures: 10, 20 and 30°C. (B) Evolution of dynamic viscosity (μ) as a function of temperature (T) for the three selected VOOs: 'Pi-I', 'Hj', and 'Ar'.

3.4. Correlation between FA composition, thermal and physical properties

Pearson correlation coefficients (Table 6) were calculated among main FA (also grouped in SFA, UFA, MUFA, PUFA, and MUFA/PUFA) and thermal parameters of the cooling. As can be observed, in Table 6, enthalpy (ΔH) of crystallization was not influenced by chemical composition of VOO, since fatty acid composition was not correlated with this thermal property. On the contrary, all the other thermal properties obtained from the cooling thermograms were statistically correlated with FAs, whether free or grouped according to their unsaturation degree. In particular, C16:0, C18:1, C18:2, SFA, UFA, MUFA, PUFA, and MUFA/PUFA, exhibited highly

significant correlation with P_c , t_o , t_e , and R . However t_o showed a lower correlation with C18:2, PUFA and MUFA/PUFA. Similar results were previously reported by Chiavaro et al. [26] in Italian virgin olive oils, where enthalpy of crystallization was not influenced by the chemical composition, but all the other thermal properties obtained from the cooling thermograms were statistically correlated with the FAs, as well as TAG and lipid oxidation products.

Table 4. Coefficients of the (A) correlation between density and temperature and (B) Arrhenius model for the sixteen VOOs.

VOO Variety	A			B		
	R^2	b	m	R^2	E_a (J/mol)	A(Pa·s)
<i>Pi-I</i>	0.954	-3E-04	0.914	0.995	33434	9.54E-08
<i>Hj</i>	0.954	-3E-04	0.915	0.996	33635	8.49E-08
<i>Ar</i>	0.989	-2E-04	0.915	0.997	33416	8.99E-08
<i>Bl-I</i>	0.931	-2E-04	0.916	0.999	31063	2.27E-07
<i>Bl-II</i>	0.953	-2E-04	0.916	0.999	31760	1.87E-07
<i>M.P</i>	0.786	-1E-04	0.913	0.999	31489	1.90E-07
<i>Mo</i>	0.968	-2E-04	0.917	0.999	31398	2.07E-07
<i>Fr</i>	0.882	-2E-04	0.914	0.999	31141	2.12E-07
<i>V.B</i>	0.730	-2E-04	0.914	0.999	31957	1.67E-07
<i>T.L</i>	0.806	-3E-04	0.916	0.998	31802	1.74E-07
<i>N.C</i>	0.889	-3E-04	0.915	0.999	30650	2.73E-07
<i>Kn</i>	0.834	-2E-04	0.914	0.998	31163	2.27E-07
<i>P-II</i>	0.920	-2E-04	0.914	0.999	31084	2.40E-07
<i>A.I</i>	0.920	-2E-04	0.914	0.998	31901	1.59E-07
<i>Me</i>	0.834	-2E-04	0.915	0.999	33398	9.32E-08
<i>Kl</i>	0.834	-2E-04	0.914	0.995	31348	2.05E-07

The dependence of the crystallization phase on oil composition was investigated correlating the temperature of the major peak from crystallization phase (P_c) with the FA composition. Two high correlations were observed between P_c and C18:1 (Fig. 4A) with $r = 0.996$ ($p < 0.001$) and C18:2 with $r = -0.984$ ($p < 0.001$). This significant fit demonstrates that some of the main FAs of VOOs (C18:1 and C18:2) are the main responsible of oil crystallization temperatures. A decrease in the crystallization temperature is related to a higher proportion of C18:2 and lower percent of C18:1. Similar results have been previously reported by other authors [16, 17, 33]. Jiménez et al. [16] found high correlation values ($R^2 = 0.95$) between P_c and C18:1 and C18:2 content, as well as with SFA/UFA and MUFA/PUFA for six different VOOs. In the work were observed as high R values (range between t_o and t_e) were related to VOOs from varieties with high C18:2 content ('Blanqueta' variety), while that VOOs from varieties

Table 5. Dynamic viscosity (μ) as a function of the temperature (T) for the sixteen VOOs (Standard deviations ≤ 0.001 Pa \cdot s).

VOO Variety	Dynamic Viscosity (Pa \cdot s)								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
PI-I	0.242 ^a	0.187 ^a	0.139 ^a	0.111 ^a	0.084 ^a	0.068 ^a	0.057 ^a	0.044 ^c	0.037 ^{cd}
Hj	0.237 ^b	0.189 ^b	0.130 ^e	0.105 ^{bcd}	0.082 ^{bc}	0.065 ^{bc}	0.053 ^{cd}	0.044 ^{cd}	0.037 ^{cd}
Ar	0.221 ^c	0.181 ^c	0.133 ^{cd}	0.102 ^{de}	0.079 ^{ef}	0.062 ^f	0.052 ^{efg}	0.043 ^e	0.035 ^e
BI-I	-	-	0.126 ^f	0.099 ^{fg}	0.076 ^g	0.063 ^f	0.051 ^{ghi}	0.042 ^{fg}	0.035 ^{fg}
BI-II	-	-	0.124 ^g	0.100 ^{ef}	0.077 ^{fg}	0.062 ^f	0.050 ^{hi}	0.042 ^{fg}	0.035 ^{ef}
M.P	-	-	0.139 ^a	0.108 ^b	0.085 ^a	0.068 ^{cde}	0.055 ^b	0.046 ^a	0.038 ^a
MO	-	-	0.132 ^{de}	0.103 ^{de}	0.083 ^{ab}	0.064 ^{de}	0.053 ^{cde}	0.044 ^c	0.037 ^{bc}
Fr	-	-	0.126 ^f	0.099 ^{fg}	0.078 ^{ef}	0.062 ^f	0.051 ^{fgh}	0.042 ^e	0.036 ^d
V.B	-	-	0.134 ^{bc}	0.106 ^{bc}	0.082 ^c	0.066 ^b	0.054 ^{bc}	0.044 ^e	0.037 ^{cd}
T.L	-	-	0.131 ^{de}	0.102 ^{de}	0.081 ^{ef}	0.065 ^{bcd}	0.053 ^{cde}	0.042 ^f	0.037 ^{bc}
N.C	-	-	0.126 ^f	0.099 ^{fg}	0.080 ^{de}	0.064 ^e	0.052 ^{def}	0.043 ^d	0.036 ^e
Kn	-	-	0.131 ^{de}	0.102 ^{de}	0.081 ^{cd}	0.064 ^e	0.053 ^{cd}	0.044 ^{cd}	0.037 ^b
PI-II	-	-	0.134 ^{bc}	0.104 ^{fg}	0.082 ^{bc}	0.067 ^a	0.055 ^b	0.045 ^b	0.038 ^a
Al	-	-	0.125 ^{fg}	0.097 ^g	0.078 ^{fg}	0.060 ^g	0.049 ^j	0.041 ^{gh}	0.034 ^h
Me	-	-	0.136 ^b	0.107 ^{bc}	0.084 ^a	0.066 ^b	0.053 ^{cde}	0.044 ^{cd}	0.035 ^{gh}
Kl	-	-	0.127 ^f	0.099 ^{fg}	0.081 ^c	0.065 ^{cde}	0.050 ^{ij}	0.041 ^h	0.037 ^{bc}

Standard deviations ≤ 0.001 Pa \cdot s. For letters a-j, the same letters in the same column do not significantly differ ($n = 3, p < 0.05$).Table 6. Pearson correlation coefficients (r) between FAs compositions and DSC parameters obtained from transition phase of the thermograms for the sixteen VOOs.

FA (%)	Cooling				Melting				Oxidation			
	ΔH (J/g)	P_c (°C)	t_o (°C)	t_e (°C)	R (°C)	ΔH (J/g)	P_{m1} (°C)	P_{m2} (°C)	t_o (°C)	t_e (°C)	R (°C)	t_{ox} (°C)
C16:0	-0.027	-0.932 ^{***}	0.882 ^{***}	-0.939 ^{***}	0.954 ^{***}	-0.695 ^{***}	-0.481	0.808 ^{***}	0.074	0.405	-0.135	-0.398
C16:1	-0.041	-0.808 ^{**}	0.702	-0.771	0.778 ^{***}	-0.575 [*]	-0.206	0.750	0.059	0.379	-0.119	-0.251
C18:0	-0.343	0.378	-0.073	0.42	-0.343	0.085	0.453	-0.399	0.225	-0.536 [*]	-0.125	0.255
C18:1	-0.005	0.996 ^{***}	-0.846 ^{***}	0.983 ^{***}	-0.979 ^{***}	0.671	0.562	-0.604 [*]	0.137	-0.192	-0.096	0.529 [*]
C18:2	0.049	-0.984 ^{***}	0.767	-0.968 ^{***}	0.947 ^{***}	-0.614 [*]	-0.623 ^{**}	0.464	-0.268	0.092	0.235	-0.584 [*]
C18:3	0.343	-0.730 ^{**}	0.47	-0.712 ^{**}	0.672 ^{**}	-0.224	-0.372	0.23	-0.405	-0.007	0.375	-0.714 ^{**}
SFA	-0.088	-0.933 ^{***}	0.929	-0.932 ^{***}	0.962 ^{***}	-0.728 ^{***}	0.411	0.787 ^{***}	0.117	0.339	-0.165	-0.388
UFA	0.093	0.933 ^{***}	-0.931 ^{***}	0.932 ^{***}	-0.963 ^{***}	0.734 ^{***}	0.441	-0.788 ^{***}	-0.117	-0.34	0.164	0.385
MUFA	-0.009	0.995 ^{***}	-0.843 ^{***}	0.984 ^{***}	-0.979 ^{***}	0.667 ^{**}	0.577 [*]	-0.586 [*]	0.149	-0.178	-0.11	0.540 [*]
PUFA	0.06	-0.985 ^{***}	0.764 ^{***}	-0.969 ^{***}	0.947 ^{***}	-0.606 [*]	-0.620 [*]	0.461	-0.276	0.09	0.242	-0.595 [*]
MUFA/PUFA	-0.121	0.862 ^{***}	-0.672 ^{**}	0.897 ^{***}	-0.868	0.504 [*]	0.731 ^{**}	-0.346	0.453	-0.105	-0.407	0.633 ^{**}

*, **, ***: significant at $p < 0.05$, $p < 0.01$ and $p < 0.001$, respectively.

with high C18:1 content, ('Picual' or 'Hojiblanca'), showed a reduction in R value. Similar behaviors have been obtained in this study (Table 6), for the same varieties [16], as 'Pi', 'Hj', 'Ar', 'BI-II', and 'BI-I', and the other VOOs varieties studied with high C18:1 content (as 'KI', 'Me', or 'M.P') show high P_c values and low R values. Those VOOs from 'A.I', 'V.B' or 'T.L,' with lower C18:1 content and simultaneously high C18:2 content, showed low P_c values and high R values.

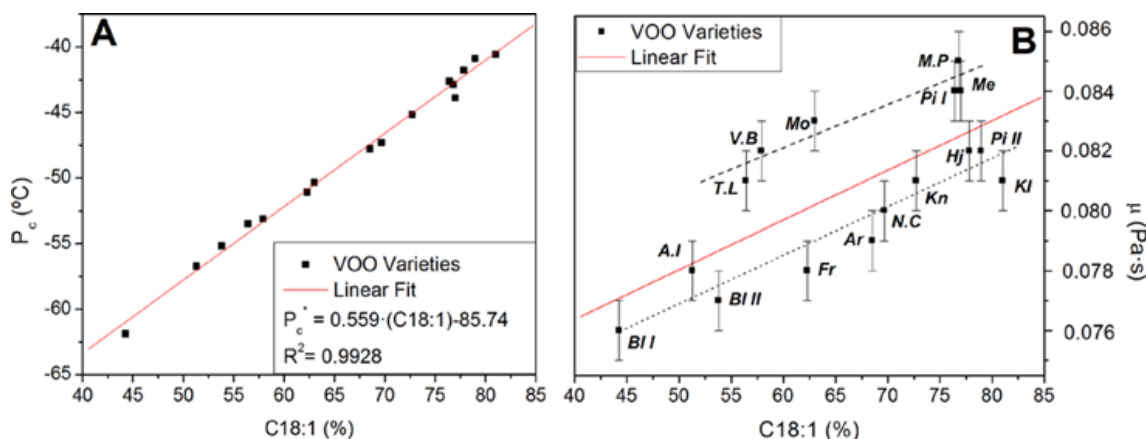


Figure 4. Correlations between the oleic acid (C18:1) content of VOOs and the corresponding to (A) temperature of the major peak of crystallization phase (P_c) and (B) dynamic viscosities (μ).

As for the cooling process, (Table 6), correlation coefficients (r) were also calculated among main FA (also grouped in SFA, UFA, MUFA, PUFA, and MUFA/PUFA) and thermal parameters of the melting process. However, in general were not found high correlations between thermal properties and FA composition. This can be explained considering that crystallization transitions were well-known to be more interpretable than those obtained upon heating, where melting-re-crystallization phenomenon, named polymorphism, could occur for the original oil crystals [19, 28].

Respect to the oxidation process, Jiménez et al. [16] established a high correlation between the time in which occurs t_{ox} and the oxidative stability (hours at 98°C) measured by Rancimat method. Monovarietal oils with greater oxidative stability had higher C18:1 content and oxidation time, while those with lower C18:1 content, with lower oil stability, had smaller oxidation times. For the oils analyzed high correlations (r) (Table 6) between t_{ox} and oleic acid (C18:1) were not found, and generally with none of the FAs. Other authors, Vecchio et al. [30], studied the thermoxidation of EVOO from different geographical proveniences (Italy, Spain and Tunisia) by DSC

thermograms which were deconvoluted into constituent peaks, to obtain more information about the thermal composition of the EVOO relating thermal properties to chemical composition. In this way, were found correlations between the thermal properties of the peaks obtained by the deconvolution of the two events of the decomposition by DSC and the chemical composition, in particular with palmitic and oleic acids and related triacylglycerols.

The dependence of viscosity on the type of vegetable oil was investigated by several authors [8-10, 14] by correlating the oil viscosity with fatty acid composition (C18:1 and C18:2 fatty acids). In this study, although a non high correlation was found (Fig. 4B), viscosity tends to increase as the amount of C18:1 fatty acid. On the other hand, although a general decrease in dynamic viscosity was observed as C18:2 fatty acid lowered (data not plotted); relationships between both parameters (dynamic viscosity and C18:2) were not found. Thus, fatty acids with more double bonds do not have a rigid and fixed structure, being loosely packed and more fluid-like behavior [9]. These results demonstrated that the major components (C18:1 and C18:2 fatty acids) appear to make a great contribution to the VOO flow behaviors.

3.5. Multivariate analysis. Relation between FA composition, thermal and physical properties

The PCA multivariate was used to relate FA composition, thermal and physical properties for the different VOOs studied. The PCA multivariate technique has been performed using values of the parameters studied with a greater Pearson correlation: two main FAs (C18:1 and C18:2), two parameters from the DSC cooling analysis (P_c and R) and one of the physical properties studied (viscosity at 20°C), generating a score and loading plot (Fig. 5).

In fact, along the first-dimension PC1 (accounting for 90% of the total variance) were differentiated the monovarietal VOOs by thermal properties and chemical composition. VOOs from varieties with higher C18:1 content and high P_c values were plotted on the right side, while on the left-hand side were situated the VOO from

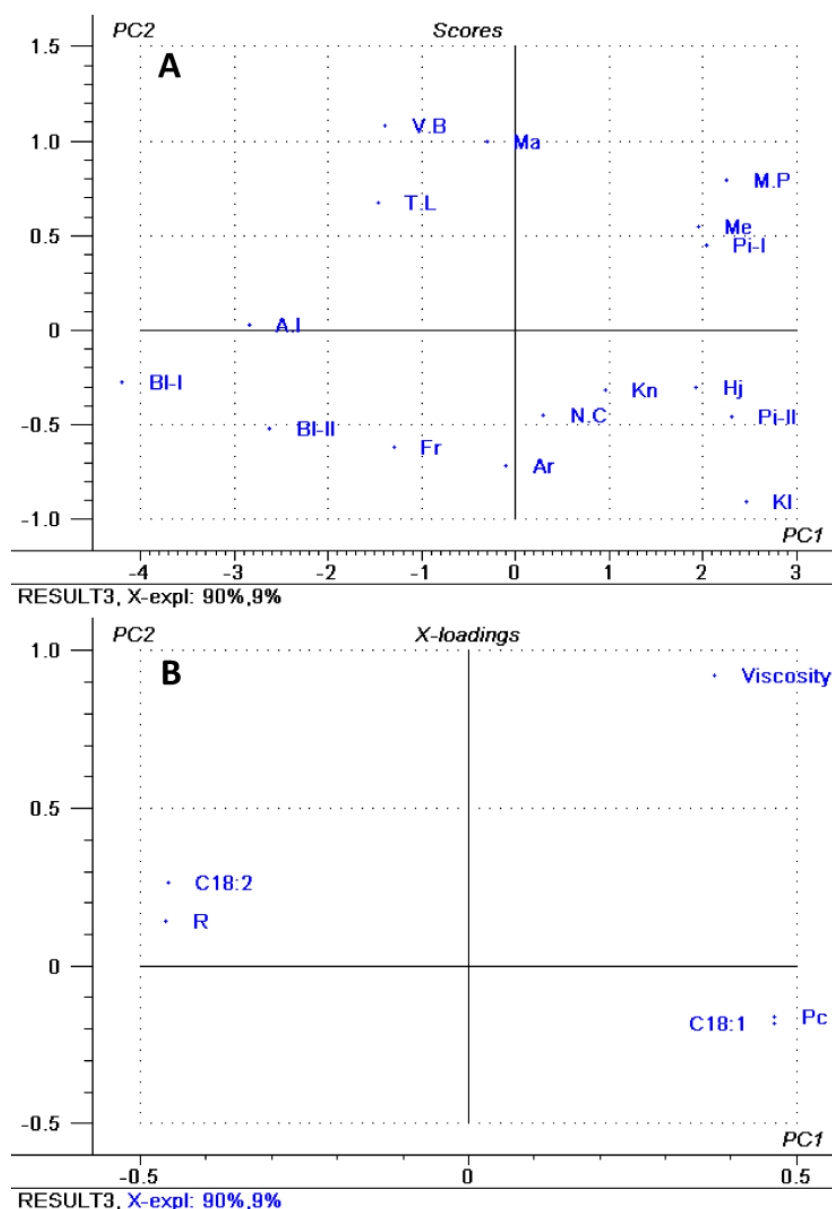


Figure 5. Score (A) and loading plot (B) of principal component analysis applied to the data set of main FAs (C18:1 and C18:2), parameters from DSC cooling analysis (P_c and R) and one of the physical properties studied (viscosity at 20°C), for the sixteen VOOs.

varieties with higher C18:2 content and high R values. On the other hand, VOO from varieties with high viscosity values were differentiated between the second dimension PC2 (accounting for 9% of the total variance), which were located at the top side of the plot. Comparisons between the two PCA plots put forward that 'BI-I', 'BI-II', 'A.I', 'Fr', and 'Ar' varieties were mainly discriminated by the C18:2 and R variables, whereas the 'N.C', 'K.N', 'Hj', 'Pi-II', and 'KI' varieties were mainly separated by the C18:1 and P_c variables. The 'T.L', 'V.Bv', 'Ma', 'Me', 'Pi-I', and 'M.P' varieties were differentiated by the viscosity variable. Consequently, data obtained by the

multivariate analysis confirmed those results previously obtained, showing that VOOs with high C18:1 content were related to high P_c values (Fig. 4A) and simultaneously to the viscosity values (Fig. 4B). In addition, VOO from varieties with high C18:2 content were related to high R values.

4. Conclusions

A first approach has been presented about the effect of FA composition and temperature on the physical (density and dynamic viscosity) and thermal properties (from crystallization, melting and oxidation processes) of VOO. As expected, oil density decreases linearly with increasing temperature for all VOOs and Arrhenius model described the effect of temperature on viscosity, showing a Newtonian behavior. Moreover, high correlation coefficients between thermal properties (temperature of the peak of crystallization phase, P_c) and FAs composition (C18:1 and C18:2) were found. Although non good correlations between oil viscosity and fatty acid composition could be found, the viscosity tends to increase as the amount of C18:1 fatty acid. These similar behaviors between main FAs (C18:1 and C18:2), parameters of the DSC cooling analysis (P_c and R), and physical properties studied (viscosity at 20°C) were also described by multivariate analysis (PCA). As a consequence, the information in this manuscript, both physical and thermal properties and its correlation with composition, can be considered to be important for many applications such as equipment design, storing and handling process to improve some aspects of the extraction process in olive oil mill. However, further research would be necessary to relate more compositional parameters (the location of double bonds, TAGs...), with physical and thermal properties of VOOs.

Acknowledgements: This work was supported by, a fellowship from Ministry of Science and Innovation (Spain) associated to the project FPI-INIA RTA2009-00002-00-0, and the project INIA-FEDER RTA 2010-00013-c02-01. The authors gratefully acknowledge their financial support. *The authors have declared no conflicts of interest.*

References

- [1] Olive Oil Council, Trade Standard Applying to Olive Oils and Olive-pomace Oils, COI/T.15/NC no. 3/Rev. 2, 2006, Madrid, Spain.
- [2] Kiritsakis, A., Christie, W., in: Harwood, J. L., Aparicio, R. (Eds.), Handbook of Olive Oil Aspen Publishers, Gaithersburg (Maryland) 2000, pp 129–151.
- [3] Cerretani, L., Bendini, A., Del Caro, A., Piga, A., et al., Preliminary characterization of virgin olive oils obtained from different cultivars in Sardinia. *Eur. Food Res. Technol.* 2006, 222, 354–361.
- [4] Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D., Influence of olive processing on virgin olive quality. *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.* 2002, 104, 587–601.
- [5] Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgoog, D. R., Jr., Bishop, A. G., et al., Olive oil volatile compounds, flavor development and quality: A critical review. *Food Chem.* 2007, 100, 273–286.
- [6] Davis, M. L., Wastewater Engineering: Design Principles and Practice, McGraw-Hill Professional, New York (United States) 2010.
- [7] Esteban, B., Riba, J. R., Baquero, G., Ruis, A., Puig, R., Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass Bioenerg.* 2012, 42, 164–171.
- [8] Bonnet, J. P., Devesvre, L., Artaud, J., Moulin, P., Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.* 2011, 113, 1019–1025.
- [9] Kim, J., Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.-H., Lee, S., Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chem.* 2010, 118, 398–402.
- [10] Fasina, O. O., Hallman, H., Craig-Schmidt, M., Clements, C., Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2006, 83, 899–903.
- [11] Olive Oil Council, Method for the organoleptic assessment of extra virgin olive oil applying to use a designation of origin, COI/T.20/Doc. no. 22, 2005. Madrid, Spain.
- [12] Koriyama, T., Wongso, S., Watanabe, K., Abe, H. J., Fatty acid compositions of oil species affect the 5 basic taste perceptions. *J. Food Sci.* 2002, 67, 868–873.
- [13] Rodenbush, C. M., Hsieh, F. H., Viswanath, D. D., Density and viscosity of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 76, 1415–1419.
- [14] Noureddini, H., Teoh, B. C., Davis Clements, L., Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1992, 69, 1189–1191.
- [15] Lawlwer, P. J., Dimick, P. S., in: Akoh, C. C. Min, D. B., (Eds.), Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology, 3rd., CRC Press, Boca Ratón (EE.UU) 2008, pp 245–266.

- [16] Jimenez, A., Beltran, G., Application of differential scanning calorimetry at the characterization of the virgin olive oil. *GrasasAceites* 2003, 54, 403–409.
- [17] Jimenez, A., Beltran, G., Aguilera, M. P., Uceda, M., Differential scanning calorimetry. Influence of virgin olive oil composition on its thermal profile. *Grasas Aceites* 2007, 58, 122–129.
- [18] Biliaderis, C. G., Differential scanning calorimetry in food research – A review. *Food Chem.* 1983, 10, 239–265.
- [19] Tan, C. P., Che Man, Y. B., Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal properties and chemical composition. *J. Am. Oil Chem.Soc.* 2000, 77, 143–156.
- [20] Tan, C. P., Che, Y. B., Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: I. Effect of heating rate variation. *Phytochem. Anal.* 2002, 13, 129–141.
- [21] Fasina, O. O., Craig-Schmidt, M., Colley, Z., Hallman, H., Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. *LWT Food Sci. Technol.* 2008, 41, 1501–1505.
- [22] Tan, C. P., CheMan, Y. B., Quantitative differential scanning calorimetric analysis for determining total polar compounds in heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 76, 1047–1057.
- [23] Chiavaro, E., Vittadini, E., Rodriguez-Estrada, M. T., Cerretani, L., et al., Monovarietal extra virgin olive oils: Correlation between thermal properties and chemical composition. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 10779–10786.
- [24] Chiavaro, E., Rodriguez-Estrada, M. T., Barnaba, C., Vittadini, E., et al., Differential scanning calorimetry: A potential tool for discrimination of olive oil commercial categories. *Anal.Chim.Acta.* 2008, 625, 215–226.
- [25] Kotti, F., Chiavaro, E., Cerretani, L., Barnaba, C., et al., Chemical and thermal characterization of Tunisian extra virgin olive oil from Chetoui and Chemlali cultivars and different geographical origin. *Eur. Food. Res. Technol.* 2009, 228, 735–742.
- [26] Chiavaro, E., Rodriguez-Estrada, M. T., Bendini, A., Cerretani, L., Correlation between thermal properties and chemical composition of Italian virgin olive oils. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 2010, 112, 580–592.
- [27] Cerretani, L., Maggio, R. M., Barnaba, C., Toschi, T. G., Chiavaro, E., Application of partial least square regression to differential scanning calorimetry data for fatty acid quantitation in olive oil. *Food Chem.* 2011, 127, 1899–1904.
- [28] Maggio, R. M., Barnaba, C., Cerretani, L., Paciulli, M., Chiavaro, E., Study of the influence of triacylglycerol composition on DSC cooling curves of extra virgin olive oil by chemometric data processing. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 115, 2027–2044.

[29] Santos, J. C. O., Santos, I. M. G., Conceição, M. M., Porto, S. L., et al., Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, 75, 419–428.

[30] Vecchio, S., Cerretani, L., Bendini, A., Chiavaro, E., Thermal decomposition study of monovarietal extra virgin olive oil by simultaneous thermogravimetry/differential scanning calorimetry: Relation with chemical composition. *J. Agric. Food. Chem.* 2009, 57, 4793–4800.

[31] Regulation EEC/2568/91 on the characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. European Union Commission. *Off. J. Eur. Commun.* 1991, 248, 1–47.

[32] Maggio, R. M., Cerretani, L., Barnaba, C., Chiavaro, E., Application of differential scanning calorimetry-chemometric coupled procedure to the evaluation of thermo-oxidation on extra virgin olive oil. *Food Biophys.* 2012, 7, 114–123.

[33] Laddomada, B., Colella, G., Tufariello, M., Durante, M., et al., Application of a simplified calorimetric assay for the evaluation of extra virgin olive oil quality. *Food Res. Int.* 2013, 54, 2062–2068.

4.2. Modeling the settling behavior in virgin olive oil from horizontal screw solid bowl.

(Publication 2)

Contents

Abstract	111
1. Introduction.....	112
2. Material and methods.....	113
2.1. Origin of the oil	113
2.2. Experimental assays.....	114
2.3. Experimental analyses	115
2.3.1. Moisture and solid particle content.....	115
2.3.2. Particle-size distribution.....	115
2.3.3. Settling efficiency	116
2.4. CFD simulation	116
2.4.1. Problem description	116
2.4.2. Geometry, meshing and boundary cells	117
2.4.3. Physics of the model	118
2.5. Statistical analysis	118
3. Results and discussion.....	118
3.1. Particle size distribution	118
3.2. Static settling assay.....	118
3.3. CFD simulation	121
3.4. Outlook and perspectives	123
4. Conclusions.....	123
References	124



Modeling the settling behavior in virgin olive oil from a horizontal screw solid bowl



A. Gila^{a,c,*}, G. Beltrán^a, M.A. Bejaoui^a, S. Sánchez^b, I. Nopens^c, A. Jiménez^a

^a IFAPA Centro "Venta del Llano", Junta de Andalucía, P.O. Box 50, Mengibar, Jaén E-23620, Spain

^b University of Jaén, Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, Jaén, Spain

^c BIOMATH, Department of Mathematical Modelling Statistics and Bioinformatics, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Gent, Belgium

Abstract: Nowadays, in the oil mill, settling tanks are used as an alternative clarification technology to the vertical centrifuges used to clarify the virgin olive oil from the decanter. Despite the fact that these settling tanks are being implemented, there is limited knowledge on the settling process. In this preliminary work, the effect of room temperature (15, 20 and 30 °C) in the static settling of virgin olive oil ('Picual' variety) in a settling column has been studied. First, the particle-size distribution in oil was analyzed resulting in a d50 of around 165 µm. As expected, a temperature of 30 °C showed higher values of settling efficiency compared to lower temperatures (15 and 20 °C). Finally, a simulation study of this static settling case was carried out using computational fluid dynamics (CFD) in which good agreement was found compared to experimentally determined process behavior.

Keywords: *Settling tank; CFD; Graduated cylinder; Virgin olive oil; Clarification.*

Abbreviations: **VOO**, virgin olive oil; **HSSB**, horizontal screw solid bowl; **CFD**, computational fluid dynamics; **SPC**, solid particles content; **MSPC**, moisture and solid particle content.

1. Introduction

Virgin olive oil (VOO) is obtained exclusively from the fruit of the olive tree (*Olea europaea* L.) using mechanical and physical processes, such as washing, decantation, centrifugation and filtration. The latter does not lead to alterations in the oil, exclusion of oils obtained using solvents or re-esterification processes and of any mixture with other oils (IOOC, 2006).

Currently, the so-called two phase continuous extraction system is the most widespread used in the VOO extraction process (Jiménez et al., 1995 and Piacqadio et al., 1998). In this system, the horizontal screw solid bowl, so-called 'decanter', is used for a primary separation of the oil fraction from the water and solid pomace (Altieri, 2010 and Altieri et al., 2013). However, the oil resulting from the 'decanter' still contains moisture and suspended solid particles, which both have to be removed (Uceda et al., 2006 and Uceda et al., 2008). If not, this can lead to the alteration of VOO since it can induce anaerobic fermentation, hydrolysis and oxidation reactions during storage, which reduces the oil quality and sensory characteristics causing the emergence of undesired off-flavors such as fusty or muddy sediment (Ranalli, 1989, Ambrosone et al., 2002, Tsimidou et al., 2005, Gómez-Alonso et al., 2007, Jiménez and Carpio, 2008, Di Giovacchino et al., 2002, Morelló et al., 2004 and Baiano et al., 2014).

Traditionally, after liquids are sieved, the separation of liquid phases with different density is performed by vertical centrifuges. These centrifuges are characterized by a high water consumption, high wastewater production and a considerable energy consumption (Masella et al., 2009 and Masella et al., 2012). For these reasons, a growing trend appeared in the olive oil industry to substitute the centrifuges by conical bottom settling tanks in the clarification step. These tanks have a cone angle between 45° and 60° and a capacity between 400 and 10,000 L. They are equipped with a purge system (manual or automatic) and can be used both for batch and continuous operation (Humanes and Humanes, 2011 and Altieri et al., 2014). Despite the fact that settling tanks are being implemented, little knowledge on the settling process of VOO from HSSB is available. The main factors affecting this separation processes are the

density difference between liquid and solid particles, the particle size, the liquid viscosity, among others (Davis, 2010). Some of these parameters, such as oil density and viscosity, have already been studied for several vegetable oils, including olive oil (Esteban et al., 2012, Bonnet et al., 2011 and Fasina et al., 2006). These physical properties depend on the VOO fatty acid composition and are strongly affected by temperature (Gila et al., 2015). However, for other essential parameters, such as solids density and solid particle size distribution, no data was found in the literature.

Direct measurement of these separation processes are the best way to understand the behavior of liquid and solid particles flows, however they cannot be ascertained until the tank is available. Computational fluid dynamics (CFD) offers an alternative way to predict the behavior of this separation process. This tool permits to save costs and time, because it is less expensive than experiments, physical modifications are not necessary, and it can also predict which design changes are most crucial to improve performance. CFD techniques have already been applied in other separation processes (Romaní and Nirschl, 2013, Vieira and Barrozo, 2014 and Narasimha et al., 2005) including wastewater treatment that uses settling tanks to separate suspended solid sludge particles from the purified water (Stamou, 2008, Goula et al., 2008a, Goula et al., 2008b and Patziger et al., 2012). For these reasons, introduction of CFD technology in the study of oil clarification step can be very useful to obtain extra information and to improve some aspects of the extraction process in olive oil mill.

The aim of this work was the analysis of the clarification process of VOO from HSSB in settling columns at three different temperatures (15, 20 and 30 °C). In addition, a CFD model was developed for the settling column that represents and simulates this separation step.

2. Material and methods

2.1. Origin of the oil

For this work, around 9 L of VOO were taken directly from the HSSB after the vibratory sieve (with 1 mm of diameter). The oil was obtained from the 'Picual' variety olive fruits in the experimental oil mill of the research center IFAPA 'Venta del Llano' in

Mengíbar, Jaén (Spain). The experimental plant pilot was equipped with a metallic hammer mill with a 6 mm sieve, a thermobeater formed by three containers (Pieralisi, Spain) of 600 kg each, a two–three phases horizontal centrifuge Pieralisi SC-90 (working at two phases way) with a theoretical processing capacity of 45,000 kg/day. The olive paste was loaded at 750 kg/h in the horizontal centrifuge, being controlled by the automation system. The operation work conditions were: crusher velocity of 2250 rpm; kneading temperature of 28 ± 2 °C and a kneading time of 45 min.

2.2. Experimental assays

Laboratory graduated cylinders (with a volume capacity of 1000 mL) were used as settling column, with an internal diameter and height of 6 cm and 35.37 cm respectively. An aliquot of 1000 mL of VOO sample was poured into of each settling column. Prior to starting the assay, the column was shaken, in order to obtain a homogeneous suspension. The assays were carried out simultaneously at three different room temperatures (15, 20 and 30 °C) in different temperature controlled chambers. Assays were performed in triplicate. Oil samples were taken from each column with a pipette (5 mL), at 10 cm of depth from the oil upper level (Fig. 1) at different times: 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 and 1280 min.

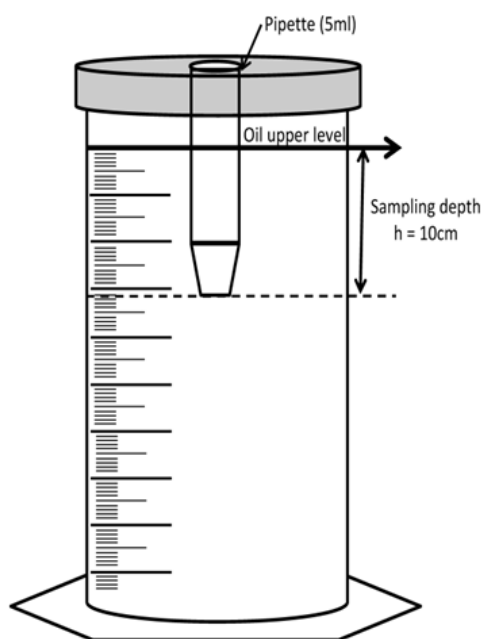


Fig. 1. Experimental device. Laboratory test tube with pipette coupled.

2.3. Experimental analyses

2.3.1. Moisture and solid particle content

To determine the moisture content, approximately 5 mL of olive oil was weighed in a ceramic capsule with filter paper. Subsequently, the oil sample was dried in an oven at 105 °C until weight stabilization. The loss of weight yields humidity (%) and volatile matter (UNE 55-020-73, 1973). After drying, impurities were retained by the paper filter and the oil was extracted with petroleum ether in a Soxhlet system. Finally, the filter paper was dried and weighed to determine impurities amount (%) (UNE 55002:1962, 1962).

2.3.2. Particle-size distribution

Particle size distribution analysis was performed using a gravitational method adopted from the ISO 13317-2, 2001 and Farmer and Beckman, 1984). The latter uses a device consisting of a laboratory cylinder with pipette coupled, as described in Section 2.2 (Fig. 1). Similar to the experimental assays, an aliquot of 1000 mL of VOO sample was poured into each of the settling columns and shaken to obtain a homogeneous suspension. Subsequently, during solid particle settling at 20 °C, a volume was pipetted at a fixed depth (10 cm) and at different settling times. Next, the solid particle content of the sample was determined (Section 2.3.3), each time measuring the quantity of the still suspended particles in the suspension. Using these obtained results, combined with the known values of VOO density and viscosity according to Gila et al. (2015), the solid particle density of 1025 kg/m³ (Alba, 2008), the sampling time and depth, the gravity value (9.81 m/s²) and applying the equation based on the Stokes law's (Eq. (1)), the distribution curve (Fig. 2) can be calculated:

$$d_p = \sqrt{\frac{18 \cdot h \cdot \mu}{t \cdot g (\rho_s - \rho_l)}} \quad (1)$$

where d_p is the particle diameter (m), h is the depth of sampling point (m), μ is the olive oil viscosity (Pa s) at 20 °C, t is the sampling time (s) after starting the assay, g is the gravity (m/s²), ρ_s is the solid particle density (kg/m³) and ρ_l is the liquid density (kg/m³) at 20°C.

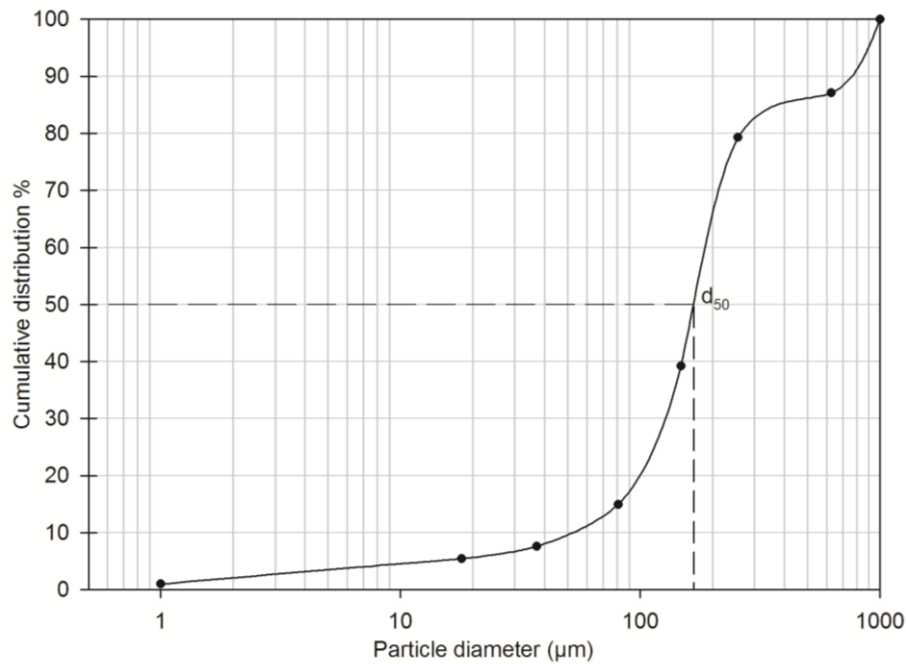


Fig. 2. Particle size distribution of a VOO sample from HSSB.

2.3.3. Settling efficiency

The settling efficiency at 80 min was estimated using following relationships (Eq. (2)):

$$n_{80} = \left[\frac{(c_i - c_{80})}{c_i} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

where n_{80} is the settling efficiency at 80 min expressed in %, c_i is the initial moisture and solid particle content (MSPC) expressed in % and c_{80} is the MSPC at 80 min expressed in %.

2.4. CFD simulation

2.4.1. Problem description

The primary phase was the olive oil and the secondary phase was the solid particles (Table 1). The range of the suspended solids was divided into 7 distinct classes (Table 2) of particles based on the discretization of the measured size distribution obtained previously (Fig. 2). The settling column contained a uniform solids volume fraction of 0.36% at the beginning of the simulation (uniform agitation of the column). Then the particles started settling due to gravity and difference between densities.

Table 1. Physical properties of virgin olive oil and solid particles used in the simulations.

Physical Properties	Phase				
	Primary Olive oil	Secondary Solid 1 Solid 2 Solid 3 Solid 4			
Density (kg/m ³)	908	925	1025	1125	1225
Viscosity (Pa·s)	0.084	-	-	-	-

2.4.2. Geometry, meshing and boundary cells

The design software GAMBIT 2.2.30 was used to build and to mesh the geometry of the model. The 3D settling column was 0.3537 m in height and 0.06 m in diameter, this is not a closed container, so the upper surface of the tube was modeled as ‘free wall’ whereas all others zones were modeled as ‘wall zone’. The selected grid was comprised of 20,492 hexagonal elements. Two other grids (one finer with 11,475 elements and one coarser with 39,889 elements) were also used to determine the effect of the overall grid resolution on predictions. While the predictions obtained using the coarse grid were found to be different from those resulting from the selected one, the difference between the predictions made by the selected and fine grids were insignificant. As a result, the solutions from the grid of 20,942 hexagonal elements were considered to be grid independent.

Table 2. Classes of solid particles used to account for the total suspended solids in the settling column

Class	Range of particle size (μm)	Mean particle size (μm)	Volume fraction (%)
A	627-1000	813.5	0.0756
B	256-627	441.5	0.1440
C	148-256	202.0	0.0864
D	81-148	114.5	0.0252
E	37-81	59.0	0.0108
F	18-37	27.5	0.0144
G	0-18	9.0	0.0036
Total volume fraction			0.3600

2.4.3. Physics of the model

The computational fluid dynamics code FLUENT 6.3.21 was used to carry out the simulations (ANSYS-Fluent, 2006). The flow was modeled as laminar, ($Re < 2100$). This case presents a liquid–solid interaction (olive oil and solid particles), so the Eulerian granular multiphase model was activated. The granular viscosity model chosen for this case was Syamlal–O’Brien (Syamlal and O’Brien, 1988), since this model was more appropriate for low volume fractions (less than 5% at the beginning of the simulation). No special boundary conditions have been defined for the walls.

2.5. Statistical analysis

For parameters b and m in Table 3, means and standard deviations were calculated using the statistical package Statistix, Version 9.1 (USA). The Statistix software was used to perform an analysis of variance (ANOVA) and Tukey’s honest significant difference test at a 95% confidence level ($p < 0.05$) in order to identify differences among groups.

3. Results and discussion

3.1. Particle size distribution

Fig. 2 presents the measured cumulative particle size distribution of VOO from the HSSB after the vibratory sieve (1000 μm). The distribution curve shows a sigmoidal shape. Around 15% of the solid particles is smaller than 81 μm and 20% of the particles is larger than 256 μm . The remaining 65% correspond to a size range between 81 and 256 μm . This results in a d_{50} of 165 μm . To the best of our knowledge, no other data about the particle size distribution of VOO from HSSB have been reported, thus the results could not be compared.

3.2. Static settling assay

The effect of room temperature (15, 20 and 30 $^{\circ}\text{C}$) on the static settling of VOO from HSSB in a column is shown in Fig. 3: (A) solid particles content, SPC, and (B) moisture and solid particle content, MSPC. The MSPC of the initial VOO is 4.58%, of which 0.36% corresponds to SPC.

As can be observed, the settling curve for the three temperatures, for both SPC and MSPC, could be divided in three phases. The first phase of hindered settling corresponded to a linear model (Eq. (3));

$$c=b+m \cdot t \quad (3)$$

where c is the MSPC expressed in %, t is the time (min), b is the intercept and m is the slope. The values of m and b for the MSPC have been calculated for each temperature (Table 3). The parameter m shows values of -4.2×10^{-2} , 4.6×10^{-2} and $5.1 \times 10^{-2}\%/min$ for 15, 20 and 30 °C, respectively. However, a somewhat higher slope ($m = -0.051$) with a smaller intercept ($b = 4.807$) are achieved for 30 °C.

Table 3. Coefficients for MSPC values (from 5 to 80 minutes) of hindered settling of the VOO from HSSB and settling efficiency for 80 minutes at three different temperatures (15, 20 and 30° C).

Temperature (°C)	$m^{(*)}$	$b^{(*)}$	R^2	Settling efficiency (%)
15	-0.042 ± 0.002^a	5.341 ± 0.011^a	0.924	55
20	-0.046 ± 0.006^b	5.363 ± 0.355^a	0.929	56
30	-0.051 ± 0.000^c	4.807 ± 0.187^a	0.905	77

(*) Mean \pm sd. Equation 3: $c=b+m \cdot t$. For letters a-c, the same letters in the same column do not significantly differ ($n=3$, $p<0.05$).

The second phase of settling, called transition phase, shows a lower rate which starts around 80 min (Kynch, 1952). As settling continues, a compressed layer of particles begins to form at the bottom of the tank. As can be observed in Fig. 3, after 80 min the settling velocity decreases until that the MSPC and SPC were stabilized around 1% and 0.04%, respectively. This third phase where the rate is stabilized is called compression settling and also was described by Kynch (1952).

In addition, settling efficiency at 80 min (inflection point between linear and hindered phases) was estimated (Table 3) by Eq. (2). After 80 min of settling similar values of n_{80} were obtained for 15 °C and 20 °C, i.e. 55% and 56% respectively, while for 30 °C the value of n_{80} was significantly higher, around 77%. This increase of the settling efficiency, according to Stoke's law (Eq. (1)), can be explained by the correlation between temperature and oil viscosity, where the oil viscosity tends to decrease when the temperature increases, and thus facilitates the settling of solid particles. An Arrhenius

type model describes the effect of temperature on oil viscosity (Bonnet et al., 2011 and Gila et al., 2015), which is expressed by Eq. (4):

$$\mu = A \exp(E_a/RT) \quad (4)$$

where μ is the oil dynamic viscosity (Pa s), A the pre-exponential factor (Pa s), E_a is the activation energy (J/mol), R is the gas constant (8.314 J/mol/K) and T the absolute temperature (K). These results about settling efficiency of the VOO from HSSB cannot be compared since there are no previous works available.

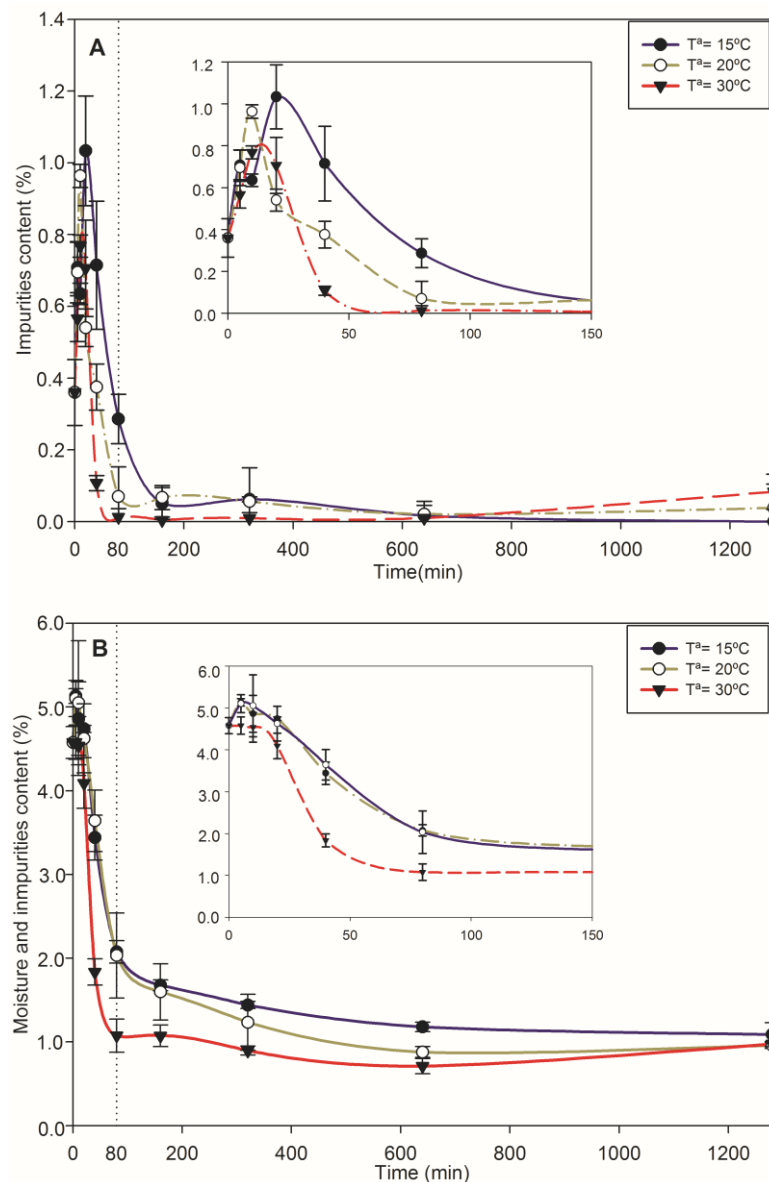


Fig. 3. Effect of temperature (15, 20 and 30 °C) on the static settling of the VOO from HSSB in a settling column: (A) solid particles content (SPC) and (B) moisture and solid particle content (MSPC).

Finally, it is noteworthy that during the first minutes of the oil settling an increase of SPC is observed. This increase can be explained by the fact that VOO from HSSB is freshly prepared and contains air microbubbles which drag the solid particles to the column top at the beginning of the settling process.

3.3. CFD simulation

As far as the comparison of the CFD model with the obtained experimental values is concerned, Fig. 4 presents both the experimentally measured and the simulated values of the SPC of the VOO from HSSB during settling in a column. For this purpose, the experimental values of the SPC of the assay at 20 °C are used. Simulated values are obtained using values of physical properties of the VOO (Table 1), such as viscosity (0.084 Pa s) and density (908 kg/m³) borrowed from a previous study (Gila et al., 2015). 28 simulations are carried out, analyzing the settling process of 7 solid particle classes (Table 2) with four different density values (Table 1).

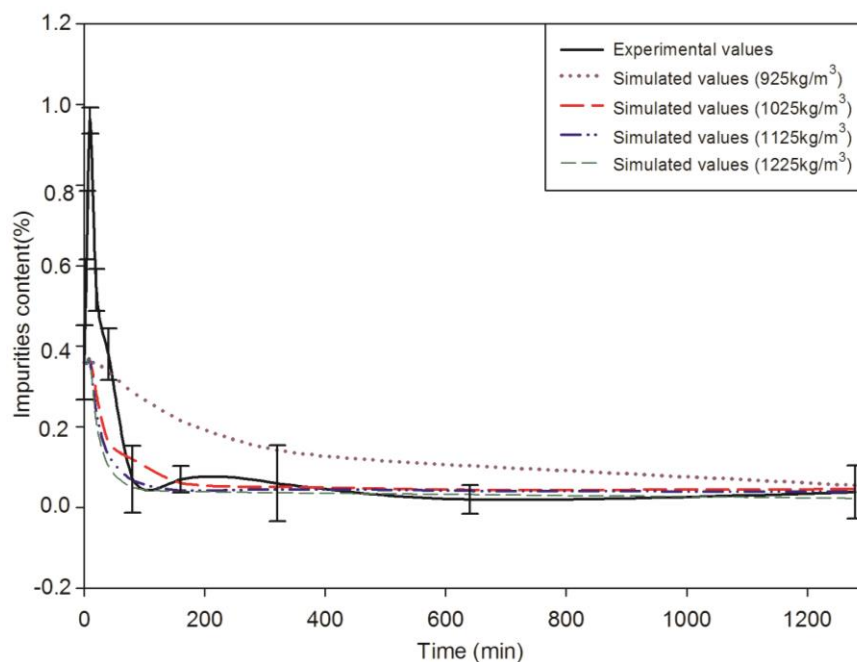


Fig. 4. Simulated (CFD) and experimental values for SPC of VOO from HSSB. Simulations of different particle densities (925, 1025, 1125 and 1225 kg/m³) are shown.

As can be observed in Fig. 4, a linear settling of the solid particles, expressed as SPC, occurs both for experimental, apart from the microbubble phenomenon, and simulated values for particles with densities of 1025, 1125 and 1225 kg/m³. However, for particles with density of 925 kg/m³ the settling is slower during the entire

simulation. Similarly, as observed for the experimental values of the SPC, the simulated values for these particles also initially follow a hindered settling regime (i.e. linear decrease), after which it remains more stable until the end of the simulation. The SPC values achieved, at 10 cm depth, after 1280 min of simulation were 0.052%, 0.043%, 0.039% and 0.026% for the solid particles with density of 925, 1025, 1125 and 1225 kg/m³, respectively. A similar value of SPC (0.038%) was obtained in the experimental assay at the same time (1280 min). Therefore, the model CFD demonstrates that the solid particle density is situated in these density ranges, i.e. similar density values (1025–1200 kg/m³) previously reported by Alba (2008). In Fig. 5 the contours of volume fraction of solid particles (Table 2) with a density of 1125 kg/m³ are shown after 80 min of simulation. As expected, according to Stoke's law (Davis, 2010), the solid particles of larger size settled faster than the smaller. This behavior is also observed in the simulation, where the solid particles of larger size (A, B, C and D) are found at the bottom whereas the smaller particles (F and G) remain homogeneously distributed in the column without settling. However, for solid particles with intermediate size, as is particle E, although part of the solids particles had settled during the first 80 min, most of them still remain in suspension.

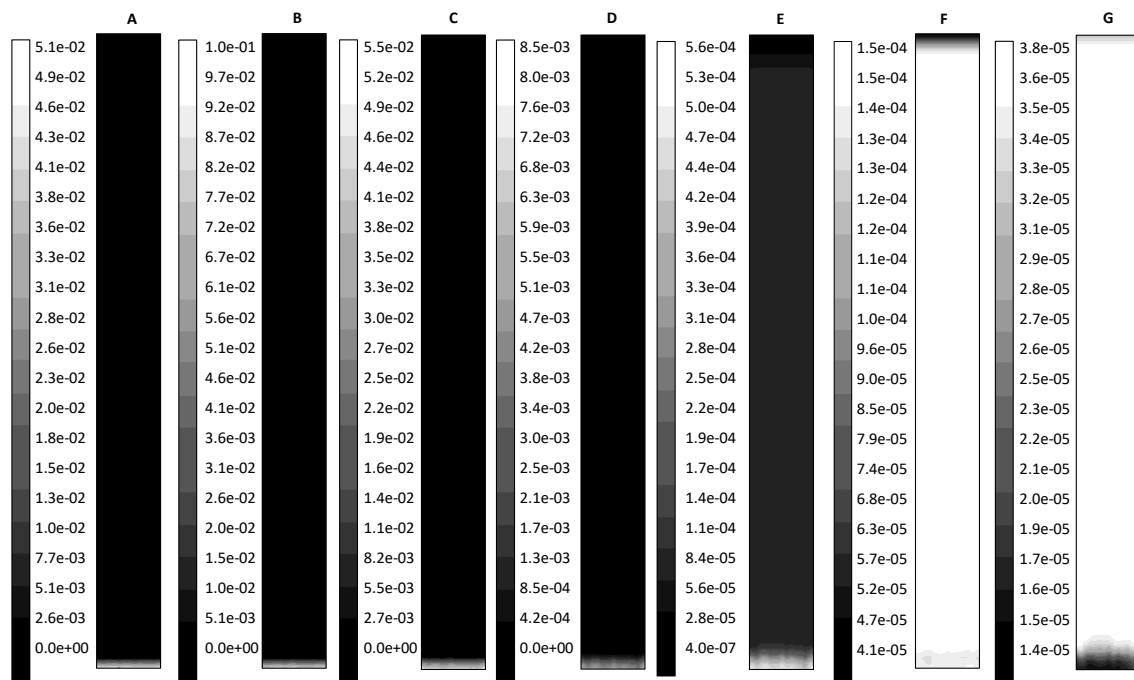


Fig. 5. Contour plots of volume fraction with solid particle with density of 1125 kg/m³ after 80 minutes. Particles diameter: A=813.5μm; B=441.5 μm; C=202 μm; D=114.5 μm; E=59 μm ; F=27.5 μm; G=9 μm.

3.4. Outlook and perspectives

Up to now, to our best of knowledge, no data is available about VOO settling from a two ways 'decanter', so that this work is a first attempt to quantify the behavior of the VOO from two-ways 'HSSB' during settling in settling column.

Normally, the room temperature in the oil mill ranges between 10 and 25 °C and the oil temperature is about 15–30 °C during the settling in conical bottom tanks. Therefore, as expected, temperature is an important factor to consider in these kinds of separation processes, since the oil viscosity is strongly influenced by temperature (Gila et al., 2015). Besides temperature other factors affect this separation process, such as the density difference between liquid and solid particles, the particle size and shape among others (Davis, 2010). Further, the simulation CFD of this settling case allowed obtaining an idea of the influence of particle density in the settling process.

Thus, further works focused in these aspects should be carried out and CFD models could be developed for current settling tanks, both in batch and continuous operation, or investigate new designs, using the results of this work as a starting point.

4. Conclusion

A first approach was presented about the effect of temperature in the static settling of the VOO from HSSB in a settling column model. The particle size distribution was obtained (particle sizes between 10 and 1000 μm), which showed a curve with a sigmoidal shape, where the major percentage (around 65%) of the solid particles ranged in sizes from 81 to 256 μm , obtaining a particle size of d_{50} around 165 μm . The three temperatures used in the assays described settling curves that showed two steps, a linear settling for the first minutes (around 80 min) and a hindered settling where the settling rate was decreased slowly till values of MSPC and SPC of 1% and 0.04%, respectively. The temperature of 30 °C showed higher values of settling efficiency (77%) compared to the lower temperatures (15 °C and 20 °C). Besides, in this study a first approach of the use of a CFD model in the VOO clarification step was presented. Simulations showed the same settling trend than that of the experimental measurement. According to the four solid particles density values studied in the

simulations, the values that ranging between 1025 and 1225 were those that showed best settings with respect to the experimental values, excluding 925 kg/m³ which showed lower settling rate. The solid particles with larger size (813.5, 441.5, 202.0 and 114.5 µm) at 80 min settled well, whereas smaller particles did not settle. Hence, CFD modeling seems to be a useful tool to design oil mill devices or improving actual designs.

Acknowledgements: This work was supported by a fellowship from Ministry of Science and Innovation (Spain) associated to the project FPI-INIA RTA2009-00002-00-0, the grant CAICEM11-67 with the company Pieralisi España SL and the project 'PI 26323' from 'Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa' of the 'Junta de Andalucía' (Spain). The authors gratefully acknowledge their financial support.

References

Alba, J., 2008. Elaboración del aceite de olive virgen. In: Barranco, D., Fernandez-Escobar, R., Rallo, L. (Eds.), *El cultivo del olivo*. Madrid, Spain, pp. 657–697.

Altieri, G., 2010. Comparative trials and an empirical model to assess throughput indices in olive oil extraction by decanter centrifuge. *J. Food Eng.* 97, 46–56.

Altieri, G., Di Renzo, G.C., Genovese, F., 2013. Horizontal centrifuge with screw conveyor (decanter): optimization of oil/water levels and differential speed during olive oil extraction. *J. Food Eng.* 119, 561–572.

Altieri, G., Di Renzo, G.C., Genovese, F., Tauriello, A., D'Auria, M., Racioppi, R., Viggiani, L., 2014. Olive oil quality improvement using a natural sedimentation plant at industrial scale. *Biosyst. Eng.* 122, 99–114.

Ambrosone, L., Angelico, R., Cinelli, G., Di Lorenzo, V., Ceglie, A., 2002. Design and implementation of an automatically controlled malaxer pilot plant equipped with an in-line oxygen injection system into the olive paste. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 577–581.

ANSYS-Fluent, 2006. *FLUENT 6.3 User's Guide*. Lebanon, NH.

Baiano, A., Terracone, C., Viggiani, I., Del Nobile, M.A., 2014. Changes produced in extra-virgin olive oils from cv. Coratina during a prolonged storage treatment. *Czech J. Food Sci.* 32, 1–9.

Bonnet, J.P., Devesvre, L., Artaud, J., Moulin, P., 2011. Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: a first approach. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113, 1019–1025.

Davis, M.L., 2010. *Wastewater Engineering: Design Principles and Practice*. New York, United States, pp. 10.1–10.44.

Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D., 2002. Influence of olive processing on virgin olive quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 587–601.

Esteban, B., Riba, J.R., Baquero, G., Ruis, A., Puig, R., 2012. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass Bioenergy* 42, 164–171.

Farmer, R.W., Beckman, J.R., 1984. Particle size distribution analysis of blended solids by a modified Andersen pipet method. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 23, 341–343.

Fasina, O.O., Hallman, H., Craig-Schmidt, M., Clements, C., 2006. Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, 899–903.

Gila, A., Jiménez, A., Beltrán, G., Romero, A., 2015. Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical properties. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117, 366–376.

Gómez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Salvador, M.D., Fregapane, G., 2007. Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature. *Food Chem.* 100, 36–42.

Goula, A.M., Kostoglou, M., Karapantsios, T.D., Zouboulis, A.I., 2008a. The effect of influent temperature variations in a sedimentation tank for potable water treatment. A computational fluid dynamics study. *Water Res.* 42, 3405–3414.

Goula, A.M., Kostoglou, M., Karapantsios, T.D., Zouboulis, A.I., 2008b. A CFD methodology for the design of sediment tanks in the potable water treatment. Case study: the influence of a free flow control baffle. *Chem. Eng. J.* 140, 110–121.

Humanes, M.D., Humanes, L., 2011. El almacenamiento del aceite de oliva: calidad, estabilidad, condiciones y tiempo de conservación. In: Humanes, J., Vilar, J., Fialho, M., Higuera, P. (Eds.), *Ad Oleum Habendum*. Jaén, Spain, pp. 231–250.

IOOC, International Olive Oil Council, 2006. Trade Standard Applying to Olive Oils and Olive pomace Oils, COI/T.15/NC no. 3/Rev. 2.

ISO 13317-2, 2001. Determination of Particle Size Distribution by Gravitational Liquid Sedimentation Methods. Fixed Pipette Method. British Standard ISO.

Jiménez, A., Hermoso, M., Uceda, M., 1995. Extraction of virgin olive oil by two phases continuous system. Influence of different variables of the process on certain parameters related to oil quality. *Grasas Aceites* 46, 299–303.

Jiménez, B., & Carpio, A., 2008. La cata de aceites: Aceite de oliva virgen. Características organolépticas y analíticas sensoriales, Sevilla, Spain, pp. 33–83.

Kynch, G.J., 1952. A theory of sedimentation. *Trans. Faraday Soc.* 48, 166–176.

Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., Calamai, L., 2009. Influence of the vertical centrifugation on extra virgin olive oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86, 1137–1140.

Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., Calamai, L., 2012. Vertical centrifugation of virgin olive oil under inert gas. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114, 1094–1096.

Morelló, J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J., Romero, M.P., 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chem.* 85, 357–364.

Narasimha, M., Sripriya, R., Banerjee, P.K., 2005. CFD modelling of hydrocyclone—prediction of cut size. *Int. J. Miner. Process.* 75, 53–68.

Patziger, M., Kaink, H., Hunze, M., Józsa, J., 2012. Influence of secondary settling tank performance on suspended solids mass balance in activated sludge systems. *Water Res.* 46, 2415–2424.

Piacqadio, P., De Stefano, G., Sciancalepore, V., 1998. Quality of virgin olive oil extracted with new centrifugation system using a two phase decanter. *Fett/Lipid* 10, 472–474.

Ranalli, A., 1989. Aspectos y problemas relacionados con el almacenamiento y la conservación del aceite de oliva. *Olivae* 27, 11–18.

Romaní, X., Nirschl, H., 2013. Simulation of particles and sediment behavior in centrifugal field by coupling CFD and DEM. *Chem. Eng. Sci.* 94, 7–19.

Stamou, A.I., 2008. Improving the hydraulic efficiency of water process tanks using CFD models. *Chem. Eng. Prog.* 47, 1179–1189.

Syamlal, M., O'Brien, T.J., 1988. Simulation of granular layer inversion in liquid fluidized beds. *Int. J. Multiph. Flow* 14, 473–481.

Tsimidou, M.Z., Georgiou, A., Koidis, A., Boskou, D., 2005. Loss of stability of “veiled” (cloudy) virgin olive oils in storage. *Food Chem.* 93, 377–383.

Uceda, M., Jiménez, A., Beltrán, G., 2006. Olive oil extraction quality. *Grasas Aceites* 57, 25–31.

Uceda, M., Hermoso, M., Aguilera, M.P., 2008. La calidad del aceite de oliva. In: Barranco, D., Fernandez-Escobar, R., Rallo, L. (Eds.), *El cultivo del olivo*. Madrid, Spain, pp. 699–727.

UNE 55-020-73, 1973. Asociación Española de Normalización y Certificación. *Materias Grasas. Humedad y materias volátiles (Método de la estufa de aire)*. Madrid, España.

UNE 55002:1962, 1962. Asociación Española de Normalización y Certificación. *Cuerpos grasos. Determinación de las impurezas*. CTN: AEN/CTN 34/SC 6 – Semillas oleaginosas y productos grasos de origen animal y vegetal.

Vieira, L.G.M., Barrozo, M.A.S., 2014. Effect of vortex finder diameter on the performance of a novel hydrocyclone separator. *Miner. Eng.* 57, 50–56.

4.3. Settling of virgin olive oil from horizontal screw solid bowl in static conditions.

(Publication 3)

Contents

Abstract	131
1. Introduction	132
2. Material and methods	133
2.1. Olive oil extraction system	133
2.2. Design of the assays	134
2.3. Determination of moisture and solid organic matter	135
2.4. Determination of the settling efficiency	135
2.5. Determination of the removal efficiency	135
3. Results and discussion	136
3.1. Settling process	136
3.2. Removal efficiency	140
4. Conclusions	141
References	142

Settling of virgin olive oil from horizontal screw solid bowl in static conditions

Abraham M. Gila^{1,2} · Mohamed A. Bejaoui¹ · Gabriel Beltrán¹ · Antonio Jiménez¹

Abstract: This work was aimed to study the clarification efficiency of natural decantation in settling tank on virgin olive oil obtained from a two-ways continuous process. For this purpose, the impurities content of the virgin olive oil were monitored during settling process in settling tank at two different depths. Efficiency of purging system was determined for two days. The experiments were performed at industrial scale during three crop years. During the first minutes of settling was observed an ascent of the smaller organic particles of the oil. Then, most of the virgin olive oil impurities were settled at 300 minutes, independently of the initial content of virgin olive oil. Finally, oil decantation showed slower rate. Higher clarification values were obtained for those decanter oils with higher impurities content, achieving clarification percentages between of 62.69 and 95.91 % at 48 hours of settling. The highest settling efficiency was observed for those decanter oils with initial higher impurities content. The purging system used in the settling tanks was not able to remove the most of settled impurities since a considerable amount of the impurities remained in the tank after 48 hours, between 13.6 and 71.41 % for the studied oils. In the tank purges was observed important oil losses. Therefore, decantation was not an efficient system for oil clarification since its settling capacity varied depending on the initial impurities content and due to the settled impurities can not be removed fully by purging system.

Keywords: *virgin olive oil, horizontal screw solid bowl, decanter, conical bottom settling tank, clarification.*

Abbreviations: **VOO**, virgin olive oil, **SOM**, solid organic matter, **VCS**, vertical centrifugal separator, **CBST**, conical bottom settling tank.

1. Introduction

Virgin olive oil (VOO) is obtained from healthy olive fruits (*O. Europaea*) using only mechanic methods (IOC, 2013). This fruit juice is the principal source of fat above all in the Mediterranean diet and is highly appreciated by consumers for its healthy (Covas et al. 2006; Estruch et al. 2006) and sensory properties (Angerosa et al. 2004; Kalua et al. 2007; Jiménez et al. 2012).

Currently, the so-called two-ways continuous extraction system is the most implanted in the Spanish olive oil mills. After olive crushing, the resulting olive paste is kneaded under controlled conditions (temperature, time...). Then, the oily phase is separated from the olive paste by horizontal screw solid bowl, also so-called 'decanter' (Altieri 2010; Altieri et al. 2013). The oily must obtained still contains suspended water and solid organic matter (SOM) that have to be removed in the clarification step (Uceda et al. 2006; Uceda et al. 2008), since their presence during oil storage can induce anaerobic fermentations that can affect negatively the oil quality, chemical composition and sensory characteristics (Tsimidou et al. 2005; Di Giovacchino et al. 2013).

In the olive oil mills equipped with two-ways 'decanter', the resulting oily phase is normally formed by 95-98% of oil and 2-3% of SOM and vegetable water (Uceda et al. 2006), although these proportions can oscillate depending on olive oil fruit characteristics and processing conditions. Some decanter parameters can affect the oil quality and composition as lukewarm water addition, mass flow rate, technological coadjuvant addition during malaxation, diaphragm regulation of the liquids discharge and differential speed between conveyor screw and bowl (Caponio et al. 2015; Leone et al. 2015; Tamborrino et al. 2015). The clarification of oil from 'decanter' is currently carried out by vertical centrifuge separators (VCS) with a speed of 6500-7000 rpm, being a very quick operation that requires low labour. This operation needs a lukewarm water addition to the VCS inlet, around 1:1 (oil/water) (Jiménez et al. 1995; Di Giovacchino et al. 2002). Water addition increases the waste water generated by the extraction process, as well as costs, and also decreases the levels of phenolic compounds in the oil because of their high solubility in the aqueous phase (Jiménez et al. 1995; Di Giovacchino et al. 2002; Masella et al. 2009).

Alternative clarification systems have appeared in the last years, such as the conical bottom settling tanks (CBST). These tanks, have a cone angle between 45 and 60°, a capacity between 400 and 10000 liters, are provided with a purge system (manual or automatic), can be used for both static and dynamic conditions, and the clarification time ranges between 24 and 48 hours before sending the clarified oil to the storage tank. The main factors affecting to this separation process are: the density difference between liquid phases and solid particles, solid particle size and concentration, the liquid viscosity, among others (Davis, 2010). Some of these parameters, such as oil density and viscosity, have already been studied for several vegetable oils, including olive oil (Bonnet et al. 2011; Esteban et al. 2012), and is known that these physical properties depend on the VOO fatty acid composition and are strongly affected by temperature (Gila et al. 2015).

Although the use of settling tank is being implemented, there is not information on settling process of VOO from 'decanter' since natural settling was applied for clarification of VOO from pressure system (currently in disuse) that showed great differences respect to those from two-ways decanter (Uceda et al. 2006; Di Giovacchino et al. 2013).

The aim of this work was to study the clarification of VOO from 'decanter' by natural settling tank, through of the evolution of the impurities during the settling process and the impurities removal efficiency of this system.

2. Materials and methods

The study was carried out for three crop years (2010/11, 2011/12 and 2013/14). Around 400 liters (366 kg) of virgin olive oil were extracted, for each crop year, from 'Picual' olive fruits harvested from the experimental olive orchard of the research center IFAPA "Venta del Llano" in Mengíbar (Jaén).

2.1. Olive oil extraction system

The experiments were realized in the experimental oil mill of IFAPA "Venta Del Llano", which consists of a rotating-hammer crusher with 6 mm sieve diameter of the

grid, a thermobeater formed by three containers (Pieralisi, Spain) 600 kg each and a horizontal screw solid bowl (Pieralisi SC-90), working at two ways mode.

To carry out the oil clarification was used a conical bottom settling tank (Secovisa, Spain), with a capacity of 400 liters and equipped with a purge system.

2.2. Design of the assay

Figure 1 shows the design of the assay. The VOO obtained from the 'decanter' was passed through a 1 mm vibrational sieve and then was led to fill a settling tank. The time needed to fill a settling tank was 205 minutes and the oil temperature during settling process was controlled at $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Samples of VOO (by triplicate), were taken after sieving (Initial VOO), during the tank filling in order to characterize the initial decanter oil. In the second crop year (2011/2012), some parameters of the 'decanter' were changed to obtain a VOO with higher impurities content than the other two crop years studied.

For settling analysis, once the tank was filled (being this time 0 minutes), oil samples were taken (by triplicate) from the tank, every 30 minutes until 6 hours at two different tank depths 18 and 88 cm (corresponding to the outlet and inlet point of the tank, Fig. 1). Then, oil samples were taken at 24 and 48 hours of settling. The changes in VOO moisture and SOM contents during oil settling were monitored.

The efficiency in impurities removing of natural decantation was determined by weighting and analysing the tank purges at different settling times: 21, 23, 25, 27, 28 and 48 hours for 2010/2011 crop year, 21, 24 and 48 hours for 2011/2012 crop year and 5, 24 and 48 hours for 2013/2014. Settling tank purging was carried out by the purging system (Figure 1), equipped with a butterfly valve with automatic pneumatic opening. The purging operation was performed until clear oil appeared in purges reception recipient. The total purges recuperated were collected, weighted, and samples were taken (by triplicate) to determine their moisture and solid organic matter content.

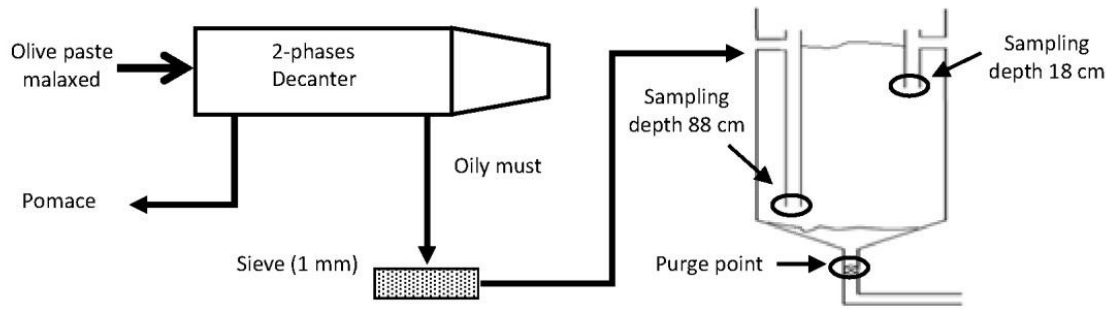


Figure 1. Diagram of static settling assay of VOO from 'Decanter' and sampling points.

2.3. Determination of moisture and solid organic matter

To determinate the moisture, approximately 10 mL of olive oil or purge were weighted in a ceramic capsule with filter paper. The sample was dried in an oven at 105°C until weight stabilization. The loss of weight gave moisture (%) and volatile matter (UNE 1973). After dried, solids were retained in the paper filter and the oil was extracted with petroleum ether in a Soxhlet system. Finally paper filter was dried and weighted to determine solid amount (%) (UNE 1962). Impurities content were the sum of moisture and solid organic matter.

2.4. Settling efficiency

The settling efficiency (Table 3) at different times was calculated by Equation 1:

$$s_t = \left[\frac{c_i - c_t}{c_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

where s_t is the settling efficiency at 't' time (%), c_i is the impurities content of the initial VOO from 'decanter' (%) and c_t is the impurities content at 't' time for 18 cm and 88 cm depth (%).

2.5. Removal efficiency

To calculate the percentage of impurities (Fig. 2.B) removed at different settling times was used the Eq. 2:

$$r_t = \frac{p_i}{p_t} \cdot 100 \quad (2)$$

Where r_t is the removal efficiency at 't' time (%), p_t is the total impurities amount in the tank once filled (kg) and p_i is the removed impurities amount at 't' time (kg). p_t was calculated by the total VOO weight in a full tank (366 kg) and the impurities content of the initial VOO from 'decanter' (%), while p_i was determined by total weight of each purge at 't' time (kg) and its impurities content (%).

3. Results and discussion

3.1. Settling process

The moisture and SOM content of VOOs from two-ways 'decanter' for the three crop years are shown in Table 1. These initial oils used for settling showed large differences in their composition between the crop years. The oil moisture ranged from 1.56 % to 13.82 %, whereas the SOM content varied between 0.32 % and 1.09 %. This variability between crop years allowed the study of this clarification system at standard and unfavorable processing conditions as in the second harvesting date.

For the 3 crop years oil settling was carried out for 48 hours. The oil moisture and SOM values are presented in Table 2. As can be observed, at the beginning of the settling process (time 0), when the tank was completely filled, the impurities values (moisture + SOM) in the tank top (18 cm) were similar for the three years analysed, between 1.45 and 1.68%, for 2010/11 and 2013/14, respectively, independent of the impurities content of the initial decanter oil. At 88 cm depth the oil impurities showed large differences between years, 1.76 and 1.83% for the first and third crop year, whereas 60.47% for the second. This variability observed, at 88cm of depth, can be explained by the different characteristics of the VOO used for each crop year.

Figure 2a shows the evolution of oil impurities content, at two different sampling depths (18 and 88 cm) in the settling tank for the three crop years. During the first minutes of the experiment, a slight increase of the percentage of SOM at the tank top was observed. In fact, a slim coating formed by SOM over the oil surface was observed. The just extracted VOO used to fill the tank includes emulsified air that releases as microbubbles, dragging the smaller size organic particles up to the top after the tank complete filling. In a laboratory study, Gila et al. (2016) described an increase of the SOM content during the first minutes of VOO settling as described above for CBST.

Table 1. Moisture and SOM of the initial VOO from 'decanter' for three crop years.

Crop year	2010/11	2011/12	2013/14
Moisture (%)	2.20 ± 0.12*	13.82 ± 1.26	1.56 ± 0.51
SOM (%)	0.32 ± 0.03	1.09 ± 0.35	0.37 ± 0.20

* Mean values ± SD (n =3). M: moisture; SOM: solid organic matter.

Table 2. Moisture and SOM content of the oil samples during settling analysis at two different depths (18 and 88 cm) for the three crop years.

Time (min)	Crop year 2010/11						Crop year 2011/12						Crop year 2013/14					
	18 cm		88 cm		18 cm		88 cm		18 cm		88 cm		18 cm		88 cm			
	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)	M (%)	SOM (%)		
0	1.33 ± 0.08*	0.12 ± 0.00	1.58 ± 0.17	0.18 ± 0.02	1.62 ± 0.21	0.05 ± 0.02	52.35 ± 2.47	8.12 ± 0.74	1.54 ± 0.03	0.14 ± 0.01	1.56 ± 0.09	0.27 ± 0.01	1.56 ± 0.09	0.14 ± 0.01	1.56 ± 0.09	0.27 ± 0.01		
30	1.50 ± 0.01	0.19 ± 0.03	1.37 ± 0.05	0.17 ± 0.03	1.27 ± 0.10	0.10 ± 0.04	60.73 ± 1.24	5.63 ± 0.07	1.42 ± 0.02	0.17 ± 0.04	1.49 ± 0.03	0.26 ± 0.01	1.42 ± 0.02	0.17 ± 0.04	1.49 ± 0.03	0.26 ± 0.01		
60	1.19 ± 0.08	0.17 ± 0.01	1.12 ± 0.09	0.11 ± 0.02	1.04 ± 0.03	0.03 ± 0.00	58.93 ± 1.64	6.86 ± 0.85	1.40 ± 0.01	0.15 ± 0.02	1.37 ± 0.04	0.25 ± 0.04	1.40 ± 0.01	0.15 ± 0.02	1.37 ± 0.04	0.25 ± 0.04		
90	1.06 ± 0.04	0.04 ± 0.01	1.01 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.99 ± 0.06	0.04 ± 0.01	52.95 ± 4.16	8.52 ± 2.53	1.33 ± 0.04	0.15 ± 0.01	1.29 ± 0.02	0.26 ± 0.01	1.33 ± 0.04	0.15 ± 0.01	1.29 ± 0.02	0.26 ± 0.01		
120	1.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.93 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.95 ± 0.04	0.05 ± 0.01	56.18 ± 6.34	8.36 ± 2.18	1.29 ± 0.05	0.14 ± 0.02	1.27 ± 0.04	0.23 ± 0.03	1.29 ± 0.05	0.14 ± 0.02	1.27 ± 0.04	0.23 ± 0.03		
150	0.94 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.88 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.98 ± 0.06	0.06 ± 0.01	58.39 ± 1.46	5.89 ± 2.26	1.26 ± 0.05	0.17 ± 0.01	1.27 ± 0.08	0.15 ± 0.01	1.26 ± 0.05	0.17 ± 0.01	1.27 ± 0.08	0.15 ± 0.01		
180	0.64 ± 0.10	0.13 ± 0.09	0.78 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.92 ± 0.02	0.03 ± 0.02	35.91 ± 6.27	3.90 ± 0.84	1.16 ± 0.03	0.13 ± 0.03	1.22 ± 0.13	0.13 ± 0.01	1.16 ± 0.03	0.13 ± 0.03	1.22 ± 0.13	0.13 ± 0.01		
210	0.71 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.74 ± 0.02	0.06 ± 0.00	0.85 ± 0.00	0.04 ± 0.01	21.62 ± 6.69	1.97 ± 0.94	1.07 ± 0.04	0.14 ± 0.00	1.06 ± 0.03	0.15 ± 0.02	1.07 ± 0.04	0.14 ± 0.00	1.06 ± 0.03	0.15 ± 0.02		
240	0.74 ± 0.12	0.05 ± 0.00	0.68 ± 0.03	0.04 ± 0.02	1.17 ± 0.31	0.13 ± 0.10	9.85 ± 4.25	0.71 ± 0.51	1.06 ± 0.02	0.13 ± 0.01	1.14 ± 0.07	0.17 ± 0.02	1.06 ± 0.02	0.13 ± 0.01	1.14 ± 0.07	0.17 ± 0.02		
270	0.64 ± 0.02	0.04 ± 0.00	0.72 ± 0.03	0.07 ± 0.04	0.79 ± 0.03	0.03 ± 0.01	2.78 ± 0.54	0.34 ± 0.29	0.99 ± 0.01	0.12 ± 0.00	1.22 ± 0.09	0.20 ± 0.02	0.99 ± 0.01	0.12 ± 0.00	1.22 ± 0.09	0.20 ± 0.02		
300	0.62 ± 0.08	0.04 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.74 ± 0.06	0.04 ± 0.01	1.91 ± 1.22	0.43 ± 0.19	0.96 ± 0.07	0.12 ± 0.01	1.04 ± 0.05	0.17 ± 0.00	0.96 ± 0.07	0.12 ± 0.01	1.04 ± 0.05	0.17 ± 0.00		
330	0.75 ± 0.04	0.07 ± 0.00	0.62 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.87 ± 0.01	0.04 ± 0.00	1.72 ± 0.14	0.06 ± 0.02	-	-	-	-	1.72 ± 0.14	0.06 ± 0.02	-	-		
360	0.78 ± 0.11	0.10 ± 0.01	0.69 ± 0.06	0.07 ± 0.00	0.77 ± 0.03	0.04 ± 0.01	1.82 ± 0.04	0.14 ± 0.03	-	-	-	-	1.82 ± 0.04	0.14 ± 0.03	-	-		
1440	0.65 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.74 ± 0.12	0.00 ± 0.00	1.03 ± 0.22	0.03 ± 0.00	3.51 ± 1.20	0.37 ± 0.15	0.63 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.76 ± 0.04	0.17 ± 0.00	0.63 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.76 ± 0.04	0.17 ± 0.00		
2800	0.53 ± 0.05	0.00 ± 0.00	-	-	0.60 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.58 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.03	0.30 ± 0.15	0.58 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.03	0.30 ± 0.15		

* Mean values ± SD (n =3). M: moisture; SOM: solid organic matter.

4. Results

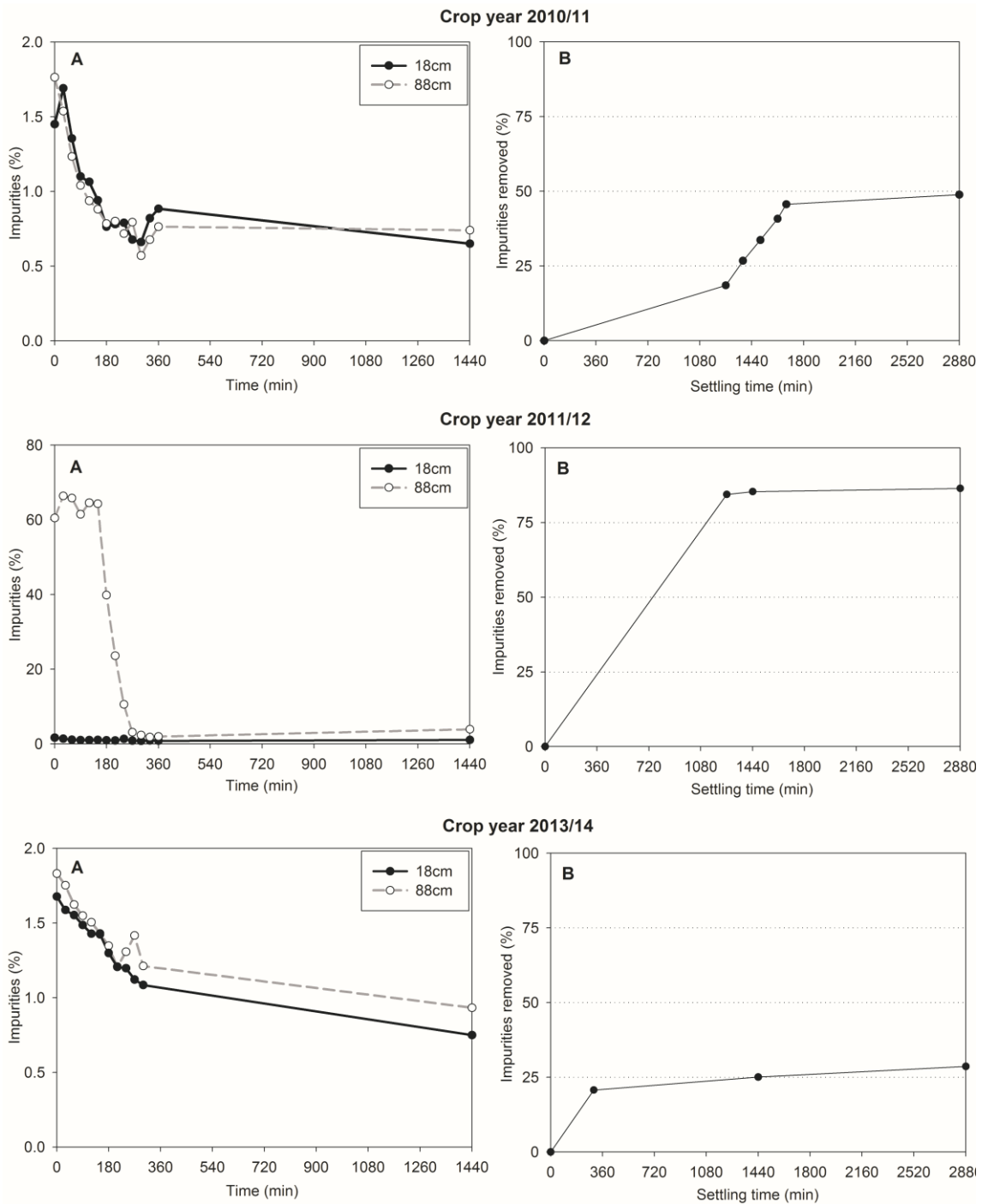


Figure 2. (a) Evolution of impurities content during the static settling of VOO from ‘decanter’ and (b) impurities removal efficiency of the purges system during the settling process for three crop years.

Then, moisture and SOM level decreased (Fig. 2a), showing for all crop years a settling curve composed by two phases well differentiated.

The first phase of hindered settling, which duration of this phase was different for each depth crop year. At 18 cm depth, the time range of the hindered phase was 30-300 min, 0-300 min and 0-300 min for the 2010-2011, 2011-2012 and 2013-2014 crop

years, respectively. However, at 88 cm the time for hindered phase was different: 0-300 min, 150-300 min and 0-300 min, for 2010-2011, 2011-2012 and 2013-2014 crop year, respectively. This hindered settling phase corresponded to a linear model (Eq. 3);

$$c = b + m \cdot t \quad (3)$$

where c is the impurities expressed in %, t is the time [min], b is the initial impurities content of decanter oil and m represent the settling velocity of impurities. The values of m and b have been calculated for each depth and crop year (Table 3).

Higher m values were observed at both sampling depths for 2011-2012 crop year. Then, as observed in Table 2, those oils with higher impurities content gave a higher settling velocity observed by moisture and SOM reduction, thus a higher efficiency of settling was observed. Attention should be paid to the clarification rate at 88 cm for this second crop year, where the values of the moistures and SOM remained stable until 150 min because of the settled impurities from superior levels were crossing this point. After this time, a high clarification rate was noted.

As settling continues, a compressed layer of particles began to form and the settling velocity decreases until oil impurities content remained stable. This second step, when the rate was stabilized, is called compression settling (Kynch, 1952). The stabilization was achieved for all the crop years at 300 min, although the oil impurities content at this time varied between crop years. The impurities content remained practically stable from this time (300 min) until 48 hours of settling. Gila et al. (2016) described a similar behavior for oil moisture and SOM during VOO decantation in settling columns.

Table 3 shows the percentage of VOO clarification (expressed as settling efficiency) achieved during the settling process at 0, 300, 1440 and 2880 minutes at 18 cm and 88 cm. Most of the impurities were settled at 300 minutes. From this time (300 min) to 48 hours, a low variation of the clarification rate was observed. Hence, the clarification degree depends strongly on the initial decanter oil impurities content, reaching higher clarification values for VOOs with higher impurities content. At 18 cm of depth, the percent of impurities removed at 48 hours were 78.97, 95.91 and 62.69 % of, for 2010/11, 2011/12 and 2013/14, respectively. Concerning to the clarification at 88 cm

depth, showed a similar behavior than 18 cm, with higher clarification percentage for the decanter oils with higher initial impurities content.

Table 3. Coefficients for impurities values of hindered settling of the VOO from decanter at two different sampling depths (18 and 88 cm) and settling efficiency of impurities at 18 cm and 88 cm of depth at the 0 (S_0), 300 (S_{300}), 1440 (S_{1400}) and 2880 (S_{2880}) minutes for the three crop years.

Crop year	2010/11		2011/12		2013/14	
	18	88	18	88	18	88
m (*)	-0.0034	-0.0034	-0.1680	-0.4026	-0.0013	-0.0026
b (*)	1.4339	1.5105	1.7320	65.981	1.6211	1.7995
R^2	0.8470	0.8396	0.8509	0.9345	0.7829	0.9837
S_0 (%)	42.46	3.16	88.80	-	12.95	5.18
S_{300} (%)	73.81	77.38	94.77	84.31	44.04	37.31
S_{1440} (%)	74.21	70.63	92.89	73.98	61.14	51.81
S_{2880} (%)	78.97	-	95.91	96.04	62.69	51.81

b: initial impurities content of decanter oil; *m*:settling velocity of impurities.

3.2. Removal efficiency

In order to evaluate the removal efficiency of settled impurities, tank purges were performed at different settling times. Table 4 shows the impurities and oil content of the tank purges and their weights. Considering, the impurities content of the initial VOOs from 'decanter' and the capacity of the settling tank (0.4 m^3), or 366 kg with an oil density of 916 kg/m^3 (Uceda et al. 2006), the total impurities weight expected for the full tank should be 9.25, 54.57 and 7.10 kg for the crop years 2010/11, 2011/12 and 2013/14, respectively.

For the first year, purges were performed at 21, 23, 25, 27, 28 and 48 hours of settling. As can be observed, in Fig. 2.B are represented the percentages of impurities removed by purge system at different times. Around 48.87% of the total impurities content was removed at 48 hours and 23.72 kg of oil was lost in these purges. For the second year, considering that in the first year most of the impurities were removed at 24 h, only three purges were performed: 21, 24 and 48 hours. The 86.4 % of the total impurities content was removed in the three tank purges, of which 84.39 % was removed in the first one. The total oil loss in the purges was 29.96kg. For the last year, since results of previous years showed that most of the impurities were settled at 300 min, the purges were carried out at 300, 1440 and 2880 minutes. For the pool of purges, 28.59 % of the total impurities content were removed and 11.09 kg of oil was lost, although most of

the impurities were taken out in the first one (20.70%). According to these data, after 48 hours of settling around 51.14, 13.30 and 71.41 percent of the impurities still remained in the tank for 2010/11, 2011/12 and 2013/14, respectively. Generally the initial decanter oil with high impurities content showed the higher impurities removal percentage, although higher amounts of impurities still remained in the tank.

Table 4. Impurities (moisture and SOM) and oil content of the different purges from settling tank for the three crop years.

Crop year	Samples	Sampling time (h)	Impurities (%)	Purge weight (kg)	Impurities content (kg)	Oil content (kg)
2010/11	Initial VOO	-	2.52 ± 0.15*	366 ^a	9.25 ^b	356.75 ^c
	Purge	21	21.91 ± 0.45	7.81	1.71	6.10
		23	21.58 ± 0.13	3.50	0.76	2.74
		25	17.39 ± 0.18	3.69	0.64	3.05
		27	15.83 ± 1.31	4.18	0.66	3.52
		28	8.41 ± 0.78	5.32	0.45	4.87
		48	8.05 ± 0.31	3.74	0.30	3.44
			28.24	4.52	23.72	
2011/12	Initial VOO	-	14.91 ± 1.54	366 ^a	54.57 ^b	311.43 ^c
	Purges	21	68.42 ± 2.30	67.3	46.05	21.25
		24	16.64 ± 2.30	3.08	0.51	2.57
		48	21.46 ± 4.89	2.73	0.59	2.14
			73.11	47.15	25.96	
2013/14	Initial VOO	-	1.93±0.70	366 ^a	7.10 ^b	358.90 ^c
	Purges	5	17.98±0.13	8.15	1.47	6.68
		24	12.91±0.81	2.38	0.31	2.07
		48	9.47±0.08	2.59	0.25	2.34
			Total purges	13.12	2.03	11.09

*Mean values ± SD (n =3). ^a Total VOO weight in a full tank for initial VOO. ^b Total impurities in the VOO contained in the tank for initial VOO. ^c Total oil contained in the tank for initial VOO.

During the tank emptying was observed as an oil stream let to the oil be evacuated whereas most of the impurities remained adhered on the tank cone walls. Moreover, when the tanks were emptied, once completed the assays, at the bottom were observed visually impurities adhered on the cone walls and thus, these impurities were not removed during the purges although had been settled.

4. CONCLUSIONS

The experimental results showed that independent of the initial impurities content of VOO, most of the impurities were settled around 300 minutes. Therefore, settling times between 24 and 48h used by the oil mills would not be necessary to obtain high clarifications.

During the first minutes, an ascent of the smaller organic particles was observed probably dragged by the emulsified air in form of microbubbles from freshly extracted VOOs.

The purging system was not able to remove the most settled impurities even after 48 hours. Although an important percent of impurities could be removed purging the tank after 300 minutes of settling. This inefficiency of the purging may be due to the Venturi effect created by a stream formed in the center of the conical bottom during the purges. The removal efficiency was higher for VOOs with higher impurities content. Furthermore, a significant oil amount was lost during the purges for the three crop years, being the greatest loss when the initial VOO had higher impurities content.

Therefore, although the use of settling tanks for VOO clarification step may reduce the water consumption, the wastewater generated and energy consumption, are not effective since most of the settled impurities were not removed after 48 hours, losing a significant oil amount in the purges. Furthermore, because of the direct contact of these impurities in the tank bottom, with VOO, its quality and sensory properties could be negatively affected. Further works focused in these aspects should be carried out.

Acknowledgements: This work was supported by, a fellowship from Ministry of Science and Innovation (Spain) associated to the project FPI-INIA RTA2009-00002-00-0, the grant CAICEM11-67 with the company Perialisi España SL and the project 'PI 26323' from 'Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa' of the 'Junta de Andalucía' (Spain). The authors gratefully acknowledge their financial support.

References

Altieri G (2010) Comparative trials and an empirical model to assess throughput indices in olive oil extraction by decanter centrifuge. *J Food Eng* 97:46-56.

Altieri G, Di Renzo GC, Genovese F (2013) Horizontal centrifuge with screw conveyor (decanter): Optimization of oil/water levels and differential speed during olive oil extraction. *J Food Eng* 119:561-572.

Angerosa F, Servili M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposto S, Montedoro GF (2004) Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J Chromatogr A* 1054:17-31.

Bonnet JP, Devesvre L, Artaud J, Moulin P (2011) Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *Eur J Lipid Sci Technol* 113:1019-1025.

Caponio F, Squeo G, Monteleone JI, Paradiso VM, Pasqualone A, Summo C (2015) First and second centrifugation of olive paste: influence of talc addition on yield, chemical composition and volatile compounds of the oils. *LWT - Food Sci Technol* 64:439-445.

Caponio F, Summo C, Paradiso VM, Pasqualone A (2014) Influence of decanter working parameters on the extra virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Technol* 116:1626-1633.

Covas MI, Ruiz-Gutiérrez V, de la Torre R, Kafatos A, Lamuela-Raventós RM, Osada J, Owen RW, Visioli F (2006) Minor components of olive oil: Evidence to date of health benefits in humans. *Nutr Rev* 64:S20–S30.

Davis ML (2010) *Wastewater Engineering, Design Principles and Practice*. McCraw-Hill, New York, United States.

Di Giovacchino L, Sestili S, Di Vincenzo D, (2002) Influence of olive processing on virgin olive quality. *Eur J Lipid Sci Technol* 104:587–601.

Di Giovacchino L (2013), *Technological Aspects*. In: Aparicio R, Handwood J (Eds) *Handbook of Olive Oil*, 2nd edn. Springer US, Boston, pp 57–96.

Esteban B, Riba JR, Baquero G, Ruis A, Puig R (2012) Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass Bioenerg* 42:164-171.

Estruch R, Martínez-González MA, Corella D, Salas-Salvadó J, Ruiz-Gutierrez V, Covas MI, Fiol M, Gómez-García E, López-Sabater MC, Vinyoles E, Arós F, Conde M, Lahoz C, Lapetra J, Sáez G, Ros E (2006) Effects of a Mediterranean style diet on cardiovascular risk factors: A randomized trial. *Ann Intern Med* 145:1–11.

Gila A, Beltrán G, Bejaou, MA, Sánchez S, Nopens I, Jiménez A (2016) Modelling the settling behavior in virgin olive oil from a horizontal screw solid bowl. *J Food Eng* 168:148-153.

Gila A, Jiménez A, Beltrán G, Romero A (2015) Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical properties. *Eur J Lipid Sci Technol* 117:366–376.

International Olive Oil Council (2013) Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils. COI 2013/T15/NC No 3/Rev. 17.

Jiménez A, Hermoso M, Uceda M (1995) Extraction of virgin olive oil by two-phases continuous system. Influence of different variables of the process on certain parameters related to oil quality. *Grasas Aceites* 46:299-303.

Jiménez B, Rivas A, Sánchez-Ortiz A, Lorenzo L, Úbeda M, Callejón RM, Ortega E (2012) Influence of fruit maturation process on the sensory quality of virgin olive oils from Picual, Hojiblanca and Picudo cultivars. *Grasa Aceites* 63:403-410.

Kalua CM, Allen MS, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K (2007) Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chem* 100:273-286.

Kynch GJ (1952) A theory of sedimentation. *T Faraday Soc* 48:166–176.

Leone A, Romaniello R, Zagaria R, Tamborrino A (2015) Mathematical modelling of the performance parameters of a new decanter centrifuge generation. *J Food Eng* 166:10-20.

Masella P, Parenti A, Spagnol P, Calama L (2009) Influence of vertical centrifugation on extra virgin olive oil quality. *J Am Oil Chem Soc* 86:1137-1140.

Tamborrino A, Leone A, Romaniello R, Catalano P, Bianchi B (2015) Comparative experiments to assess the performance of an innovative horizontal centrifuge working in a continuous olive oil plant. *Biosyst Eng* 129:160-168.

Tsimidou MZ, Georgiou A, Koidis A, Boskou D (2005) Loss of stability of "veiled" (cloudy) virgin olive oils in storage. *Food Chem* 93:377-383.

Uceda M, Hermoso M, Aguilera MP (2008) La calidad del aceite de oliva. In: Barranco D, Fernandez-Escobar R, Rallo (Eds.) *El cultivo del olivo.*, 6th edn. Mundi-Prensa, Madrid (Spain), pp 699-727.

Uceda M, Jiménez A, Beltrán G (2006) Olive oil extraction quality. *Grasas Aceites* 57:25-31.

UNE 55002 (1962) Asociación Española de Normalización y Certificación. Cuerpos grasos. Determinación de las impurezas. CTN: AEN/CTN 34/SC 6 - Semillas oleaginosas y productos grasos de origen animal y vegetal.

UNE 55020 (1973) Asociación Española de Normalización y Certificación. Materias Grasas. Humedad y materias volátiles (Método de la estufa de aire). Madrid, España.

4.4. How clarification systems can affect virgin olive oil composition and quality at industrial scale.

(Publication 4)

Contents

Abstract	149
1. Introduction	150
2. Material and methods	151
2.1. Plant material	151
2.2. Olive oil extraction system	151
2.3. Clarification systems.....	151
2.4. Experimental design and sampling	152
2.5. Analytical determinations	153
2.6. Statistical analysis.....	155
3. Results and discussion	155
3.1. Characteristics of the initial VOO from HSSB	155
3.2. Effect of clarifications systems	156
4. Conclusions	162
References	162

Research Article

How clarification systems can affect virgin olive oil composition and quality at industrial scale

Abraham Gila¹, Gabriel Beltrán¹, Mohamed Aymen Bejaoui ¹, María Paz Aguilera^{1,2} and Antonio Jiménez¹

¹ IFAPA Centro "Venta del Llano", Junta de Andalucía, Mengíbar, Jaén, Spain

² Centro Tecnológico del Olivar y del Aceite. Fundación Citoliva. Parque Científico-Tecnológico GEOLIT. C/Sierra Morena, Planta Baja. Edif. CTSA, Mengíbar, Jaén, Spain

Abstract: The effect of two different clarification systems, vertical centrifugal separator (VCS) with minimal water addition, and conical bottom settling tank (CBST), on virgin olive oil (VOO) composition and quality was studied at industrial scale for three crop years. In general, for the studied clarification systems, higher clarification values were reached for horizontal screw solid bowl (HSSB) oils with higher moisture and solid content. VCS showed higher clarification efficiency for HSSB oils with higher moisture and solid content. No notable differences were observed on the quality indexes between evaluated clarification systems. Phenolic compounds showed a significant decrease when the HSSB oils were clarified by CBST. In general, a better sensory score was observed when the oils were clarified by VCS.

Practical applications: The VCS with a minimal water addition could result a better option to produce VOO of improved quality, since is an efficient and quick operation that reduces the contact between oil and the remaining water and impurities content during the storage stage. This leads to prolong VOO shelf-life and conservation of positive sensory notes, due to preservation of the quality indexes and minor components. Besides, this clarification system reduces the water consumption and generated wastewater regarding to conventional vertical centrifugation, and therefore can be considered more environmentally friendly.

Keywords: *Natural settling, olive oil clarification, olive oil quality, vertical centrifugation, virgin olive oil.*

Abbreviations: VOO, virgin olive oil; HSSB, horizontal screw solid bowl; PV, peroxide value; FA, free acidity; FAEEs, fatty acid ethyl esters.

1. Introduction

The extraction process affects significantly the virgin olive oil (VOO) composition and its health and sensory characteristics [1–3]. Oil extraction begins with fruit crushing to liberate the oil drops contained in the mesocarp cells. Then olive paste malaxation was carried out to group the oil drops and produce a continuous oily phase. Solid–liquid separation is carried out in a horizontal screw solid bowl (HSSB), to separate olive oil from the water and solid organic matter. Finally to eliminate the water and suspended particles which still remain in the oily must, oil clarification is carried out by “vertical centrifugal separators” (VCS), or/and natural settling.

Vertical centrifugation is the most used clarification method since is faster, requires little labor and lets to separate impurities effectively. A variable amount of lukewarm water, from 1:1 to 1:2 v/v oil/water, is added to the centrifuge generating a liquid effluent with high contaminant activity (from 20 to 40L of aqueous-by-product per 100 kg of olives), but also affects to VOO characteristics decreasing its phenol content, volatile compounds, induction time, and bitterness [3–6].

The natural decantation is carried out by conical bottom settling tanks (CBSTs), this clarification system does not require water addition although it is not instantaneous since solid particles and water contained in the oil are progressively settled out by gravity action. These tanks, usually, are built in stainless steel, have a cone angle between 45 and 60°, a capacity between 400 and 10000 L, and can be used for both static and dynamic conditions. The time for VOO clarification before its storage ranges between 24 and 48 h. To preserve VOO quality, impurities should be periodically purged from the bottom of the settling tanks. Therefore, this clarification method needs more time and personal attention.

Despite the importance of oil clarification on VOO quality a limited number of studies have been reported. For vertical centrifugation the experiments have been carried out always adding a substantial volume of water [1,5-7]. Although natural settling is used for oil clarification, works describing the clarification of VOO from 2-phases decanter are not available. Furthermore, data about comparison between natural settling and vertical centrifugation were not carried out yet.

In the present study, “Picual” virgin olive oils obtained from two phase continuous process were subjected to either natural settling in static conditions and vertical centrifugation working with a considerable reduction of the added water amount (only 5% of water regarding to oil), with the aim to evaluate how both clarification methods affect the VOO quality parameters, composition, and sensory characteristics.

2. Material and methods

2.1 Plant material.

This work was carried out during three non-consecutive crop years, 2010/2011 (first crop year), 2011/2012 (second crop year), and 2013/2014 (third crop year). For each year, around 5000 kg of “Picual” olive fruits were picked from the experimental orchard of the center “IFAPA Venta del Llano” (Mengíbar, Jaén). Then, olive fruits were immediately transported to the oil mill for processing.

2.2 Olive oil extraction system

The experiments were performed in the experimental oil mill (Pieralisi, Spain), of IFAPA Center “Venta del Llano” in Mengíbar (Jaén, Spain). It consists of a metallic hammer mill with a hole grid diameter of 6mm, a thermobeater formed by three containers of 600 kg each, a two–three phase horizontal centrifuge Pieralisi SC-90 (working at two phases way). General processing conditions were: 45min malaxation time, 28°C malaxation temperature, 3.500 rpm centrifugation speed for horizontal decanter and an olive paste flow rate of 800–900 kg/h.

2.3 Clarification systems

The experimental oil mill was also equipped with two different clarification systems working as follows:

- i. A vertical centrifugal separator (P1500, Pieralisi, Spain), with a nominal working capacity of 1500-2000 L/h, which operated during the experiment at 6500 rpm, fed with an oil:water ratio of 1:0.05 and a water temperature similar to the oil. Before starting each experiment, a discharge of VCS was carried out.

- ii. A battery of conical bottom settling tanks (Secovisa, Spain) with a capacity of 400 liters each were used. The tank dimensions are: 67x122 cm (\varnothing x h) for the top cylinder and an angle of the bottom cone of 35°. The time needed to fill the tank was 205 minutes approx., the oil temperature during settling was $22 \pm 2^\circ\text{C}$. During the oil settling, purges were carried out at 24 hours for the first and second crop year, and at 5 h and 24 h for the third crop year. These purges were performed at the tank bottom until clear oil was observed.

2.4. Experimental design and sampling.

For each year, around 800 L of VOO were clarified. The VOO from HSSB was passed through a 1mm vibrational sieve. Then, the oil was pumped to the clarification systems simultaneously; half of this oily must (400 L) was clarified by VCS whereas the rest was used to fill a CBST, in order to compare both clarification systems using the same oil (Fig. 1). In the second crop year (2011/2012), some variables parameters of the horizontal centrifuge “decanter” were regulated to obtain a VOO with higher impurities content than the other two crop years studied.

During the CBST filling, oil samples were taken at different time of the experiment. Three oil samples were taken from horizontal centrifuge as reference after passing the vibrational sieve (“HSSB oil”). Then three oil samples were taken from the VCS outlet (VCS oil). Both VCS and HSSB oil samples were picked at the beginning, the half-fill and the end of the CBST filling.

When CBST was full, oil was allowed to settle for 48 h. Oil samples were taken by triplicate, at 24 h (“CBST oil 24 h”) and 48h (“CBST oil 48 h”) of settling, from a depth of 18 cm from the surface.

During the CBST filling, oil samples were taken at different time of the experiment. Three oil samples were taken as references after passing the vibrational sieve (‘HSSB oil’). Then three oil samples were taken from the VCS outlet (VCS oil). Both VCS and HSSB oil samples were picked coinciding with the beginning, the half-fill and the end of the CBST filling.

When CBST was full, oil was let settling for 48h. Oil samples were taken at 24h ('CBST oil 24h') and 48h ('CBST oil 48h') of settling, from a depth of 18 cm from the surface. Samples were taken by triplicate.

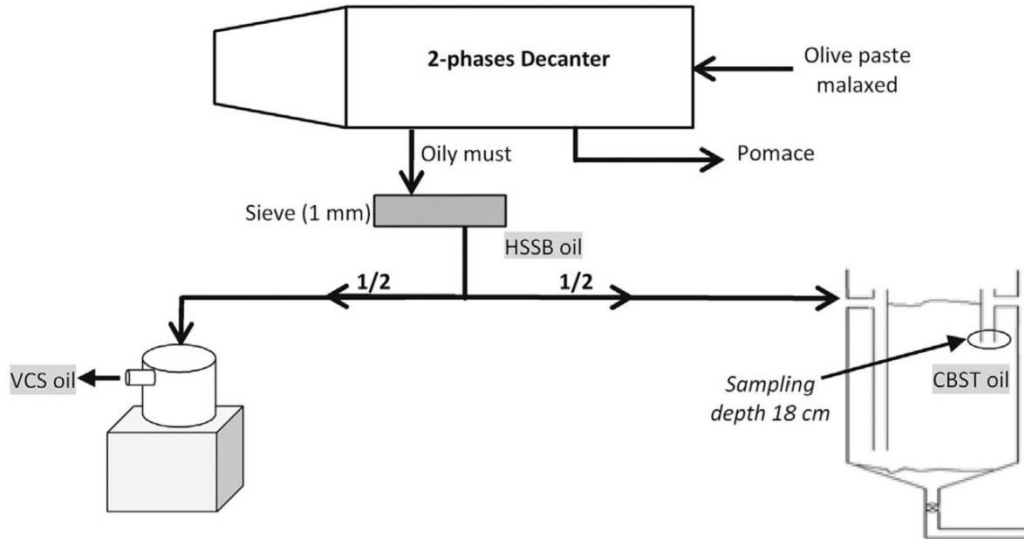


Figure 1. Diagram of the assay for the three crop years with sampling points of decanter oil (HSSB oil), vertical centrifuge separator oil (VCS oil) and conical bottom settling tank oil (CBST oil).

2.5. Analytical determinations.

Moisture and impurities content were quantified in the oils before filtering. Then, oil samples were paper-filtered and stored at -24°C until analysis.

2.5.1 Moisture and solid organic impurities.

To determine water content, samples of olive oil (approximately 10 - 20 g in a capsule with filter paper) were dried in an oven at 105°C until weight stabilizing. The loss of weight gave the amount (%) of water and volatile matter in the sample [8]. Solid organic impurities content (%) was determined by introducing the dried sample in a SOXHLET system to eliminate the oil [9]. From these data, the clarification efficiency for the different clarification systems was calculated by Equation 1:

$$C_e = \left[\frac{(c_{io} - c_{co})}{c_{io}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

where C_e is the clarification efficiency (%) for each clarification system, c_{i0} is the moisture and solid organic impurities (MSOI) content of the initial oil from 'HSSB' (%) and c_{c0} is the MSOI content of the oil after clarification (%) by VCS, CBST at 24h or CBST at 48h.

2.5.2 Quality indexes.

Free acidity (FA), peroxide value (PV), and ultra-violet absorption at 232 and 270 nm (K_{232} and K_{270}) were measured following the analytical methods described in European Regulation EEC 2568/91 [10]. FA was expressed as percent of oleic acid, PV were expressed as milli-equivalents of active oxygen per kilogram of oil (mEq O_2 /kg); K_{232} and K_{270} extinction coefficients were calculated from absorption at 232 and 270 nm, respectively. For the last year, fatty acid ethyl esters (FAEEs) content was analysed [11], results were expressed as mg/kg.

2.5.3 Total polar phenol content.

Phenolic compounds were extracted from an oil-in-hexane solution with methanol:water (60:40) and their concentration was measured using Folin-Ciocalteu reagent and colorimetric measurement at 725 nm [12]. Results are expressed as mg/kg of caffeic acid.

2.5.4 Index K_{225} .

The bitterness index K_{225} was determined applying the method described by Gutierrez et al. [13].

2.5.5 Tocopherol content.

Tocopherol composition was analyzed by HPLC, applying the IUPAC method 2432 [14]. Results are expressed as mg/kg of VOO.

2.5.6 Pigments content.

Carotenoid and chlorophyllic pigments were determined measuring the absorbance of olive oil weighed and dissolved in cyclohexane at 470 and 670 nm as described by Mínguez-Mosquera et al. [15]. The results were expressed as mg/kg.

2.5.7 HPLC analysis of phenolic compounds.

The individual phenolic compounds were determined for the third crop year. The Phenolic Compounds were extracted with methanol/water and the extracts were analyzed by RP-HPLC [16]. Phenolic compounds were quantified at 280 nm using syringic acid as internal standard and the response factors determined by Mateos et al. [17]. The results were expressed as mg/kg.

2.5.8 Sensory analysis.

For the second and third year, sensory characterization was performed by a virgin olive oil analytical sensory panel of Fundación Citoliva formed by trained tasters as described by EUC Regulation [10]. The results were expressed as the median of the intensity of the sensory attributes.

2.6. Statistical analysis

ANOVA analysis was performed in order to compare the effect of vertical centrifuge and natural decantation at two different times (24h and 48h) on 'Picual' virgin oils quality and composition. When a significant F value was found, Tukey's HSD was used to test differences between means ($p \leq 0.05$). These statistical analysis were carried out using software Statistix, version 8.0.

3. Results and discussion.

3.1 Characteristics of the initial VOO from HSSB.

HSSB before clarification for the three crop years are shown in Table 1. Because of the variability in the agroclimatic conditions for the crop years studied, the fruit characteristics changed and then, the oils from HSSB used for the clarification experiments showed important differences in composition.

Oil moisture and solid organic impurities ranged between 1.56 and 13.82% for moisture and from 0.32 to 1.09% for organic impurities. In general, oil composition showed high variability although it agreed with the values reported for "Picual" oils [18]. FA, PV, K_{232} , K_{270} , and FAEs values let to classify all "HSSB oils" into the category extra-virgin as established by the EU regulation [10].

Table1. Quality indexes, minor compounds and bitterness index of the oils from HSSB for the three crop years.

Parameters	2010/2011	2011/2012	2013/2014
Moisture %	2.20 ± 0.12	13.82 ± 1.26	1.56 ± 0.51
Solid impurities %	0.32 ± 0.03	1.09 ± 0.35	0.37 ± 0.20
FA (%)	0.25 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.16 ± 0.01
PV (mequiv O2 Kg-1)	4.20 ± 0.07	4.88 ± 0.23	3.23 ± 0.23
K ₂₃₂	1.49 ± 0.14	1.67 ± 0.02	1.61 ± 0.05
K ₂₇₀	0.14 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.18 ± 0.01
FAEEs (mg/kg)	-	-	< 3
Total polyphenols (mg/kg)	322 ± 6	261 ± 22	542 ± 61
K ₂₂₅	0.15 ± 0.00	-	0.40 ± 0.02
α-Tocopherol (mg/kg)	325 ± 5	305 ± 10	366 ± 7
β-Tocopherol (mg/kg)	3.31 ± 0.17	2.00 ± 0.00	1.78 ± 0.16
γ-Tocopherol (mg/kg)	30.7 ± 0.1	27.3 ± 2.1	21.7 ± 2.1
Total Tocopherols (mg/kg)	359 ± 6	334 ± 8	389 ± 7
Carotenoid p. (mg/kg)	-	6.9 ± 0.9	12.6 ± 2.1
Chlorophyll p. (mg/kg)	-	5.8 ± 1.1	40.2 ± 6.5

Mean ± sd (n=3)

3.2 Effect of clarification systems.

The results of quality parameters and composition of the VOOs after clarification by VCS and CBST at 24 and 48 h are shown in Table 2. For the first and third crop years the HSSB oils showed lower moisture content, and then, the oil clarified by CVS and CBST, showed similar residual moisture. However, when the HSSB oil showed higher moisture (as for the second crop year), the clarification achieved by each system was different. VCS was more efficient since the oil moisture was reduced until 0.51%. CBST at 24 h produced oils with higher moisture (1.03%) although after settling 48 h moisture values were close to those obtained by VCS. Solid organic impurities were removed by both clarification systems until similar values for the three crop years.

For clarification efficiency calculation has been used the sum of moisture and organic solid impurities (MSOI). VCS was more efficient as HSSB oil had higher MSOI content (second year), obtaining a clarification efficiency of 96.6%. Those HSSB oils with lower MSOI content achieved clarification efficiencies comprised between 70.63 and 56.48% for the first and third crop year, respectively. Clarification by CBST at 24 h showed similar efficiency than VCS for those HSSB oils with lower MSOI CBST after 48 h of settling showed a slight increase of clarification efficiency regarding to clarification by CBST at 24 h. In general, for both systems the oil clarification degree was conditioned

Table 2. Effect of clarification systems (VCS, CBST at 24h and CBST at 48h) on the VOOs quality indexes, the minor compounds and bitterness index for the three crop years.

Parameter	2010/2011			2011/2012			2013/2014		
	VCS	CBST (24H)	CBST (48H)	VCS	CBST (24H)	CBST (48H)	VCS	CBST (24H)	CBST (48H)
Moisture %	0.74 ± 0.12 ^a	0.65 ± 0.02 ^a	0.53 ± 0.05 ^a	0.51 ± 0.03 ^b	1.03 ± 0.22 ^a	0.60 ± 0.04 ^b	0.65 ± 0.09 ^a	0.63 ± 0.02 ^a	0.58 ± 0.03 ^a
Solid impurities %	n.d	n.d	n.d	n.d	0.03 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.01 ^b	0.19 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.01 ^b	0.14 ± 0.01 ^b
FA (%)	0.36 ± 0.05 ^a	0.25 ± 0.03 ^b	0.21 ± 0.00 ^b	0.19 ± 0.00 ^a	0.16 ± 0.00 ^b	0.16 ± 0.00 ^b	0.16 ± 0.01 ^a	0.15 ± 0.03 ^a	0.17 ± 0.00 ^a
PV (mequiv O ² Kg ⁻¹)	3.96 ± 0.46 ^b	4.49 ± 0.11 ^{ab}	5.65 ± 0.02 ^a	5.68 ± 0.63 ^a	5.46 ± 0.57 ^a	4.97 ± 0.38 ^a	3.14 ± 0.13 ^a	2.93 ± 0.09 ^a	3.01 ± 0.15 ^a
K ₂₃₂	1.38 ± 0.05 ^a	1.51 ± 0.11 ^a	1.45 ± 0.02 ^a	1.62 ± 0.03 ^a	1.71 ± 0.06 ^a	1.66 ± 0.13 ^a	1.65 ± 0.00 ^a	1.53 ± 0.01 ^b	1.44 ± 0.05 ^b
K ₂₇₀	0.09 ± 0.01 ^a	0.12 ± 0.01 ^a	0.12 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^{ab}	0.13 ± 0.01 ^b	0.16 ± 0.00 ^a	0.17 ± 0.02 ^a	0.15 ± 0.01 ^{ab}	0.12 ± 0.01 ^b
FAEEs (mg/kg)	-	-	-	-	-	-	< 3	< 3	< 3
Polyphenols (mg/kg)	302 ± 5 ^a	188 ± 15 ^b	205 ± 11 ^b	221 ± 10 ^a	184 ± 13 ^b	193 ± 7 ^b	577 ± 36 ^a	454 ± 26 ^b	415 ± 11 ^b
K ₂₂₅	0.19 ± 0.01 ^a	0.17 ± 0.02 ^{ab}	0.15 ± 0.01 ^b	-	-	-	0.37 ± 0.02 ^a	0.33 ± 0.01 ^a	0.33 ± 0.05 ^a
α-Tocopherol (mg/kg)	315 ± 1 ^b	334 ± 7 ^a	340 ± 3 ^a	306 ± 1 ^a	296 ± 8 ^a	305 ± 8 ^a	369 ± 10 ^a	361 ± 3 ^a	367 ± 3 ^a
β-Tocopherol (mg/kg)	3.27 ± 0.11 ^a	3.11 ± 0.12 ^a	3.07 ± 0.62 ^a	1.56 ± 0.31 ^a	2.00 ± 0.00 ^a	1.67 ± 0.47 ^a	2.00 ± 0.98 ^a	2.00 ± 0.00 ^a	2.00 ± 0.00 ^a
γ-Tocopherol (mg/kg)	29.7 ± 0.0 ^b	30.9 ± 0.1 ^a	30.4 ± 0.5 ^{ab}	24.1 ± 0.6 ^b	27.0 ± 1.4 ^{ab}	27.3 ± 0.9 ^a	22.2 ± 1.4 ^a	22.7 ± 0.5 ^a	23.0 ± 0.0 ^a
Total Tocopherols (mg/kg)	348 ± 1 ^b	368 ± 7 ^a	374 ± 3 ^a	332 ± 1 ^a	326 ± 7 ^a	334 ± 9 ^a	393 ± 12 ^a	386 ± 2 ^a	392 ± 3 ^a
Carotenoid p. (mg/kg)	-	-	-	5.59 ± 0.22 ^a	3.93 ± 0.87 ^b	5.03 ± 0.26 ^{ab}	12.18 ± 1.68 ^a	13.60 ± 1.28 ^a	11.53 ± 0.17 ^a
Chlorophyll p. (mg/kg)	-	-	-	6.48 ± 0.42 ^a	6.23 ± 0.90 ^a	6.20 ± 0.24 ^a	41.09 ± 5.23 ^a	29.18 ± 6.71 ^{ab}	20.03 ± 0.17 ^b

Mean ± sd (n=3) Different letters in the same row for each crop year indicate significant differences (P = 0.05) between clarification systems.

by MSOI content of the initial HSSB oil, reaching higher clarification efficiency values for those oils with higher MSOI content.

Regarding to the quality parameters (FA, PV, K_{232} , and K_{270}), all the clarified oils, were classified into the category “extra-virgin” as established by the EU regulation (EUC, 2013). K_{232} and K_{270} indices were not affected by the clarification systems. These results did not agree with the marked increase of the oxidative parameters reported when the oil was clarified by vertical centrifugation [6]. The clarification using VSC, with minimal water addition, did not affect significantly the oxidative state of the VOO comparing with the CBST clarification systems applied in this work.

FAEEs content have been adopted recently as quality parameter to distinguish EVOOs from those VOOs of lower quality. According to the limits established in the last modification of the Regulation no 2568/91/EEC [19] HSSB oil as much as the clarified oils were classified into the category extra-virgin (<3 mg/kg) for this parameter.

In general, oil tocopherol content did not show significant differences between the clarification systems assayed. The α -tocopherol was the major tocopherol detected in “Picual” VOO according to Beltrán et al. [20]. These compounds are natural antioxidants present in the VOO and are included in the health claims by European Union 1924/2006 [21].

The pigments (carotenoids and chlorophylls) are mainly responsible for the color of virgin olive oil and play an important role in the VOO oxidative stability [22]. The carotenoids are effective inhibitors of photo-oxidation by quenching singlet oxygen and chlorophyll can transfer energy from light to triplet oxygen, producing thus singlet oxygen, which then reacts with the unsaturated fatty acids [23–24]. These compounds were determined in the oils from the two last crop years. The carotenoid content was not affected by the clarification systems studied. However, the chlorophylls showed different behavior for each year. Whereas, for the second crop year differences between clarification systems were not observed, for the last year oil clarified by CBST showed a reduction of the chlorophylls content at 24 and 48 h. Nevertheless, for this last year, the chlorophylls were not affected after clarification by VCS as described by Masella et al. [6].

In general, VOO clarification produced a phenol content reduction. VCS gave oils with higher phenol content achieving significant differences respect to the CBST oils, differences between settling time were not observed. Oils clarified by VCS showed slight phenol losses (<15%) whereas, for those settled for 24 h the losses varied between 42 and 13% for the first and third crop years. Oil settling for 48 h did not produce additional phenol losses. Jiménez et al. [5] described a decrease of the phenol content as water addition to vertical centrifugation as water addition was higher (1:1–1.5, oil:water). This reduction can be explained by the partition coefficients of phenols between oil and water [25]. Because in this work the water amount added to VCS was reduced until the minimum for processing, it may explain the slight reduction of oil phenolics observed. These results agreed with Masella et al. [6] that reported a similar behavior, when water addition was reduced until 0.25L water per liter of oily must. For natural decantation previous works were not published for our best of knowledge. However, settling may sweep along VOO phenolics explaining their reduction for longer settling time.

The bitterness was evaluated by absorbance at 225nm, VCS oil showed higher bitterness than CBST oils at 24 h. Longer settling time did not affect oil bitterness. The reduction of bitterness of the clarified oils can be explained by the reduction of phenols since they are related [26].

Individual phenols and secoiridoids content of both HSSB and clarified oils for the third crop year are shown in Fig. 2. In general, for simple phenols (Fig. 2A), oil clarification by VCS generated a slight increase respect to HSSB oils. CBST clarification reduced simple phenols, showing higher reductions for hydroxytyrosol and tyrosol. As settling time was longer their reduction was more important.

For secoiridoids (Fig. 2B), clarification by VCS did not affect their concentration. However CBST produced a reduction for the compounds identified. Only for 3,4-DHPEA-EDA was observed significant differences between clarification systems, achieving losses up to 66 and 67% after 24 and 48 h of settling, respectively. Longer settling time did not affect to oil secoiridoids concentration. The reduction of secoiridoids, during the natural settling, may be explained due to hydrophilic character

of the phenols, which were washed by the water during the settling process by a drag effect. However, the phenols content was not affected when the oil was clarified by VCS, since the water amount was reduced until the minimum for processing, and then, the washing effect could be avoided. By contrast, Masella et al. [6] reported a decrease in the simple phenols (Hydroxytyrosol and Tyrosol) content in oils clarified by vertical centrifugation, although higher water amounts were used in their experiments.

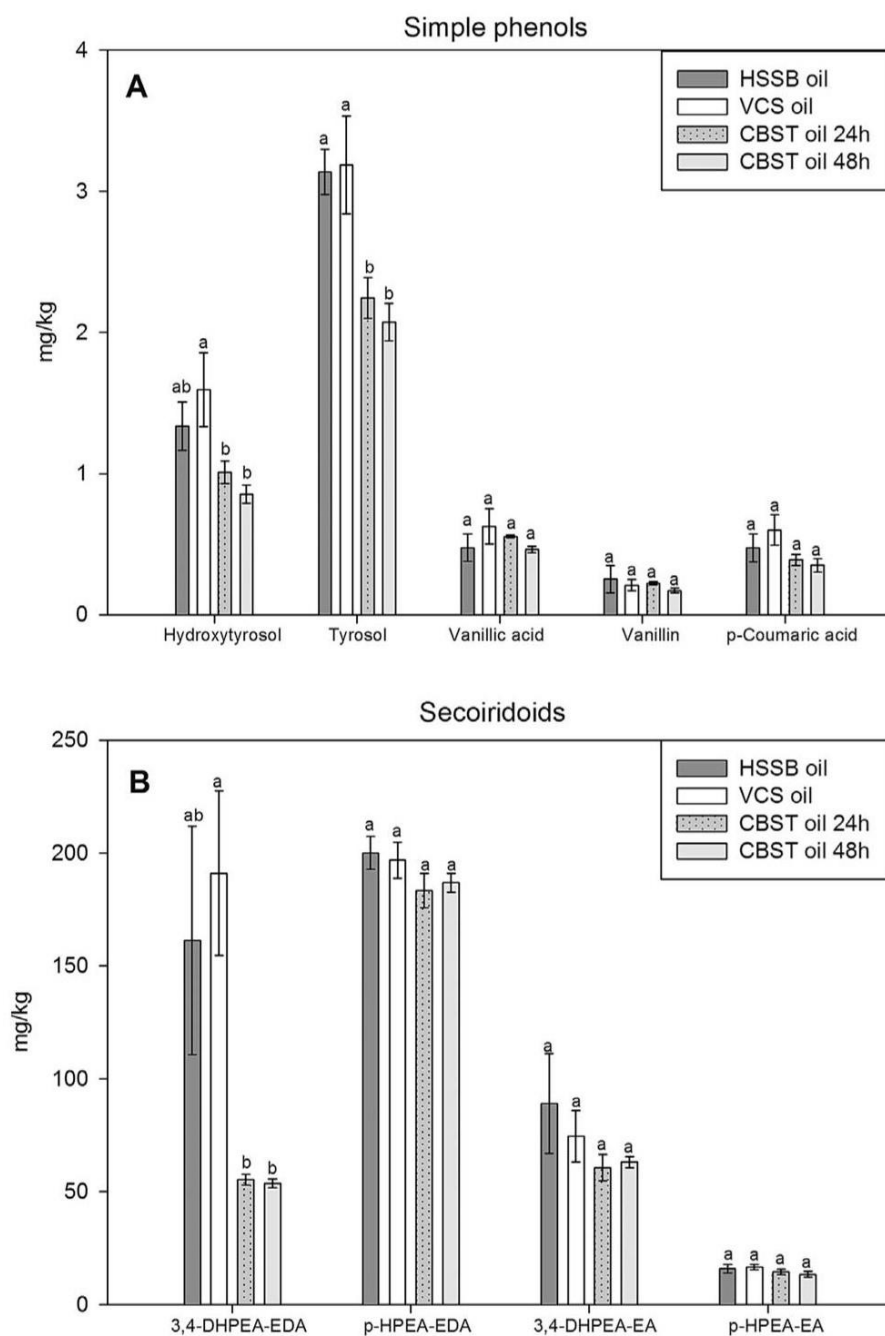


Figure 2. Effect of clarification systems (VCS, CBST at 24 h, and CBST at 48 h) on VOOs (A) simple phenols and (B) secoiridoids content.

The phenolic compounds are strongly related to the VOO shelf life because of their antioxidant ability and bioactive activities. They are responsible of the inclusion of the VOO on the nutrition and health claims made on foods by European Union [21]. The VCS showed a better phenolic preservation than CBST, obtaining oils with higher quality.

The sensory characterization and classification of HSSB and clarified oils according to EU regulation and clarified oils are shown for the second and third crop year (Table 3). The oils taken from HSSB were classified as “extra virgin” category for both years. For the second crop year the clarified oils by VCS were classified as “extra virgin”, whereas those clarified by CBST at 24 and 48 h were classified as “virgin,” since “winey–vinegary” defect was detected for an intensity of 2 and 2.5, respectively. For the last crop year, clarified oils by VCS, CBST at 24 h, and CBST 48 h were classified as “extra virgin” category. In general, the effect of clarification on sensory characteristics was different depending of the system used. For VCS the fruity intensity did not change whereas, bitterness and pungency showed a slight increase. Vertical centrifugation gave higher intensities of fruity, bitterness and pungent than CBST oils at 24 h, especially for the 2011/2012 crop year. Longer settling time (48 h) gave oils with positive attributes at intensities similar to those clarified by VCS.

Table 3. Effect of clarification systems (VCS, CBST at 24h and CBST at 48h) on the main sensory attributes of the HSSB oils and category according to UE regulation for the three crop years.

Crop year	2011/2012				2013/2014			
	HSSB	VCS	CBST (24h)	CBST (48h)	HSSB	VCS	CBST (24h)	CBST (48h)
Positive								
Fruity	3.0	3.1	2.0	3.3	5.9	5.4	5.1	5.7
Bitter	1.6	2.2	2.0	n.d	3.7	4.2	4.1	4.7
Pungent	2.6	3.3	3.1	3.1	5.0	5.2	4.4	5.2
Negative								
Fusty/Muddy sediments	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Musty/Humid/Earthy	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Winey/Vinegary	n.d	n.d	2.0	2.5	n.d	n.d	n.d	n.d
Category	‘Extra’	Extra’	‘Virgin’	‘Virgin’	‘Extra’	Extra’	‘Extra’	‘Extra’

Attention should be paid in the detection of the winey/vinegary sensory defect in the oils clarified by CBST for the second crop year. Its intensity increased for longer settling time. The appearance of this defect may be explained by the high MSOI content still remained that could not be removed by the purges. The MSOI may help to fermentations and therefore to the appearance of this sensory defect.

4. Conclusions

The VCS with a minimal water addition can be considered a better option to produce VOO of improved quality, since carried out a quick and efficient separation of the MSOI, reducing the contact between oil and the remanent water and impurities during the storage stage. Concerning the VOO quality parameters and sensorial characteristics no significant difference were observed between both clarification systems and no alteration was noted. The oil composition (tocopherols and pigments) was not affected by the VCS and CBST, however the phenolic compounds were affected by the clarification systems, and more precisely by CBST were those compounds decreased between 13 and 42% especially for the hydroxytyrosol, tyrosol and secoiridoids. While, the VCS allowed the conservation of these compounds, which could lead to prolong its shelf-life during the storage.

Acknowledgements

This work was supported by, a fellowship from Ministry of Science and Innovation (Spain) associated to the project FPI-INIA RTA2009-00002-00-0, the grant CAICEM11-67 with the company Perialisi España SL and the project 'PI 26323' from 'Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa' of the 'Junta de Andalucía' (Spain). The authors gratefully acknowledge their financial support.

References

- [1] Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D., Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002, *104*, 587–601.
- [2] Parenti, A., Spugnoli, P., Masella, P., Calamai, L., The effect of malaxation temperature on the virgin olive oil phenolic profile under laboratory-scale conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, *110*, 735–741.

- [3] Uceda, M., Jiménez, A., Beltrán, G., Olive oil extraction and quality. *Grasas Aceites* 2006, 57, 25-31.
- [4] García, A., Brenes, M., Martínez, F., Alba, J., García, P., Garrido, A., High-performance liquid chromatography evaluation of phenols in virgin olive oil during extraction at laboratory and industrial scale. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001, 78, 625–629.
- [5] Jiménez, A., Hermoso, M., Uceda, M., Extraction of virgin olive oil by two-phase continuous system. Influence of different variables of the process on certain parameters related to oil quality. *Grasas Aceites* 1995, 46, 299–303.
- [6] Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., Calamai, L., Influence of Vertical Centrifugation on Extra Virgin Olive Oil Quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, 86, 1137–1140.
- [7] Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., Calamai, L., Vertical centrifugation of virgin olive oil under inert gas. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012, 114, 1094–1096.
- [8] Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Materias grasas. Humedad y materias volátiles. (Método de la estufa de aire). Normas UNE. 1973, 55020.
- [9] Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). Cuerpos grasos. Determinación de las impurezas. Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Normas UNE. 1962, 55002.
- [10] European Union Commission. Regulation No 2568/91 of 28 March 2013 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Off. J. Eur. Comm.* 2013, L90: 52–70.
- [11] International Olive Council. Determination of the content of waxes, fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters by capillary gas chromatography using 3 grams of silica. COI/T. 20/Doc. 2012, No, 31, 1–14.
- [12] Vázquez-Roncero, A., Janer del Valle, C., Janer del Valle, M. L., Determinación de los polifenoles totales del aceite de oliva. *Grasas Aceites* 1973, 24, 350–357.
- [13] Gutiérrez Rosales, F., Perdiguero, S., Gutiérrez, R., Olias, J. M., Evaluation of the bitter taste in virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, 69, 394–395.
- [14] IUPAC. Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetables fats by HPLC. Method No. 2.432. *Standard methods of analyses of oils, fats and derivatives*. Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.K. 1992.
- [15] Minguez-Mosquera, M. I., Gandul-Rojas, B., Garrido-Fernandez, J., Gallardo-Guerrero, L., Pigments present in virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1990, 67, 192–196.

- [16] Beltran, G., Jimenez, A., Aguilera, M. P., Uceda, M., Análisis mediante HPLC de la fracción fenólica del aceite de olive virgen de la variedad 'Arbequina'. Relación con la medida del amargor K225 y la estabilidad. *Grasas Aceites* 2000, 51, 320–324.
- [17] Mateos, R., Espartero, J. L., Trujillo, M., Ríos, J. J., León-Camacho, M., Alcudia, F., Cert, A., Determination of Phenols, Flavones, and Lignans in Virgin Olive Oils by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Ultraviolet Detection. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 2185–2192.
- [18] Uceda, M., Aguilera, M. P., Hermoso, M., in: Barranco, D., Fernandez-Escobar, R., Rallo, L., (Eds.), *El cultivo del olivo*, Mundi-Prensa, Madrid 2008, pp. 699–727.
- [19] European Union Commission. EU 1830/2015 of 8 July 2015 amending Regulation No 2568/91/EEC on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Off. J. Eur. Comm.* 2015, L266: 9/13.
- [20] Beltrán, G., Jiménez, A., del Rio, C., Sánchez, S., Martínez, L., Uceda, M., Aguilera, M.P., Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *J. Food Comp. Anal.* 2010, 23, 633–639.
- [21] European Union Commission Regulation. (EEC) No 1924/2006 of 20 December 2006 on nutrition and health claims made on foods. *Off. Eur. Comm. J.* 2006, L 404, 9–25.
- [22] Escolar, D., Haro, R.M., Ayuso, J., The color space of foods: Virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 2085–2093.
- [23] Psomiadou, E., Tsimidou, M., Stability of virgin olive oil. 1. Autoxidation studies. *J. Agric. Food Chem.* 2002a, 50, 716–721.
- [24] Psomiadou, E., Tsimidou, M., Stability of virgin olive oil. 2. Photo-oxidation studies. *J. Agric. Food Chem.* 2002b, 50, 722–727.
- [25] Rodis, P. S., Karathanos, V. T., Mantzavinou, A., Partitioning of Olive Oil Antioxidants between Oil and Water Phases. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 596–601.
- [26] Beltrán, G., Ruano, M. T., Jiménez, A., Uceda, M., Aguilera, M. P., Evaluation of virgin olive oil bitterness by total phenol content analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2007, 109, 193–197.

4.5. Study of virgin olive oil clarification by settling under dynamic conditions.

(Publication 5)

Contents

Abstract	167
1. Introduction.....	168
2. Material and methods.....	169
2.1. Plant material.....	169
2.2. Olive oil extraction system	170
2.3. Clarification systems	170
2.4. Experimental design and sampling.....	171
2.5. Analytical determinations.....	171
2.6. Statistical analysis	173
3. Results and discussion.....	174
3.1. Process efficiency.....	174
3.2. Effect on virgin olive oil	177
4. Conclusions.....	180
References	181

Study of virgin olive oil clarification by settling under dynamic conditions.

Abraham Gila^{1*}, Gabriel Beltrán¹, Mohamed Aymen Bejaoui¹, María Paz Aguilera^{1,2},

Antonio Jiménez¹

¹*IFAPA Centro “Venta del Llano”, Junta de Andalucía, P.O. Box 50, Mengíbar, Jaén E-23620, Spain*

²*Centro Tecnológico del Olivar y del Aceite. Fundación Citoliva. Parque Científico-Tecnológico GEOLIT. C/ Sierra Morena, Planta Baja. Edif. CTSA, módulo 1. 23620 Mengíbar, Jaén. Spain*

Abstract

BACKGROUND. Virgin olive oil is generally clarified by vertical centrifugation. In the last years, settling tanks are being used to clarify the oil from decanter. They can operate under static or dynamic conditions. In this work, we studied the effect on VOO characteristics and quality of the clarification by conical bottom settling tanks (CBSTs) in dynamic conditions and vertical centrifugal separator (VCS) with minimal water addition.

RESULTS. The quality parameters are not affected by the clarification systems studied. VCS showed higher clarification efficiency and clarified oils with higher phenols content and better sensorial characteristics. CBSTs gave clarified oils with notable losses of phenols content and worse sensorial characteristics, mainly due to the purge system was not efficient and most of the impurities remained into de tanks.

CONCLUSION. The VCS with a minimal water addition, is a quick operation with low water consumption that results a better option to produce VOO of improved quality, especially in terms of longer shelf-life and preservation of positive sensory notes.

Keywords: *virgin olive oil, olive oil clarification, dynamic settling, continuous settling, vertical centrifugation, olive oil quality.*

Abbreviations: **VOO**, virgin olive oil, **HSSB**, horizontal screw solid bowl, **VCS**, vertical centrifugal separator, **CBST**, conical bottom settling tank, **MSOI**, moisture and solid organic impurities, **FA**, free acidity, **PV**, peroxide value.

1. Introduction

The oily phase extracted from the HSSB with two outputs contains between 97-99% of oil and 1-3% of solid organic impurities and vegetable water^{1,2}, although these proportions can oscillate. The fraction that including solid impurities is formed by olive fragments, containing proteins, sugars, phospholipids, phenolic compounds^{3,4} and microorganisms, as bacteria, yeasts and mold⁴⁻⁷. This set of organic matter, microorganism and water, can produce fermentations, and then can transmit to the oil some organoleptic defects, as 'fusty' or 'muddy-sediment'⁸.

Before its storage, these impurities should be removed from the oil by the clarification step. Nowadays, oil clarification is carried out by vertical centrifugation, or/ and by natural settling^{1,2,8}.

Vertical centrifugation is the most used oil clarification method since it is fast, requires little labor and lets to separate impurities effectively. This technology involves to add a quantity of lukewarm water, from 1:1 to 2:1 v/v water/oil, generating a considerable amount of effluents (from 20 to 40 L of aqueous-by-product per 100 kg of olive fruits). Because of the water addition, vertical centrifugation gives a markedly decrease in the phenol content, volatile compounds, induction time and bitterness of the resulting oils, being this effect more important as water is added at larger amount and higher temperature^{1,2,9-11}.

The natural settling is carried out by conical bottom settling tanks (CBSTs), built in stainless steel, with a cone angle between 45 and 60° and a capacity between 400 and 10000 liters. This method is chosen because do not does not require water addition and can be used both for batch (static settling) and continuous operation (dynamic settling)¹²⁻¹⁴.

Static settling is carried out in individual CBSTs where solids and water contained in the oil are progressively settled out. The oily must from HSSB is led to the bottom of the

tank until that is filled, and then it is settled between 24 or 48 hours. Then, the oil is poured to the storage tank.

Other option is the dynamic settling that is carried out using two or more conic bottom tanks connected in series to each other. The oily must is led to the bottom of tank. When it is filled, the oil overflows into other tank through an outlet at the upper part of the tank. The same process occurs in the next settling tanks until the last one. Then, the clarified oil is led to the storage tanks.

For both static and dynamic settling, the settled impurities during the clarification are periodically purged from the bottom of settling tanks, in order to preserve the olive oil quality.

Nowadays, despite of the importance of clarification step in the final quality of VOO, its studies are limited. Previous studies on vertical centrifugation have been carried out using a high l water addition ^{1, 9-11}. In a recent work, Gila et al. ¹⁴ studied the VOO clarification by vertical centrifugation with a minimal water addition, in which also was compared with clarification by settling tank under static conditions. Respect to dynamic settling, up to date, works describing the clarification operation by this system are not available.

Therefore, the aims of this work were: to study the VOO clarification by two different systems, VCS with minimal water addition and CBSTs in dynamic conditions, and their effect on VOO quality, composition and sensory characteristics.

2. Material and methods.

2.1 Plant material.

This work was carried out during three non-consecutive crop years, 2010/2011 (first crop year), 2011/2012 (second crop year) and 2013/2014 (third crop year). For each crop year, 'Picual' olive fruits were picked from the experimental orchard of the center 'IFAPA Venta del Llano' (Mengíbar, Jaén). Then, olive fruits were immediately transported to the oil mill for processing.

2.2 Olive oil extraction system

The experiments were performed in the experimental oil mill (Pieralisi, Spain), of IFAPA Center “Venta del Llano” in Mengíbar (Jaén, Spain). It consists of a metallic hammer mill with a hole grid diameter of 6 mm, a thermobeater formed by three containers of 600 kg each, a two–three phases horizontal centrifuge Pieralisi SC-90 (working at two phases way). General processing conditions were: 45 min malaxation time, 28°C malaxation temperature, 3.500 rpm centrifugation speed for horizontal decanter and an olive paste flow rate of 1000-1250 kg h⁻¹.

2.3 Clarification systems

The experimental oil mill was also equipped with two different clarification systems working as following:

- i. A battery of 3 conical bottom settling tanks (Secovisa, Spain) connected in series with a capacity of 400 liters each and whose dimensions are: 67x122 cm (Øxh) for the top cylinder and an angle of the bottom cone of 35°. The oil from horizontal centrifuge was pumped to the first CBTS. When this CBST was filled, the oil overflowed into the second CBST through an outlet at the upper part of the tank. The same process occurs in the second and third CBTS. The time needed to fill each tank was around 100 minutes and the oil temperature during settling was 20 ± 2°C. Purges from the bottom of the settling tanks were carried out after filling each one of them, three purges for the first tank (at 100, 200 and 300 minutes), two purges for the second tank (at 200 and 300 minutes) and one for the third tank (at 300 minutes). These purges were performed manually by butterfly valve until clear oil appeared, with the aim to remove the settled moisture and solid particles.
- ii. A vertical centrifugal separator (P1500, Pieralisi, Spain), with a nominal capacity of 1500 L h⁻¹, operating during the experiment at 6500 rpm with a minimal water addition (5% of water regarding to processed oil) at a temperature similar to the oil. Before starting the experiment, a discharge was carried out in VCS.

2.4. Experimental design and sampling.

For the three crop years studied, the VOO from HSSB was passed through a 1 mm vibrational sieve. Then, the oil was clarified simultaneously by the two clarification systems. Half of the oil was pumped to the CBTSs battery and was clarified under dynamic conditions, whereas the rest was clarified by CVS (Figure 1).

During the assays, oil samples were taken at different points. Three oil samples after passing the vibrational sieve ('HSSB oil') as reference and three samples more from VCS outlet ('VCS oil') were taken after passing enough oil to stabilize the flow rates of the VCS, both coinciding with the beginning of the filling of each CBST. Besides, oil samples from overflow of each CBST ('overflow 1', 'overflow 2' and 'overflow 3') and also samples from the different tank purges carried out during the assay were taken. Both oil and purge samples were taken by triplicate.

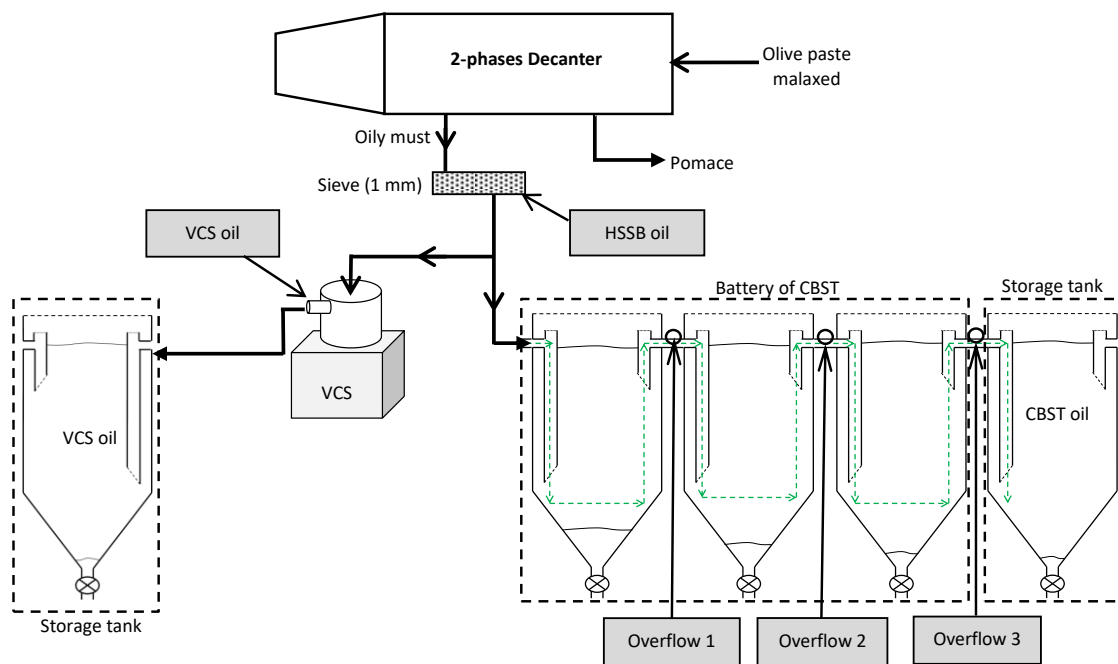


Figure 1. Diagram of the assay for the three crop years.

2.5. Analytical determinations.

For the three crop years, moisture and impurities content were quantified in the oil samples before filtering, and in the purging samples. Then, oil samples were paper-

filtered and stored at -24 °C until analysis. Quality parameters, minor components and sensory analysis were analyzed only for the last crop year.

2.5.1 Moisture and solid organic impurities.

To determine water content, samples of olive oil (approximately 10 to 20 g in a capsule with filter paper) were dried in an oven at 105 °C until weight stabilizing. The loss of weight gave the amount (%) of water and volatile matter in the sample¹⁵. Solid organic impurities (SOI) content (%) was determined by introducing the dried sample in a SOXHLET system to eliminate the oil¹⁶. From these data, the clarification efficiency for the different clarification systems was calculated by Equation 1:

$$C_e = \left[\frac{(c_{io} - c_{co})}{c_{io}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

where C_e is the clarification efficiency (%) for each clarification system, c_{io} is the moisture and solid organic impurities (MSOI) content of the initial oil from 'HSSB' (%) and c_{co} is the MSOI content of the oil after clarification (%) by VCS or CBSTs under dynamic conditions, either at the overflow of the first, second or third tank.

2.5.2 Quality indexes.

Free acidity (FA), peroxide value (PV), and ultra-violet absorption at 232 and 270 nm (K_{232} and K_{270}) were measured following the analytical methods described in European Regulation EEC 2568/91¹⁷. FA was expressed as percent of oleic acid, PV were expressed as milli-equivalents of active oxygen per kilogram of oil (mEq O₂/kg); K_{232} and K_{270} extinction coefficients were calculated from absorption at 232 and 270 nm, respectively. Besides, fatty acid ethyl esters (FAEEs) content was analysed¹⁸, result were expressed as mg/kg.

2.5.3 Total phenol content.

Phenolic compounds were extracted from an oil-in-hexane solution with methanol:water (60:40) and their concentration was measured using Folin-Ciocalteu reagent and colorimetric measurement at 725 nm¹⁹. Results are expressed as mg/kg of caffeic acid.

2.5.4 Index K_{225} .

The bitterness index K_{225} was determined applying the method described by Gutierrez et al.²⁰.

2.5.5 Tocopherol content.

Tocopherols were analyzed by HPLC, applying the IUPAC method 2432²¹. Results are expressed as mg/kg of VOO.

2.5.6 Pigments content.

Carotenoid and chlorophyllic pigments were determined measuring the absorbance of olive oil weighed and dissolved in cyclohexane at 470 and 670 nm as described by Mínguez-Mosquera et al.²². The results were expressed as mg/kg.

2.5.7 HPLC analysis of phenolic compounds.

The individual phenolic compounds were determined. The Phenolic Compounds were extracted with methanol/water and the extracts were analyzed by RP-HPLC²³. Phenolic compounds were quantified at 280 nm using syringic acid as internal standard and the response factors determined by Mateos et al.²⁴. The results were expressed as mg/kg.

2.5.8 Sensory analysis.

Sensory characterization was performed by the virgin olive oil analytical sensory panel of Fundación Citoliva formed by trained tasters as described by EU Regulation²⁵. The results were expressed as the median of the intensity of the sensory attributes.

2.6. Statistical analysis

ANOVA analysis was performed in order to compare the effect on the oil of the two different clarification systems studied. When a significant F value was found, Tukey's HSD was used to test differences between means ($p \leq 0.05$). These determinations were carried out using software Statistix, version 8.0.

3. Results and discussion

3.1 Process efficiency

Table 1 shows the moisture and SOI content of the VOO from HSSB before and after clarification by CBSTs under dynamic conditions and VCS. As can be observed, HSSB oils showed differences in their moisture and SOI content between the crop years analysed. The moisture ranged from 2.68% to 7.72%, whereas the SOI content varied between 0.41% and 1.28%. This variability was obtained changing the regulation of HSSB.

Table 1. Moisture and solid organic impurities content of the VOO from HSSB and clarified oils by CBSTs in dynamic conditions and VCS for the three crop years.

Crop year	Oil sample	Moisture (%)	SOI (%)	MSOI (%)	Clarification (%)
2010-11	HSSB	5.06 ± 0.80*	0.74 ± 0.12*	5.80 ± 0.91*	-
	Overflow 1	2.96 ± 0.08	0.33 ± 0.02	3.30 ± 0.11	43.1
	Overflow 2	1.58 ± 0.41	0.12 ± 0.04	1.70 ± 0.42	70.7
	Overflow 3	1.07 ± 0.01	0.05 ± 0.02	1.12 ± 0.02	80.7
	VCS	0.74±0.09	n.d	0.74±0.09	87.2
2011-12	HSSB	2.68 ± 1.05	0.41 ± 0.18	3.09 ± 1.23	-
	Overflow 1	2.25 ± 0.10	0.30 ± 0.02	2.55 ± 0.09	17.5
	Overflow 2	1.20 ± 0.01	0.16 ± 0.01	1.36 ± 0.02	56.0
	Overflow 3	1.01 ± 0.02	0.15 ± 0.01	1.16 ± 0.02	62.5
	VCS	0.43 ± 0.01	n.d	0.43 ± 0.01	86.1
2013-14	HSSB	7.72 ± 8.15	1.28 ± 1.25	9.00 ± 9.40	-
	Overflow 1	4.76 ± 0.47	0.48 ± 0.02	5.24 ± 0.46	41.8
	Overflow 2	1.91 ± 0.12	0.20 ± 0.01	2.11 ± 0.13	76.6
	Overflow 3	1.33 ± 0.05	0.12 ± 0.00	1.46 ± 0.05	83.8
	VCS	0.69 ± 0.04	n.d	0.69 ± 0.04	91.1

*Men values ± SD (n=3). n.d (not detected).

In general, clarified oils by VCS showed lower moisture content than those clarified by CBSTs. For solid organic impurities, CBTS oils showed low content (0.05-0.15%), while for the oils clarified by VCS they were not detected.

Clarification efficiency was calculated by Eq.1, using the sum of moisture and organic solid impurities. In general, the oil clarification by both systems was influenced by the MSOI content of the HSSB oil. Higher clarification efficiency was achieved when initial HSSB oil had higher MSOI content. VCS showed higher clarification efficiency (higher than 85%) achieving similar values between years. The dynamic settling by CBSTs showed clarification values lower than 85%.

Each CBST showed different clarification rates, due to the dynamic conditions of transition of the oil among tanks. In general, the second tank showed the highest clarification efficiency (higher than 45%). In the first tank less than 45% of MSOI were removed, being more efficient for those HSSB oils with higher MSOI content. The oils that arrived to the last settling tank were cleaner, therefore lower partial clarification percentages were obtained (lower than 35%) at this tank, being for the second crop year lower than 15%. These differences between efficiency of CBTS can be explained because in the first tank moisture and larger solid particles are settled, whereas in the next tanks lower amount of water and smaller solid particles are present.

Concerning the clarification times, CBTSs needed 300 minutes to obtain clarified oil, while VCS was faster and clarification was carried out immediately.

The removal efficiency of the settled impurities was also evaluated by measuring the MSOI and oil content of the tank purges and their weights (Table 2). In general, considering the MSOI content of the HSSB oils (Table 1) and CBST volume (0.4 m^3 equivalent to 364 kg for oil density of 909 kg/m^3 ²⁶), the total MSOI weight estimated for the full battery of three CBSTs was 63.3, 33.7 and 98.3 kg for the three crop years. Only 5.52, 4.48 and 54.46 kg of these MSOI contents were removed by purging the tanks, thus most of the MSOI remained in the CBSTs after purging.

The first CBST was the receptor of the HSSB oil, therefore, the most of settled MSOI was accumulated in the bottom of this tank. In general, higher MSOI amount was removed in the first tank (1.84-46.89 kg). Besides, a higher MSOI amount was removed in the third purge (300 min), since the most of MSOI remained in suspension for the two previous purges (100 min and 200 min), as observed for the MSOI content of the oil from 'overflow 1' in Table 1 (2.55-5.24 %).

For the second CBST, a lower total MSOI amount was removed (1.56-7.39 kg), since the oil from 'overflow 1' showed lower MSOI content compared to HSSB oil. The two purges carried out for this tank showed similar MSOI percentages for all crop years.

The last CBST, for the 2011-12 and 2013-14 crop years, showed the lower MSOI content in the purges, since the oil feeding this tank was previously clarified in the

other two CBSTs. The first crop year showed different behavior, observing higher MSOI content (2.12 kg) than the purges performed for the first and second CBST, 1.84 and 1.56 kg, respectively.

Regarding to the oil losses in the purges, the use of HSSB oils with high MSOI content, as for the last crop year (9%), showed a greater oil loss (68.48 kg), than those HSSB oil with low MSOI content, for the first and second crop years, respectively.

Table 2. MSOI (moisture and solid organic impurities) and oil content of the different purges carried out during clarification process in the three CBSTs for the three crop years.

Crop year	CBST	Samples	Sampling time (min)	MSOI (%)	Purge weight (kg)	MSOI (kg)	Oil (kg)
2010-11	1 st	Purge 1	100	22.96 ± 0.17*	1.75	0.40	1.35
		Purge 2	200	31.40 ± 0.05	3.11	0.48	2.63
		Purge 3	300	33.47 ± 0.50	2.87	0.96	1.91
			Total		7.73	1.84	5.89
	2 nd	Purge 1	200	43.14 ± 0.21	1.80	0.78	1.02
		Purge 2	300	31.51 ± 0.64	2.49	0.78	1.71
		Total		4.29	1.56	2.73	
	3 rd	Purge 1	300	45.66 ± 18.80	4.65	2.12	2.53
			ΣTotal		16.67	5.52	11.15
2011-12	1 st	Purge 1	100	14.98 ± 0.20	4.89	0.73	4.16
		Purge 2	200	16.23 ± 0.34	7.22	1.17	6.05
		Purge 3	300	16.66 ± 0.10	7.11	1.18	5.93
			Total		19.22	3.08	16.14
	2 nd	Purge 1	200	12.10 ± 0.06	6.45	0.78	5.67
		Purge 2	300	12.62 ± 0.15	4.53	0.57	3.96
		Total		10.98	1.35	9.63	
	3 rd	Purge 1	300	1.55 ± 0.05	3.21	0.05	3.16
			ΣTotal		33.41	4.48	28.93
2013-14	1 st	Purge 1	100	39.60 ± 0.90	11.97	4.74	7.23
		Purge 2	200	45.82 ± 0.21	26.89	12.32	14.57
		Purge 3	300	50.88 ± 0.41	58.64	29.83	28.81
			Total		97.5	46.89	50.61
	2 nd	Purge 1	200	31.45 ± 0.20	8.83	2.77	6.06
		Purge 2	300	34.50 ± 0.69	13.42	4.62	8.80
		Total		22.25	7.39	14.86	
	3 rd	Purge 1	300	5.74 ± 0.49	3.19	0.18	3.01
			ΣTotal		122.94	54.46	68.48

*Men values ± SD (n=3).

Therefore, these results showed that the purges performed were not efficient since a considerable amount of the MSOI remained in the tanks and a significant oil volume was lost¹⁴. The low efficiency of this purges system is due to this operation depend to subjective parameters: manual open and close of valve, visual appreciation of the clear oil and conical bottom characteristics. By contrast, VCS was a clarification system

faster, more constant, with higher clarification efficiency and with minimal losses of oil.

3.2 Effect on virgin olive oil

The results of quality parameters and composition of the VOO from HSSB before and after clarification by VCS and CBSTs in dynamic conditions for the last crop year are shown in Table 3.

Table 3. Quality parameters, minor compounds and bitterness index of the VOO from HSSB before and after clarification by VCS and CBSTs battery for the 2013-14 crop year.

Parameter	Oil sample				
	CBTS				VCS
	HSSB	Overflow 1	Overflow 2	Overflow 3	
F.A (%)	0.17 ± 0.01 ^a	0.17 ± 0.00 ^a	0.17 ± 0.00 ^a	0.15 ± 0.03 ^a	0.17 ± 0.00 ^a
P.V (mEq O ₂ Kg ⁻¹)	11.5 ± 1.6 ^a	14.5 ± 0.4 ^a	13.6 ± 0.1 ^a	11.4 ± 0.30 ^a	11.5 ± 1.5 ^a
K232	1.60 ± 0.04 ^a	1.64 ± 0.02 ^a	1.62 ± 0.02 ^a	1.62 ± 0.02 ^a	1.63 ± 0.07 ^a
K270	0.15 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^a	0.15 ± 0.01 ^a
FAEES (mg/kg)	<3	<3	<3	<3	<3
Hydroxytyrosol (mg/kg)	0.90 ± 0.16 ^a	0.78 ± 0.09 ^a	0.78 ± 0.03 ^a	0.77 ± 0.04 ^a	0.98 ± 0.06 ^a
Tyrosol (mg/kg)	1.04 ± 0.08 ^b	0.96 ± 0.05 ^b	1.00 ± 0.02 ^b	1.76 ± 0.16 ^a	1.33 ± 0.28 ^{ab}
3,4-DHPEA-EDA (mg/kg)	87.0 ± 22.1 ^a	18.7 ± 0.4 ^b	16.0 ± 2.4 ^b	22.3 ± 0.7 ^b	101.1 ± 9.4 ^a
p-HPEA-EDA (mg/kg)	102 ± 5 ^a	85.3 ± 3.0 ^{bc}	80.7 ± 5.9 ^c	95.0 ± 1.9 ^{ab}	93.4 ± 0.2 ^{abc}
3,4-DHPEA-EA (mg/kg)	52.3 ± 7.0 ^a	24.3 ± 0.1 ^c	20.9 ± 2.7 ^c	31.3 ± 0.5 ^{bc}	44.2 ± 1.7 ^{ab}
K ₂₂₅	0.32 ± 0.03 ^b	0.30 ± 0.01 ^b	0.29 ± 0.00 ^b	0.29 ± 0.02 ^b	0.38 ± 0.02 ^a
α-tocopherol (mg/kg)	376 ± 13 ^a	371 ± 1 ^a	374 ± 1 ^a	372 ± 2 ^a	378 ± 6 ^a
β-tocopherol (mg/kg)	1.00 ± 0.00 ^a	1.00 ± 0.00 ^a	1.33 ± 0.47 ^a	1.33 ± 0.47 ^a	1.00 ± 0.00 ^a
γ-tocopherol (mg/kg)	27.5 ± 1.0 ^a	25.0 ± 0.0 ^b	25.0 ± 0.0 ^b	24.7 ± 0.5 ^b	28.3 ± 0.0 ^a
Total tocopherol (mg/kg)	405 ± 13 ^a	397 ± 1 ^a	400 ± 1 ^a	398 ± 3 ^a	407 ± 6 ^a
Chlorophylls (mg/kg)	12.4 ± 0.5 ^a	12.8 ± 0.1 ^a	12.8 ± 0.0 ^a	12.0 ± 0.0 ^a	12.4 ± 0.2 ^a
Carotenoids (mg/kg)	12.6 ± 1.6 ^a	13.5 ± 0.1 ^a	13.6 ± 0.1 ^a	11.7 ± 0.2 ^a	11.6 ± 1.3 ^a

Mean values ± SD (n=3). Different letters in the same row indicate significant differences ($p=0.05$) between the VOO from HSSB and the clarified oils from by VCS and CBSTs in dynamic conditions.

Quality parameters (FA, PV, K₂₃₂, K₂₇₀ and FAEES) let to classify both HSSB and clarified oils into category extra virgin as established by the EU regulation²⁵, and minor components content for these oils agreed with those values reported for 'Picual' oils²⁷.

Regarding to the quality parameters analyzed, the clarified oils were not influenced by the clarification system. In general, a marked increase of the oxidative parameters for the 'VCS oils' was not observed, as described Masella et al.¹⁰.

The tocopherols (α , β and γ) and pigments (chlorophylls and carotenoids) content of the clarified oils by both systems did not showed changes regarding to initial content (HSSB oil).

The total phenol content of both HSSB and clarified oils for the last crop year are shown in Figure 2. Phenol content showed losses of 39% when the oil was clarified by CBSTs system. The most important phenol loss was observed in the first CBST, while phenol content remained constant in the other tanks. This decrease, may be explained by the hydrophilic character of phenols, they may be washed by the water during the settling by a drag effect, since around 3 % (Table 1) of oil moisture was removed in the first tank. Similar decrease of total phenol content was observed by Gila et al. ¹⁴, for VOO settling under static conditions.

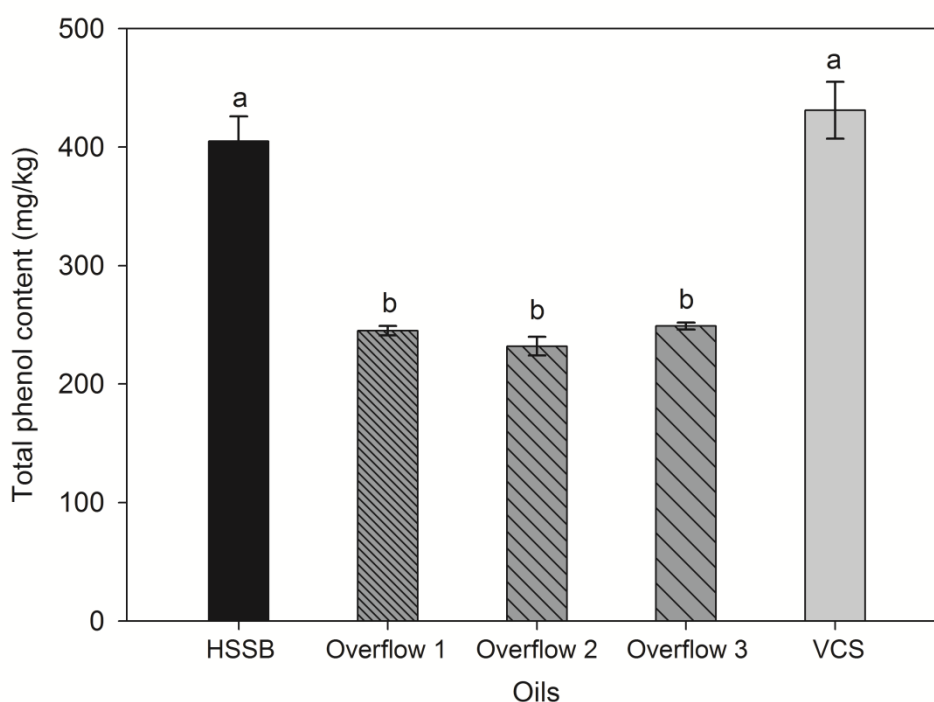


Figure 2. Effect of clarification systems (Battery of CBST and VCS) on VOOs total phenol content for the 2013-14 crop year.

A clear washing effect of the phenolic compounds has been described in different works^{1,9}, in which olive oil clarification was carried out by VCS with substantial water addition (0.4-1.5:1, water:oil), causing higher losses for higher water amount. This reduction can be explained by the partition coefficients of phenols between oil and water²⁸. However, in this work, the oil phenols content were affected when the oil was

clarified by VCS, since the water amount was reduced until the minimum for processing (0.05:1, water:oil), avoiding this washing effect.

Oil bitterness (K_{225}) presented a similar behavior to the total phenol content. A reduction of this parameter was observed mainly in the first CBST during dynamic settling, while for the VCS oils it remained stable. This behavior was in agreement with that previously described by Beltrán et al.²⁹, since oil bitterness is directly associated with its phenol content.

Individual phenols (hydroxytyrosol and tyrosol) and secoiridoids (3,4-DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA and 3,4-DHPEA-EA) content were also determined. In general, hydroxytyrosol, tyrosol and p-HPEA-EDA content were not affected by the clarification systems used. Decreases of the 3,4-DHPEA-EDA and 3,4-DHPEA-EA content were observed when the oil was clarified by CBSTs, with reductions of 74 % and 40 %, respectively. As observed for total phenol content, the decrease of these components occurred in the first CBST, remaining stable for the others two. These phenols, 3,4-DHPEA-EDA and 3,4-DHPEA-EA, were not practically affected when the oil was clarified by VCS. The different reduction of phenols observed for both clarification systems may be related to the washing effect of CBTS method.

Sensory attributes of VOO from HSSB and its corresponding clarified oils by the two systems are shown in Table 4. Regarding to sensory analysis, the initial VOO from HSSB was classified into 'virgin' category as established by the EU regulation²⁵, since sensory defects were detected such as 'fusty/muddy sediment', 'musty-humid-earthly' and 'winey-winegary'.

After clarification by both clarification systems, the oils were also classified as 'virgin' category. However, for clarified oil by CBSTs battery the sensory defects showed higher intensity, whereas for VCS oil the defect intensity was reduced slightly for 'fusty/muddy sediments', where the others ('musty-humid-earthly', 'fusty/muddy sediment') were not detected. Besides, a higher intensity in the positive attributes ('fruity', 'bitter' and 'pungent') were observed for those oils clarified oil by VCS, because this system preserved the phenol content, and the washing effect was reduced because the low water addition.

Table 4. Sensory characteristics of the VOO from HSSB before and after clarification by VCS and CBSTs battery for the 2013-14 crop year.

Sensory attributes	Clarification effect		
	Initial oil HSSB	CBST	VCS
Positive			
Fruity	1.4	1.2	3.7
Bitter	2.6	1.9	2.8
Pungert	3.5	3.3	3.9
Negative			
F/M.S*	2.0	2.1	0
M/H*	1.7	1.0	0
W/V*	1.5	2.2	1.2
Category**	V	V	V

*F/M.S: fusty/muddy sediment; M/S: musty-humid-earthly; W/V: winey-winegary. **V: Virgin olive oil.

4. Conclusions

The experimental results showed that clarification by VCS was more efficient and constant, while CBSTs under dynamic conditions showed lower clarification rates, since the purge system were not able to remove the most of MSOI content.

A slight decrease of the VOO quality was observed when the oil was clarified by CBSTs, due to inefficient purge system, since the presence of MSOI gave anaerobic fermentations that affected negatively both chemical composition and sensory characteristics. Negative sensory attributes were found with higher intensity in the CBSTs oils and a greater reduction of the total phenol content were observed, due to a washing effect produced during the dynamic settling.

The use of minimal water addition during the clarification by VCS reduced the spoilage of the oil quality, since oxidative alterations were not occurred and the oils showed lower sensory defects and higher intensity in the positive attributes than those from settling, the phenol content remained stable.

Therefore, VCS with a minimal water addition, is a quick operation with low water consumption that reduces the wastewater generation, giving VOO of improved quality, that lets to preserve the positive sensory notes.

Acknowledgements

This work was supported by, a fellowship from Ministry of Science and Innovation (Spain) associated to the project FPI-INIA RTA2009-00002-00-0, the grant CAICEM11-67 with the company Perialisi España SL and the project 'PI 26323' from 'Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa' of the 'Junta de Andalucía' (Spain). The authors gratefully acknowledge their financial support.

REFERENCES

- 1 Di Giovacchino L, Sestili S and Di Vincenzo D, Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Technol* 104:587–601 (2002).
- 2 Uceda M, Jiménez A and Beltrán G, Olive oil extraction and quality. *Grasas Aceites* 57:25–31 (2006).
- 3 Koidis A and Boskou D, The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 108:323–328 (2006).
- 4 Papadimitriou V, Dulle M, Wachter W, Sotiroudis T, G Glatter O and Xenakis A, Structure and Dynamics of Veiled Virgin Olive Oil: Influence of Production Conditions and Relation to its Antioxidant Capacity. *Food Biophys* 8:112–121 (2013).
- 5 Ciafardini G and Zullo B, Microbiological activity in stored olive oil. *Int J Food Microbiol* 75:111–118 (2002).
- 6 Ciafardini G and Zullo B, Survival of micro-organisms in extra virgin olive oil during storage. *Food Microbiol* 19:105–109 (2002).
- 7 Koidis A, Triantafillou E and Boskou D, Endogenous microflora in turbid virgin olive oils and the physicochemical characteristics of these oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 110:164–171 (2008).
- 8 Di Giovacchino L, Technological Aspects, in *Handbook of Olive Oil*, ed. By Aparicio R and Harwood J. Springer, Boston, pp 57–96 (2013).
- 9 Jiménez A, Hermoso M and Uceda M, Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. *Grasas Aceites* 46:299–303 (1995).
- 10 Masella P, Parenti A, Spugnoli P and Calamai L, Influence of Vertical Centrifugation on Extra Virgin Olive Oil Quality. *J Am Oil Chem Soc* 86:1137-1140 (2009).

- 11 Masella P, Parenti A, Spugnoli P and Calamai L, Vertical centrifugation of virgin olive oil under inert gas. *Eur J Lipid Sci Technol* 114 1094–1096 (2012).
- 12 Humanes MD and Humanes L, El almacenamiento del aceite de oliva: calidad estabilidad condiciones y tiempo de conservación, in *Ad Oleum Habendum*, ed. Cooperativa Agrícola de Moura e Barrancos y GEA Westfalia Separator Ibérica S.A., pp. 231–250 (2011).
- 13 Gila A, Beltrán G, Bejaoui MA, Sánchez S, Nopens I and Jiménez A, Modeling the settling behavior in virgin olive oil from a horizontal screw solid bowl. *J Food Eng* 168:148–153 (2016).
- 14 Gila A, Bejaoui MA, Beltrán G and Jiménez A, How clarification systems affect to virgin olive oil composition and quality. *Eur J Lipid Sci Technol*. DOI: 10.1002/ejlt.201600479.
- 15 UNE 55020, Asociación Española de Normalización y Certificación, Mater Grasas. Humedad y materiales volátiles (Método de la estufa aire). Madrid España (1973).
- 16 UNE 55002, Asociación Española de Normalización y Certificación. Cuerpos grasos. Determinación de las impurezas. CTN: AEN/CTN 34/SC 6 - Semillas oleaginosas y productos grasos de origen animal y vegetal (1962).
- 17 European Community Commission, Regulation No. 2568/1991 on the characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. *Offic J EC L248:1–83* (1991).
- 18 International Olive Council, Determination of the content of waxes fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters by capillary gas chromatography using 3 grams of silica. *COI/T 20/Doc No 31 1–14* (2012).
- 19 Vázquez-Roncero A, Janer del Valle C and Janer del Valle ML, Determinación de polifenoles totales del aceite de oliva. *Grasas Aceites* 24:350–357 (1973).
- 20 Gutiérrez F, Perdiguero S, Gutiérrez R and Olías JM, Evaluation of the bitter taste in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc* 69:394–395 (1992).
- 21 IUPAC, Method 2432, in *Standard Methods of Analyses of Oils, Fats and Derivatives*. Blackwell, Oxford (1992).
- 22 Mínguez-Mosquera MI, Gandul-Rojas B, Garrido-Fernandez J and Gallardo-Guerrero L, Pigments present in virgin olive oil *J Am Oil Chem Soc* 67:192–196 (1990).

- 23 Beltrán G, Jiménez A, Aguilera MP and Uceda M, Phenolic fraction analysis by HPLC of Arbequina virgin olive oils: relationship with bitterness K225 and oil stability. *Grasas Aceites* 51:320–324 (2000).
- 24 Mateos R, Espartero JL, Trujillo M, Ríos JJ, León-Camacho M, Alcudia F et al., Determination of phenols, flavones, and lignans in virgin olive oils by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array ultraviolet detection. *J Agric Food Chem* 49:2185–2192 (2001).
- 25 European Union Commission, Regulation No. 2568/91 of 28 March 2013 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Offic J EC L90*:52–70 (2013).
- 26 Gila A, Jiménez A, Beltrán G and Romero A, Correlation of fatty acid composition of virgin olive oil with thermal and physical properties. *Eur J Lipid Sci Technol* 117:366–376 (2015).
- 27 Uceda M, Aguilera MP and Hermoso M, La calidad del aceite de oliva, in *El cultivo del olivo*, ed. Barranco D, Fernandez-Escobar R and Rallo L. Eds Mundi-Prensa, Madrid, pp 699–727 (2008).
- 28 Rodis PS, Karathanos VT and Mantzavinou A, Partitioning of Olive Oil Antioxidants between Oil and Water Phases. *J Agric Food Chem* 50:596–601 (2002).
- 29 Beltrán G, Ruano MT, Jiménez A, Uceda M and Aguilera MP, Evaluation of virgin olive oil bitterness by total phenol content analysis. *Eur J Lipid Sci Technol* 109:193–197 (2007).

5. DISCUSIÓN GENERAL

La cantidad de agua de vegetación y materia sólida orgánica (impurezas) en el aceite de oliva virgen justo antes de ser almacenado, va a depender en gran medida, de la etapa de clarificación. La composición de estos sólidos orgánicos, principalmente azúcares, fosfolípidos, proteínas y componentes fenólicos (Koidis y Boskou, 2006; Papadimitriou et al., 2013), junto con la presencia de agua y microorganismos (Ciafardini y Zullo, 2002; Koidis et al., 2008), pueden provocar fermentaciones no deseadas durante el almacenamiento y en consecuencia, deteriorar la calidad final de los aceites.

Los dos sistemas de clarificación empleados hoy en día en las almazaras son la centrífuga vertical (CV) y los depósitos de clarificación de fondo cónico (DDFC), que aunque son bien diferentes, ambos se rigen por el mismo principio físico descrito por la ley de Stokes. Su aplicación en la clarificación del mosto oleoso a la salida del decánter, depende de algunas de las propiedades de las diferentes fases que lo forman, como densidad y viscosidad del aceite o el tamaño de partícula de los sólidos. En este sentido, la caracterización de este aceite recién extraído es importante para profundizar en el estudio de la etapa de clarificación, objetivo de estudio.

De hecho en un conjunto de aceites monovarietales, se observó que la densidad y viscosidad presentaban gran variabilidad mostrando valores comprendidos entre 0,904-0,915 g/cm³ y 0,034-0,242 Pa·s, para temperaturas en los rangos 10-40 °C y 0-40 °C, respectivamente. Tanto la densidad como viscosidad dependen de la composición en ácidos grasos del aceite (Jiménez et al., 2007; Bonnet et al., 2011), y ésta muestra un elevado componente genético (Beltrán et al., 2004). Los resultados obtenidos en el presente estudio mostraron como la viscosidad de los aceites de oliva tienden a aumentar con un mayor contenido en ácido oleico (C18:1), por lo que la variedad se puede considerar un factor que afecta directamente al funcionamiento de las diferentes etapas de separación del proceso de elaboración de los aceites de oliva vírgenes, en particular, la separación líquido-líquido o etapa de clarificación.

Asimismo, también se ha observado como la temperatura muestra una gran influencia sobre estas propiedades (densidad y viscosidad) de los aceites. Así, un incremento de la temperatura provocó un descenso tanto de la viscosidad como de la densidad, por lo

que, este comportamiento favorece el transporte de los líquidos y puede determinar el rendimiento del proceso de extracción.

A su vez, se analizaron también propiedades térmicas de estos mismos aceites, con el objetivo de relacionarlas con su composición en ácidos grasos. El perfil de ácidos grasos de cada aceite está relacionado con su comportamiento térmico, y por tanto influye en el estado físico de los aceites de oliva vírgenes en función de la temperatura, aspecto que interviene en la solidificación de ceras, triglicéridos... y puede influir en las operaciones de separación. Temperaturas de cristalización más elevadas están relacionadas con un alto contenido en C18:1 y bajos porcentajes en C18:2 y C16:0, como en el caso de variedades como 'Picual' y 'Hojiblanca'. En cuanto al proceso de fusión de los aceites de oliva, aunque se encontraron algunas correlaciones en su composición ácida, estas no presentaron un buen ajuste, lo que podría explicarse por el fenómeno denominado polimorfismo, en el cual se produce una recristalización de los aceites originales (Tan y Che Man, 2000; Maggio et al., 2014). En definitiva tanto densidad como viscosidad, parámetros relacionados con los fenómenos de separación de fases, van a depender en gran medida de su composición en ácidos grasos fundamentalmente de la temperatura.

El contenido de agua y sólidos orgánicos del aceite depende fundamentalmente de las características del fruto (variedad, humedad, estado de madurez...), y algunas variables del proceso de elaboración como: grado de molienda, caudal de adición de agua a las pastas, ritmo de inyección de la pasta al decánter y fundamentalmente, de la distancia de la salida del aceite al eje de giro (Di Giovacchino et al., 2002; Uceda et al. 2006). Tanto el agua como la materia sólida orgánica presentes en estos aceites, pueden encontrarse como fases libres o en forma agregada, y en el caso del agua, parcialmente emulsionada con el aceite, lo que dificulta su separación durante la clarificación.

En la operación de clarificación, además de la diferencia de densidad de las diferentes fases y la viscosidad del aceite, el tamaño de la partícula es otro parámetro que va a influir en la separación de acuerdo con la ley de Stokes; para sólidos de igual densidad, un mayor tamaño de partícula aumenta la velocidad de decantación (Rodríguez et al.,

2002). En un análisis del tamaño de partícula de los sólidos presentes en los aceites procedentes del decánter, se observó como el tamaño de partícula d_{50} fue de 165 μm , donde la mayor parte de las partículas (65%) presentaron tamaños comprendidos entre 81 y 256 μm . El tamaño de las partículas de dimensiones mayores va a estar condicionado por la abertura de malla del tamiz vibratorio a la salida del decánter. Además, habría que tener en cuenta, que a pesar de esta distribución del tamaño se pueden formar agregados de mayores dimensiones.

A partir de los datos obtenidos en cuanto a las variables que pueden afectar a la clarificación del aceite, se ha estudiado la separación de partículas del aceite procedente del decánter usando una columna de sedimentación, poniéndose de manifiesto la gran influencia de la temperatura a la que se lleva a cabo esta separación mecánica. De hecho, se observó como a la temperatura más elevada se obtiene una mayor eficiencia en la clarificación del aceite.

El proceso de decantación en columna presenta un modelo con dos etapas diferenciadas. Una primera decantación lineal rápida durante los primeros 80 minutos, momento en el cual comienza una segunda etapa de compresión o ralentización, en la que la velocidad de decantación decrece hasta que ésta se estabiliza. Tal y como se ha descrito anteriormente, un aumento de temperatura significa una disminución de la viscosidad dinámica de los aceites, por lo que este hecho facilita la sedimentación de las partículas durante la operación de decantación, aumentando la velocidad de eliminación de las partículas y mejorando así los tiempos de clarificación.

La tecnología en dinámica de fluidos computacional (DFC), herramienta de ingeniería basada en cálculo matemático para la modelización de situaciones de flujo de fluidos, permite diseñar y analizar nuevos equipos antes de ser fabricados o implementados, se ha aplicado para la modelización de la clarificación del aceite en columna. Los resultados obtenidos mediante DFC confirmaron el modelo experimental de dos etapas descrito anteriormente y además, permitió obtener información adicional de estas operaciones de decantación. Se determinó una densidad de las partículas sólidas en un amplio rango (1025-1225 kg/m^3), valores similares a los descritos por otros autores (Hermoso et al., 1998; Alba, 2008). Además, se estableció una decantación a

diferentes velocidades dependiendo del tamaño de partícula, acorde a lo descrito por la ley de Stokes (Calleja et al., 1999; Rodríguez et al., 2002). Las partículas de menor tamaño permanecieron parcialmente decantadas ($59 \mu\text{m}$) o en suspensión (menor a $27,5 \mu\text{m}$) en el momento de transición de las dos etapas del modelo (80 minutos). Por tanto, tras aplicar esta tecnología por primera vez en la etapa de clarificación, la DFC podría ser considerada como una herramienta útil para el diseño de equipos de almazara o mejora de los diseños actuales, como pueden ser los depósitos de decantación entre otros, permitiendo conocer el sistema de separación en estos nuevos dispositivos antes de ser construidos.

A nivel industrial, se llevó a cabo el estudio de los actuales sistemas de clarificación utilizados en las almazaras. Actualmente, el uso de la centrífuga vertical se caracteriza por operar con una adición de agua considerable, que genera una elevada cantidad de agua de lavado y que afecta a las características finales de los aceites (Di Giovacchino et al., 1994; Jiménez et al., 1995; Masella et al., 2009). Por el contrario, los DDFC requieren de menor consumo de agua, por tanto menor producción de agua de lavado, y un menor consumo energético. Sin embargo, no existe información de la operación de decantación para este tipo de aceites de oliva vírgenes, tanto en estático como en dinámico, y su efecto sobre sus características.

Se ha estudiado el proceso de decantación estática (DE) en DDFC a nivel industrial, mediante el estudio de la evolución de las impurezas durante la operación de clarificación y su eficiencia en la eliminación de los decantados.

Al igual que la decantación en columna, la DE en DDFC se basa en la teoría de sedimentación descrita por la ley de Stokes, en la que la separación se lleva a cabo únicamente por la fuerza de la gravedad, lo que requiere de un mayor tiempo de separación. La DE tiene lugar en depósitos aclaradores con fondo cónico, construidos fundamentalmente en acero inoxidable y con una gran variabilidad en su diseño (capacidad, inclinación del cono...).

En la DE en DDFC, los niveles de impurezas en la parte superior de los depósitos (a 18 cm del nivel del aceite) no están influenciados por su contenido inicial de estas en los aceites procedentes del decánter, presentando concentraciones similares para todos

los aceites estudiados. Sin embargo, a niveles inferiores (88 cm), punto de entrada del aceite a clarificar, la variación del porcentaje de impurezas depende del contenido inicial de estas en los aceites de decánter. Un porcentaje elevado de impurezas en los aceites de decánter hacen que su contenido a esta altura sea mayor, debido a una concentración de los decantados de las capas superiores del depósito en ese punto.

Al igual que en la decantación en columna, en la DE en DDFC a nivel industrial, también se observó el modelo de dos etapas descrito anteriormente, un comportamiento similar al especificado en la teoría de la sedimentación por Kynch et al. (1952). La etapa lineal rápida al inicio determina la velocidad de decantación, que varía en función del contenido inicial en impurezas del aceite procedente del tamiz del decánter, observándose una relación directa entre la pendiente de dicha etapa y el contenido inicial de impurezas en el aceite. Tras esta primera etapa (que independientemente del contenido en impurezas de los aceites de decánter estudiados correspondió a los primeros 300 minutos) la velocidad de decantación desciende hasta valores mínimos, correspondiente a la denominada etapa de compresión.

Las impurezas acumuladas en el fondo de los depósitos se eliminan mediante su purgado. El momento en el que con el purgado se consigue una mayor eliminación de impurezas coincide con la fase de transición de las dos etapas, lineal y de compresión (a los 300 minutos), momento en el cual la mayor parte de las impurezas ya han decantado. Sin embargo, las impurezas decantadas no son eliminadas totalmente de los depósitos, independientemente de la periodicidad y del tiempo de purga. La principal causa de esta ineficiencia de eliminación se debe a la geometría del fondo cónico, que origina una corriente preferente en el punto de purgado, equivalente al efecto Venturi, por donde se pierde una cantidad considerable de aceite, quedando los sólidos adheridos a la pared interna del cono.

Estos mismos aceites procedentes del decánter, han sido clarificados también mediante centrífuga vertical con mínima adición de agua (CVMAA), 0,05% de agua con respecto al aceite, con la finalidad de poder comparar la eficiencia de clarificación de cada sistema y su efecto sobre las características de los aceites.

En ambos sistemas de clarificación (DE y CVMAA) la eficiencia de esta operación está condicionada por el contenido de impurezas del aceite de decánter. Un mayor contenido inicial de impurezas ha presentado una mayor eficiencia en su eliminación. La CVMAA resultó ser el sistema de clarificación más eficiente, ya que además de ser una operación más rápida, prácticamente instantánea, presentó una mayor eficiencia de clarificación, hasta un 96% cuando los aceites de decánter presentaron un mayor contenido en impurezas. Por el contrario, la DE necesita un mayor tiempo de separación (> 48 h) para alcanzar una eficiencia de eliminación de impurezas similar a la CVMAA. Así, mayor un tiempo de decantación dio lugar a un ligero incremento en la eficiencia de eliminación. Sin embargo, en una comparación detallada, habría que tener en cuenta como la eficiencia del sistema de DE se ve afectada negativamente por las pérdidas de aceite que se producen en las continuas purgas realizadas para eliminar las impurezas decantadas.

Los parámetros de calidad estudiados en los aceites (acidez libre, índice de peróxidos, K_{232} , K_{270} y ésteres etílicos) no se vieron alterados por el sistema de clarificación siendo clasificados, en todos los casos, dentro de la categoría 'virgen extra' (EEC, 2015). Estos resultados difieren de los descritos por Parenti et al. (2007) y Masella et al. (2009) para la centrifugación vertical, quienes usando una mayor adición de agua, observaron una alteración de los parámetros de oxidación.

Con respecto a la composición de los aceites, algunos de los compuestos minoritarios, como los tocoferoles y los pigmentos, no se vieron afectados por los sistemas de clarificación estudiados. Sin embargo, el contenido en compuestos fenólicos de los aceites clarificados presentó un descenso en la operación de clarificación, cuya reducción varió en función del sistema empleado. Así, la DE tras 24 h de decantación presentó pérdidas de hasta un 42%, principalmente hidroxitirosol (25-28%), tirosol (34-37%) y 3,4-DHPEA-EDA (66-67%), sin que tiempos de decantación mayores dieran lugar a contenidos en compuestos fenólicos más bajos. Esta gran pérdida de componentes fenólicos se debe a la solubilización de estos en las gotas de agua que va descendiendo durante la decantación. La CVMAA presentó una reducción menor de estos compuestos (<15%), ya que el efecto de solubilización fue mínimo debido a la escasa

adición de agua (0,05% con respecto al aceite) y el reducido tiempo de residencia del aceite en la centrífuga.

Sensorialmente, los aceites clarificados mediante CVMAA presentaron mejores características, mayor puntuación en los atributos positivos, como el frutado, así como en amargo y picante, relacionados con el mayor contenido en compuestos fenólicos totales. Asimismo, no se observaron defectos (clasificación 'virgen extra' en todos los casos de acuerdo con CEE, 2016). En cambio, los aceites clarificados mediante DE, además de mostrar menor intensidad de los atributos positivos, en especial amargo y picante, causado por el gran descenso en compuestos fenólicos, fueron clasificados dentro la categoría 'virgen' por la presencia del defecto 'avinado/avinagrado' tras 24 h de decantación. La aparición de este defecto es debido a un mayor tiempo de contacto entre el aceite y las impurezas no eliminadas durante la decantación, en especial en aquellos aceites de decánter con un alto contenido en impurezas (agua, compuestos disueltos y partículas sólidas) lo que provoca que los procesos de fermentación se intensifiquen.

Como se ha descrito anteriormente, la otra opción en la clarificación es la decantación dinámica (DD), que también ha sido comparada con la clarificación mediante CVMAA. En la DD intervienen, además del efecto de la gravedad, la fuerza generada por el propio flujo del fluido y el tiempo de residencia del aceite en el sistema de decantación.

Respecto a la eficiencia de la DD, al igual que en la CVMAA, ésta depende del contenido inicial en impurezas del aceite procedente del decánter, alcanzando mayor eficiencia de clarificación cuando los aceites de partida muestran un elevado contenido en impurezas. En los ensayos comparativos, la CVMAA vuelve a mostrarse como el sistema de clarificación más eficiente (> 85%) en comparación con la DD (< 85%). Además, en la DD los depósitos que componen la batería de decantación presentan porcentajes relativos de clarificación diferentes. El segundo tanque presenta una mayor tasa de clarificación (> 45%), seguido del primero (< 45%) y con una tasa inferior, el tercer tanque (< 35%).

Para la clarificación de los aceites, la DD necesita como mínimo el tiempo preciso para llenar completamente la batería de decantación; este tiempo depende del volumen total de la batería y del caudal de alimentación de aceite. Por lo que, un mayor caudal de alimentación implica un menor tiempo de residencia y una disminución de la eficiencia de clarificación. Sin embargo, la CVMAA permite llevar a cabo una clarificación en un periodo mínimo, que disminuye el tiempo de contacto entre el aceite y las impurezas presentes en el mosto de partida.

Al igual que en la DE, los depósitos de la batería de decantación deben ser purgados periódicamente para eliminar las impurezas decantadas. En la DD, los sistemas de purgado tampoco fueron eficientes, al igual que en la DE, ya que la gran parte de las impurezas (entre 44,9 y 91,3%) no pudieron ser eliminadas tras la operación de decantación. Un porcentaje elevado de impurezas fue separado en el primer tanque, ya que este es el que recibió el aceite inicial con una mayor carga en estas impurezas. Esta circunstancia hizo que, este primer depósito necesitase de purgas más frecuentes y de más duración para eliminar el mayor contenido de impurezas decantadas, en comparación con el resto de depósitos de la batería.

La decantación dinámica no alteró los parámetros de calidad estudiados en los aceites clarificados (acidez libre, índice de peróxidos, K_{232} , K_{270} y ésteres etílicos), al igual que la CVMAA categoría 'virgen extra' (CEE, 2016).

Como en los trabajos anteriores, los sistemas de clarificación no mostraron efecto sobre compuestos como los tocoferoles y los pigmentos. Para los compuestos fenólicos se observó un descenso considerable para los aceites clarificados mediante la DD, al igual que en la DE, con pérdidas de estos compuestos de hasta un 39%, principalmente 3,4-DHPEA-EDA (74%) y 3,4-DHPEA-EA (40%). El porcentaje más elevado de pérdida de estos compuestos se produjo en el primer tanque de decantación, posiblemente debido al efecto de su solubilización en agua durante la decantación, considerando que la mayor parte del agua presente en el aceite de decanter se separa en este primer depósito. La CVMAA debido a la mínima adición de agua (solo el 5% con respecto al aceite), al igual que en el caso anterior, dio lugar a un ligero descenso del contenido de estos compuestos.

Como se observa para la decantación estática, los aceites clarificados mediante decantación dinámica presentaron peores características sensoriales que los clarificados por centrifuga vertical con mínima adición de agua. Los aceites de decantación dinámica mostraron una menor puntuación en atributos positivos, y en especial del amargo y picante debido a la mayor pérdida de compuestos fenólicos. Además, los aceites de decantación dinámica presentaron defectos con mayor intensidad, al igual que en la decantación estática, debido a una mayor presencia de impurezas no eliminadas que aumentan la intensidad de aromas no deseados típicos de procesos fermentativos.

5.1 REFERENCIAS

Alba J. 2008. Elaboración del aceite de oliva virgen. En: El Cultivo del Olivo (6ª Ed.), Barranco D., Fernández-Escobar R., Rallo L. (Eds.), Mundi-Prensa, Madrid, pp. 657-698.

Beltrán G., Del Rio C., Sánchez S., Martínez L. 2004. Influence of harvest date and crop yield on the fatty acid composition of virgin olive oils from cv. 'Picual'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3434-3440.

Bonnet J.P., Devesvre L., Artaud J., Moulin P. 2011. Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113, 1019-1025.

Calleja G., García F., De Lucas A., Prats D., Rodríguez J.M. 1999. Introducción al flujo de fluidos. En: Introducción a la Ingeniería Química. Calleja G. (Ed.). Síntesis, Madrid, pp. 151-190.

Ciafardini G., Zullo B. 2002. Microbiological activity in stored olive oil. *International Journal of Food Microbiology*, 75, 111-118.

Di Giovacchino L., Sestili S., Di Vincenzo D. 2002. Influence of olive processing on virgin olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 587-601.

Di Giovacchino L., Solinas M., Micoli M. 1994. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(11), 1189-1194.

CEE 2016. Reglamento Delegado (UE) 2016/2095 de la Comisión, de 26 de Septiembre de 2016, por el que se modifica el Reglamento (CEE) nº 2568/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. *Diario Oficial de la Unión Europea* L326, 1-6.

Hermoso M., Delgado J., Uceda M., García-Ortiz A., Morales J., Frías L., Fernández A. 1998. Elaboración del aceite de oliva de calidad. Obtención por el sistema de dos fases, Junta de Andalucía, Sevilla.

Jimenez A., Beltrán G., Aguilera M. P., Uceda M. 2007. Differential scanning calorimetry. Influence of virgin olive oil composition on its thermal profile. *Grasas y Aceites*, 58, 122-129.

Jiménez A., Hermoso M., Uceda M. 1995. Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases. Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. *Grasas y Aceites*, 46, 299-303.

Kynch G.J. 1952. A theory of sedimentation. *Transactions of the Faraday Society*, 48, 166-176.

Koidis A., Triantafyllou E., Boskou D. 2008. Endogenous microflora in turbid virgin olive oils and the physicochemical characteristics of these oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(2), 164-171.

Koidis A., Boskou D. 2006. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 323-328.

Maggio R. M., Barnaba C., Cerretani L., Paciulli M., Chiavaro E. 2014. Study of the influence of triacylglycerol composition on DSC cooling curves of extra virgin olive oil by chemometric data processing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 2027-2044.

Masella P., Parenti A., Spugnoli P., Calamai L. 2009. Influence of vertical centrifugation on extra virgin olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(11), 1137-1140.

Papadimitriou V., Dulle M., Wachter W., Sotiroudis T.G., Glatter, Xenakis A. 2013. Structure and dynamics of veiled virgin olive oil: Influence of production conditions and relation to its antioxidant capacity, *Food Biophysics*, 8, 112-121.

Parenti A., Spugnoli P., Masella P., Calamai L. 2007. Influence of the extraction process on dissolved oxygen in olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(12), 1180-1185.

Rodríguez F., Aguado J., Calles J.A, Cañizares P., López B., Santos A., Serrano B. 2002. Operaciones mecánicas sólido-fluido. En: Ingeniería de la Industria Alimentaria. Vol. II. Operaciones de Procesado de Alimentos. Rodríguez F. (Eds). Síntesis, Madrid, pp. 79-118.

Tan C.P., Che Man, Y.B. 2000. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 143-156.

Uceda M., Jiménez A., Beltrán G. 2006. Olive oil extraction and quality. *Grasas y Aceites*, 57, 25-31.

Rodríguez F., Aguado J., Calles J.A, Cañizares P., López B., Santos A., Serrano B. 2002. Operaciones mecánicas sólido-fluido. En: Ingeniería de la Industria Alimentaria. Vol. II. Operaciones de Procesado de Alimentos. Rodríguez F. (Eds). Síntesis, Madrid, pp. 79-118.

Tan C.P., Che Man, Y.B. 2000. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 143-156.

Uceda M., Jiménez A., Beltrán G. 2006. Olive oil extraction and quality. *Grasas y Aceites*, 57, 25-31.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este Trabajo de Investigación han permitido establecer las siguientes conclusiones:

1. La viscosidad dinámica y la temperatura de cristalización de los aceites de oliva vírgenes están relacionados con su contenido en ácidos grasos mayoritarios, principalmente con el ácido oleico (C18:1) y linoleico (C18:2). Por tanto, la variedad influye directamente en estas propiedades del aceite, no existe relación entre la densidad de los aceites y su perfil en ácidos grasos.
2. La densidad y viscosidad dinámica de los aceites descienden al incrementar la temperatura. El descenso de la densidad es lineal, mientras que el descenso de la viscosidad dinámica se ajusta a la ecuación empírica de Guzmán-Andrade.
3. La decantación estática del aceite de oliva virgen muestra dos etapas. Una primera decantación lineal rápida, al final de la cual la mayor parte de las impurezas están asentadas, y una segunda etapa de compresión en la cual la velocidad de decantación desciende lentamente hasta estabilizarse.
4. La eficiencia de clarificación de los sistemas de decantación aumenta con la temperatura. Sin embargo, este sistema no permite eliminar la totalidad de los decantados con el purgado, además de presentar considerables pérdidas de aceite.
5. La decantación dinámica requiere, al menos, el tiempo preciso para llenar la batería de decantación para clarificar un aceite, influyendo en esta operación el caudal de alimentación. La mayor parte de las impurezas decantan en el primer depósito de la batería, por lo que este depósito precisa de purgas más frecuentes que el resto. Los sistemas de purgado no son eficientes, debido principalmente a la geometría del fondo cónico, que origina una corriente preferente en el punto de descarga.
6. La tecnología 'dinámica de fluidos computacional' ha permitido establecer un modelo de simulación del proceso de decantación de los aceites de oliva en columna de decantación, el cual se produce a diferentes velocidades según tamaño y densidad de las partículas.

7. La centrifugación vertical con mínima adición de agua ha mostrado ser un sistema de clarificación muy eficiente, constante y rápido, de bajo consumo de agua.
8. Los parámetros de calidad (acidez libre, índice de peróxidos, K_{232} y K_{270}), el contenido en ésteres etílicos, tocoferoles (α , β y γ) y pigmentos (clorofilas y carotenos) de los aceites de oliva vírgenes no se vieron afectados por los sistemas de clarificación estudiados en este trabajo.
9. La centrifugación vertical con mínima adición de agua permitió obtener aceites de oliva vírgenes con mayor contenido en compuestos fenólicos. La clarificación mediante decantación supuso un gran descenso del contenido fenólico total, entorno al 40%, con pérdidas principalmente de 3,4-DHPEA-EDA y 3,4-DHPEA-EA en la decantación dinámica, y de 3,4-DHPEA-EDA, hidroxitirosol y tirosol en la decantación estática.
10. Sensorialmente, los aceites clarificados mediante centrifugación vertical con mínima adición de agua presentaron mayor intensidad de los atributos positivos, y en el caso de los defectos, su ausencia o una menor intensidad de estos cuando están presentes. Los dos tipos de decantación dan lugar a aceites con defectos y con una mayor intensidad de estos, debido al contacto del aceite con las impurezas no eliminadas.
11. Los resultados experimentales obtenidos en esta investigación han determinado que el empleo de menor cantidad de agua en la centrifugación vertical permite producir aceites de oliva vírgenes de mayor calidad, minimizando el efluente líquido generado en el equipo de separación líquido-líquido. Sin embargo, para este mismo propósito, los depósitos aclaradores (decantación estática o dinámica) actuales son poco eficientes y esto puede afectar a la calidad de los aceites, por lo que son necesarios nuevos diseños, en los que se mejoren el sistema de purgado.

6. CONCLUSIONS

The results of this Research Work have established the following conclusions:

1. Virgin olive oil dynamic viscosity and crystallization temperature are related to their fatty acid content, mainly with oleic (C18: 1) and linoleic (C18: 2). Therefore, the variety directly influences in these oil properties; there is no relationship between oil density and its fatty acid profile.
2. Oil density and dynamic viscosity decrease as the temperature increases. Density descent is linear, while dynamic viscosity descent is adjusted to empirical equation of Guzmán-Andrade.
3. Static settling shows two stages. First a fast linear phase, at the end of which the most of impurities are settled, and a second hindered phase in which the settling velocity decreases slowly until is established.
4. Clarification efficiency of the settling systems increases with the temperature. However, these systems do not allow to remove all the settled impurities by the purges. Besides, they present considerable oil losses.
5. Dynamic settling requires at least the time to fill the battery of tanks to clarify the oil; this operation is influenced by the feed flow rate. The most of impurities settle in the first tank of the battery, therefore this tank needs more frequent purges than others. The purging systems are not efficient, mainly due to the geometry of the conical bottom, since produces a stream in the discharge point during the purges.
6. 'Computational fluid dynamic' technology has allowed to establish a simulation model of the virgin olive oil settling process in settling column, which is produced at different velocities according to the particles density and size
7. Vertical centrifugation with minimal water addition is a clarification system very efficient, constant and fast, with a low water consume.
8. Virgin olive oil quality parameters (free acidity, peroxide index, K_{232} y K_{270}), ethyl esters contents, tocopherols (α , β y γ) and pigments (carotenoids and chlorophylls) were not affected by the clarification systems studied in this work.

- 9.** Vertical centrifugation with minimal water addition allowed to obtain virgin olive oils with higher phenolic component content. The clarification by settling produced a great decrease of the total phenolic content, around to 40%, with losses mainly of 3,4-DHPEA-EDA and 3,4-DHPEA-EA in the dynamic settling, and 3,4-DHPEA-EDA, hydroxytyrosol and tyrosol in the static settling.
- 10.** Respect to the sensory analysis, clarified oils by vertical centrifugation with minimal water addition presented positive attributes with higher intensity, without defects and with lower intensity when detected present. Both settling systems gave oils with sensory defect and higher intensity of them, due to the contact of the oil with the impurities that were not removed.
- 11.** The experimental results obtained in this research have determined that the use of lower water quantity in the vertical centrifugation allows to produce virgin olive oils with higher quality, reducing the wastewater generated in this liquid-liquid separation device. However, for the same propose, the current settling tanks (static and dynamic conditions) are not efficient and this can effect to the oils quality, therefore are necessary design new, in which the purging system is improved.

7. NOMENCLATURA

AOV	Aceite de oliva virgen
A_p	Área de la sección de la partícula normal a la dirección de caída, cm ²
CAD	Diseño asistido por ordenador, por sus siglas en inglés
CV	Centrifuga vertical
CVMAA	Centrifuga vertical con mínima adición de agua
d	Diámetro de la partícula, cm
DFC	Dinámica de fluidos computacional
DD	Decantación dinámica
DDFC	Depósitos de clarificación de fondo cónico
DE	Decantación estática
DSC	Calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés
FAEEs	Ésteres etílicos de ácidos grasos, por sus siglas en inglés, mg/kg
F_F	Fuerza de flotación, kg m/s ²
F_G	Fuerza gravitacional, kg m/s ²
F_I	Fuerza de impulsión, kg m/s ²
F_R	Fuerza de rozamiento, kg m/s ²
g	Aceleración de la gravedad, m/s ²
K₂₃₂	Absorción al ultravioleta a 232 nm
K₂₇₀	Absorción al ultravioleta a 270 nm
m_s	Masa del sólido, g
P_c	Temperatura de cristalización, °C
r	Radio de la trayectoria, cm
R	Rango de transición, °C
Re	Número de Reynolds
V	Volumen de la partícula, cm ³
v_c	Velocidad centrífuga, cm/s
v_s	Velocidad de sedimentación, cm/s
w	Velocidad angular, rad/s

Letras griegas

μ	Viscosidad absoluta del fluido, g/cm s
ν	Viscosidad cinemática, cm ² /s
ρ	densidad del líquido, g/cm ³
ρ_s	densidad del sólido, g/cm ³

8. ANEXOS

OTRAS CONTRIBUCIONES. PÓSTERES A CONGRESOS.

Año 2011

- Aplicación de la visión artificial a la determinación de humedad e impurezas en el aceite de oliva.
- Análisis del proceso de clarificación del aceite procedente del 'decánter'. estudios preliminares de decantación en probeta y aclaradores.
- Application of computational fluid dynamic to clarification process of virgin olive oil process in tanks settling.
- Application of hydrocyclones in the clarification stage to improve the virgin olive oil quality.

Año 2012

- Efecto de la clarificación mediante centrifugación vertical y decantación estática en las características sensoriales del aceite de oliva virgen extra durante su almacenamiento.

Año 2013

- Eficiencia de la clarificación del aceite de oliva virgen mediante decantación y centrifugación
- Aplicación de los sistemas hidrociclónicos en la etapa de clarificación del aceite de oliva virgen. estudios preliminares.
- Efecto de la clarificación mediante centrifugación vertical y decantación estática en la calidad del aceite de oliva virgen extra.
- Influence of clarification methods on volatile profile and sensory attributes of extra virgin olive oil: Natural decantation vs vertical centrifugation

Año 2014

- High power ultrasound treatment at pilot plant scale for virgin olive oil extraction.

APLICACIÓN DE LA VISIÓN ARTIFICIAL A LA
DETERMINACIÓN DE HUMDEDAD E IMPUREZAS EN
EL ACEITE DE OLIVA.

Poster en Congreso. Año: 2011. Jaén, España.

XV Simposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2011

FORO DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD.

APLICACIÓN DE LA VISIÓN ARTIFICIAL A LA DETERMINACIÓN DE HUMEDAD E IMPUREZAS EN EL ACEITE DE OLIVA.

Abraham M. Gila, Gabriel Beltrán, M. Paz Aguilera, M^{ca} Aymen Bejaoui, Antonio Jiménez^{*}.
 Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA) "Venta del Llano" Ctra. Bailen- Motril, km 18,4. 23620. Mengibar (Jaén). España.
^{*}antonio.jimenez.marquez@juntadeandalucia.es
 FORO DE LA INDUSTRIA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD OLEÍCOLA.

IFAPA

1. INTRODUCCION

Actualmente son muchas las industrias que indagan cada vez más en métodos que aceleren la obtención de los datos deseados mediante automatización y el uso de nuevas técnicas. En la industria oleícola el control y determinación de humedad e impurezas en el aceite de oliva obtenidos en diferentes puntos del proceso de elaboración (decanter, centrifuga vertical, sistemas de decantación y sistemas de filtración), es de gran importancia. Debido a que esta determinación precisa al menos de uno o dos días para su determinación y a que en trabajos de investigación sobre el aceite de oliva realizados en el Centro IFAPA "Venta del Llano" de Mengibar (Jaén) es necesario trabajar con un gran volumen de muestras, se planteó, presentar una alternativa al método actual basado en el empleo de un sistema de visión artificial, capaz de procesar y obtener información de una imagen digital previamente capturada.

2.OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es presentar una alternativa a la determinación actual de las humedades e impurezas a través de un sistema basado en visión artificial que agilice el trabajo en el laboratorio de almazara y reduzca costes en la determinación, de manera que permita obtener datos fiables en menor tiempo.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

En este trabajo se han realizado la determinación de humedad e impurezas tanto por los métodos analíticos tradicionales como por el método basado en visión artificial.

Determinación de humedad y materias volátiles.

Método oficial descrito en las normas UNE 55020 y 55022, en la que una determinada cantidad muestra de aceite es sometida a una fuente de calor, una estufa a 105°C, hasta que la diferencia de dos pesadas consecutivas no exceda del 0,05%.

Determinación de impurezas.

Determinación con ayuda de disolventes químicos en un sistema Soxhlet, variante del método oficial descrito en la norma UNE 55002.

Métodos analíticos tradicionales

4. RESULTADOS

Procedimiento del método basado en visión artificial.

Visión artificial

Toma de muestras y centrifugación.

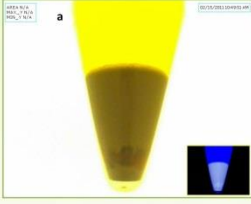
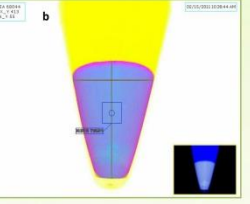
- Anadir entre 5-10ml de muestra de aceite en un tubo de centrifuga y tomar peso .
- Centrifugar durante 4 min a 4000 rpm.

Captura y procesamiento de la imagen.

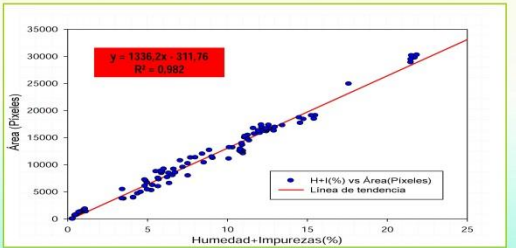
- Introducir la muestra en el dispositivo de visión artificial.
- Procesamiento y obtención de datos mediante el Software RoboRealm.

Captura y obtención de datos de la imagen de la muestra.

a) Imagen real de la muestra.
 b) Imagen obtenida a través del sistema de visión artificial.

Recta de calibración



Area (Pixels)

Humedad+Impurezas(%)

$y = 1236.2x - 311.76$
 $R^2 = 0.982$

● H=I(%) vs Area(Pixeles)
— Línea de tendencia

5. Conclusiones

- Para obtener una medida fiable de la parte seleccionada de la imagen es necesario realizar ajustes de los parámetros del software Roborelam que van referidos principalmente a: filtro de color, (RGB Filter), umbral óptimo de la imagen (Threshold) y mediana del filtro (Median Filter).
- La iluminación en la captura de la imagen es un factor decisivo para obtener una medida precisa, por lo que la elección correcta de la fuente de iluminación es importante, además de un correcto aislamiento de las posibles interferencias con la luz ambiente.
- Verificando que no existe diferencias significativas a través de la prueba de t-test para dos muestras suponiendo varianzas iguales con un nivel de significación $\alpha = 0.05$, comparando los datos obtenidos de los distintos métodos y que además el R^2 es elevado, podemos decir, que la recta de calibración obtenida a través del método de visión artificial nos puede dar datos fiables de la humedad e impurezas de una muestra de aceite en un tiempo reducido a bajo coste, con lo que puede ser una herramienta útil para esta determinación.

6. Referencias

Civantos López-Villalba, Luis. "Obtención del Aceite de Oliva Virgen" 3^a Ed. Clasificación y características de los Aceites de Oliva. Pág. 211-212. Editorial Agrícola Española, S.A. 2008.

Fernández, C., Jiménez, L.M., Puente, R., Vicente, A., Reinoso, O. "Sistemas avanzados de ingeniería de aplicación en la industria del curdido: Visión artificial para el control de calidad y otros sistemas de monitorización industrial" 55^o Congreso ADEIC (Elche-Alicante) (Spain), May 4-7 2008 Ed. Thomson - pp. 3-18 (INVC-Ref. 186)

Frias Ruiz, I.; García-Ortiz Rodríguez, A.; Hormoso Fernández, M.; Jiménez Márquez, A.; Uavero del Pozo, M^o P.; Bernardino morales, J.; Ruano Ayuso, M^o T.; Uceda Ojeda, M. "Análisis de laboratorio de almazara". Ed. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. 1998.

Iris Herrero, "Control de Blisters mediante Visión Artificial". Informe del Proyecto Final de la carrera de Ingeniería en Automatización y Control Industrial de la Universidad Nacional de Quilmes, Argentina. Octubre 2005.

López Beltrán, R., Sotter Solano, E., Zurek Valera, E. "Aplicación del sistema Robot Vision para operaciones automatizadas de control de calidad" Ingeniería y desarrollo. Universidad del Norte Barranquilla, Colombia. Pág 88-97. 2001

Pajares, C., de la Cruz, J. M., "Visión por Computador. Imágenes Digitales y Aplicaciones". Ra-Ma. 2001.

Documentación y tutorial del software de Visión Artificial Roborealm Ver 1.8.22.1, available from internet: <http://www.roborealm.com/>

AGRADECIMIENTOS
 Trabajo realizado bajo el proyecto financiado mediante FEDER-INIA RTA2009-00002-00-00 (2009-2012) "Técnicas alternativas en el proceso de elaboración del aceite de oliva virgen. Estudio y aplicación de sistemas hidrociónicos en la etapa de clarificación del aceite para la mejora de su calidad".



JUNTA DE ANDALUCÍA

Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
 CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y PESCA



Unión Europea

ANÁLISIS DEL PROCESO DE CLARIFICACIÓN DEL
ACEITE PROCEDENTE DEL 'DECANTER'. ESTUDIOS
PRELIMINARES DE DECANTACIÓN EN PROBETA Y
ACLARADORES.

Poster en Congreso. Año: 2011. Jaén, España.

XV Symposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2011

FORO DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD.

ANÁLISIS DEL PROCESO DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE PROCEDENTE DEL 'DECANTER'. ESTUDIOS PRELIMINARES DE DECANTACIÓN ESTÁTICA EN PROBETA Y ACLARADORES.

Mohamed Aymen Bejaoui; Abraham Gila; Ma Paz Aguilera; Yosra Allouche; Gabriel Beltrán; Antonio Jiménez*;
 IFAPA Centro "Venta del Llano". Junta de Andalucía. P.O. Box 50, Mengibar, Jaén E-23620, Spain.
 *E-mail: antonio.jimenez.marquez@juntadeandalucia.es

INTRODUCCIÓN

El efluente oleoso obtenido a la salida del decantador centrífugo horizontal (DCH), en los actuales sistemas de proceso de obtención del aceite de oliva, centrifugación horizontal, necesita un tratamiento inmediato para la eliminación de los restos de sólidos e impurezas acuosas que le acompaña, antes de su almacenamiento. Este tratamiento, denominado limpieza o clarificación del aceite, puede ser llevado a cabo mediante dos procedimientos: por decantación natural o por decantación forzada mediante centrifugación. En los últimos años, con objeto de disminuir por un lado el gasto de agua que requiere la centrifugación vertical eliminando la producción del efluente residual acuoso de alto poder contaminante, y por otro, evitar las posibles alteraciones que puedan producirse en el aceite como consecuencia de la presencia de agua y la oxigenación en el procesado (Uceda et al., 2004), se está tendiendo a reducir el uso de la centrifuga vertical sustituyéndola por depósitos decantadores de fondo cónico. Sin embargo, a pesar de que se está implantando esta técnica, no se disponen de datos sobre el comportamiento en la decantación del aceite procedente del DCH (más rico en agua y partículas), la velocidad de este proceso, la distribución de las partículas, el tiempo de sedimentación adecuado y su efecto en las características del aceite.

OBJETIVOS

- Conocimiento, a nivel de laboratorio, de la granulometría, velocidad de clarificación del aceite de decantar y efecto de la temperatura en la decantación estática de las impurezas del mismo,
- Conocimiento del comportamiento de este tipo de aceite a nivel industrial en un decantador de la batería de decantadores disponible en la almazara experimental en los puntos de entrada y salida de éste.

MATERIAL Y MÉTODOS

• Ensayo de decantación estática a nivel de laboratorio:
 En este ensayo se ha utilizado probeta de 1000ml a tres diferentes temperaturas 15, 20 y 30°C y con tres repeticiones por cada temperatura. En cada una de ellas se pone un litro de aceite procedente del decantar y se toman las muestras a diferentes tiempos 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 y 1280 minutos, siempre a la misma altura de 14,7cm en la probeta (Figura 1).



Figura 1: Esquema de la probeta utilizada en el ensayo de decantación estática en el laboratorio.

• Ensayo de decantación estática a nivel de almazara:
 El ensayo se ha realizado en uno de los depósitos decantadores de almazara, se llenó el depósito de 400 litros durante tres horas y veinte minutos, y una vez lleno, se tomaron las muestras a dos alturas una a 18cm (en el punto de reboso), y otra a 88cm (en el punto donde se descarga el aceite), a diferentes tiempos y con un intervalo de 30 minutos (Figura 2). Para ver la eficiencia de la decantación, se realizó un purgado del depósito en diferentes momentos desde 24 horas de decantación.

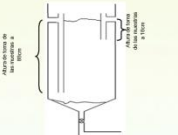
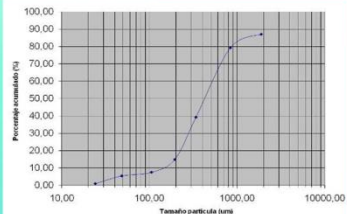


Figura 2: Esquema del depósito decantador utilizado por la decantación estática en almazara.

A las muestras de aceites y purgados se les determinaron el contenido en humedad según el método UNE UNE 55-020-73, el contenido en impurezas según UNE 55002:1962. La granulometría (UNE 103101:1995, 1995) se realiza sobre una única muestra de aceite procedente del DCH homogenizándola tras un periodo de reposo para que elimine el aire ocluido y a 20°C de temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

• Ensayo de decantación estática en probeta:



Distribución granulométrica de las impurezas del aceite a partir del ensayo de probeta en laboratorio

- Blazy P., Jold E.A., Berthoin J.L. (1999). Decantation - Aspects théoriques 2430. Technicaud (Francia).
- European Commission Regulation (EC) 2187/2002 of 21 July on the characteristics of olive and olive pomace oils and on their analytical methods. OJ L 218, 9 July 2002.
- Uceda M., Inerrosa M., Aguilera M.R. (2004). La calidad del aceite de oliva. En el cultivo del olivo. Barroco D., Fernández-Pascual E., Eds. (Eds.), Madrid: IFAPA. 85-104.
- UNE 103101:1995 (1995). análisis granulométrico de suelos por tamizado. CTN: AEN/CTN 393 - GEOTECNA. Asociación Española de Normalización y Certificación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- UNE 55002:1962 (1962). Cereales. Determinación de las impurezas. CTN: AEN/CTN 1476 6 - SEMILLAS DE CEREAL Y PRODUCTOS GRASOS DE ORIGEN ANIMAL Y VEGETAL. Asociación española de normalización y certificación.
- UNE 55-020-73 (1973). Materias Gracas. Humedad y materia volátiles (Método de la estufa de aire). Asociación española de normalización y certificación.

Contenido en humedad e impurezas de los purgados de los depósitos de decantación

Fecha	Horas purgado tras llenado	Humedad+Impurezas (%)	Tiempo de purga (seg)	Peso de la purga (kg)	Peso de las impurezas (kg)
20/12/2010	Acetate DCH	2,53	----	----	----
21/12/2010	21	21,91	13	7,81	1,71
21/12/2010	23	21,58	5,36	3,5	0,76
21/12/2010	25	17,39	5,35	3,69	0,64
21/12/2010	27	15,83	5,5	4,18	0,66
21/12/2010	28	8,41	6	5,32	0,45
22/12/2010	48	8,05	5	3,74	0,34
23/12/2010	72	7,18	5,36	3,64	0,26
27/12/2010	144	9,92	----	26,3	2,61

CONCLUSIONES

- En la decantación estática en probeta se observa una rápida disminución del porcentaje de humedad e impurezas hasta los 80 minutos, aproximadamente, según un perfil lineal para, posteriormente, estabilizarse en torno al 1%. Esta estabilización se consigue más rápidamente cuando la decantación se realiza a 30°C, mientras que a 15 y 20°C necesita algo más de 20 horas para llegar al mismo nivel de clarificación.
- En la decantación en depósito de decantación, la evolución de las humedades e impurezas muestra una rápida disminución lineal hasta el tiempo de 100-120 minutos, alcanzándose una estabilización del 0.8% aproximadamente y la eficacia de la sedimentación está, para el periodo de tiempo analizado, en el orden del 82.5%

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se ha llevado a cabo gracias a una beca del consejo oléico internacional y con la financiación del proyecto PI2012 "ANÁLISIS DEL PROCESO DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE DURANTE EL ALMACENAMIENTO. ESTUDIO DE LA AUTOMATIZACIÓN DEL DECANTADOR" Feder- Consejería de Economía, Innovación y Ciencia, Junta de Andalucía.



Unión Europea

APPLICATION OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMIC
TO CLARIFICATION PROCESS OF VIRGIN OLIVE OIL
PROCESS IN TANKS SETTLING.

Poster en Congreso. Año: 2011. Barcelona, España.

12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, EXPOQUIMIA 2011

APPLICATION OF COMPUTATIONAL FLUID DYNAMIC TO CLARIFICATION PROCESS OF VIRGIN OLIVE OIL IN SETTLING TANKS.

Abraham M. Gila¹; Gabriel Beltrán¹; M. Paz Aguilera²; Mrd Aymen Bejaoui¹; Antonio Jiménez¹ *.

¹ IFAPA "Venta del Llano" Ctra. Bailen- Motril, km 18,4. 23620. Mengíbar (Jaén), España. Tfno. 953366367. *antonio.jimenez.marquez@juntadeandalucia.es
² Fundación Citoliva, Centro Tecnológico del Olivar y del Aceite, Parque Científico-Tecnológico GEOLIT, Mengíbar (Jaén)

FOOD ENGINEERING. FOOD TECHNOLOGIES. INNOVATIONS IN FOOD PROCESSING

IFAPA

INTRODUCTION

Virgin olive oil clarification step includes a liquid-liquid separation performed by vertical centrifugation, settling tank batteries or even both systems. Non efficient clarification involves that olive oil remains traces of moisture and solids particles. These impurities fall on the tank bottom. These settles should be removed as soon as, because prolonged contact of the olive oil with these remains cause fermentation and hydrolysis processes, generating loss of oil quality and the appearance of defects characteristic of these processes, such as flavour to "muddy sediment".

There are several of factors affecting the effectiveness of natural decantation:

- tank design
- feed flow rate
- solid content in the oil
- settled solids remove

An adequate knowledge of the behaviour of this fluid is essential to improve the settling tank design and the associated operations, considering that the sedimentation process is characterized by hydrodynamic phenomena, such as: fluid density, temperature and flow streams.

OBJECTIVE

The aim of this work was to propose a systematic analysis, based on CFD simulation through GAMBIT-FLUENT software, to study the behaviour of the solids contained in olive oil, classifying them according to the particle size.

MATERIAL AND METHODS

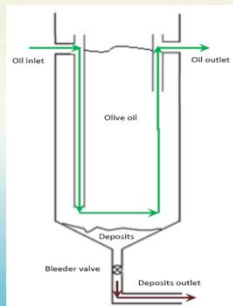


Fig. 1. Typical settling tank.

Description of the problem.

1. Typical settling tank. Fig.1.
2. Particle size distribution of impurities in the oil decanter. Fig. 2.
3. Data from the different phases.

Phase 1: Oil

$\rho=915 \text{ kg m}^{-3}$
 $\mu=0,10 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $Q= 300 - 400 \text{ l h}^{-1}$

Phase 2: Solids

$\Phi=7 - 500 \text{ }\mu\text{m}$
 $\rho=975 - 1075 \text{ kg m}^{-3}$
 $\mu=0,01 - 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $\text{Vol. Frac.}=0,5 - 5,0 \%$
 $V_s= - 26 \text{ e}^{-8} - 167 \text{ e}^{-6} \text{ m s}^{-1}$

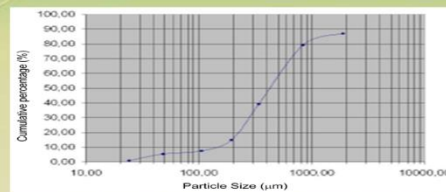


Fig. 2. Particle size distribution of impurities in the oil from the decanter (horizontal centrifuge).

Generation of the geometry and meshing created by GAMBIT.

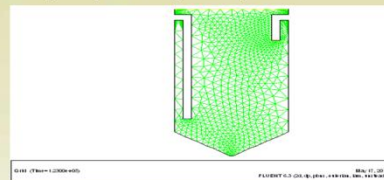


Fig.3. Geometry and meshing created by GAMBIT

Initiation, validation and resolution of the model by FLUENT.

The paths of the different particle kinds through the dynamic fluid are estimated using FLUENT software, 'EULERIAN MULTIPHASE' model was used as solver.

RESULTS

In the figure below, an example of results is showed. The outline of the concentrations obtained is detailed for 20 μm and 200 μm particles size, 0.117 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ oil flow and after one hour of simulation.

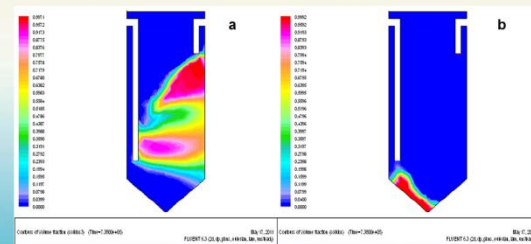


Fig. 4. Simulation model for particle size a) 20 μm and b) 200 μm .

CONCLUSIONS

From the simulation models obtained can be observed the different behaviour of the particles depending on their size, providing high value information about the settling process of virgin olive oil and that the application of CFD can be an important tool to optimize the decantation process improving the design of the settling tanks.

REFERENCES

- Civantos López-Villalta, Luis. "Obtención del Aceite de Oliva Virgen" 3ª Ed. Clasificación y características de los Aceites de Oliva. Pág.,211-212. Editorial Agrícola Española, S.A. 2008.
- Hermoso, M., Uceda, M., García-Ortiz, A., Morales, J., Frías, L. y Fernández, A. 1991. Elaboración De Aceite De Oliva De Calidad. Serie Apuntes 5/91. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía.
- Ranalli, A. 1:389 "Aspectos y problemas relacionados con el almacenamiento y la conservación del aceite de oliva". Olivae 27 Jun/89 p.11

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financed by the project FEDER-INIA RTA2009-00002-00-00 (2009-2012) "TÉCNICAS ALTERNATIVAS EN EL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN. ESTUDIO Y APLICACIÓN DE SISTEMAS HIDROCICLÓNICOS EN LA ETAPA DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE PARA LA MEJORA DE SU CALIDAD" and P2032 "ANÁLISIS DE DECONTACIÓN DE ACEITES DURANTE EL ALMACENAMIENTO. ESTUDIO DE LA AUTOMATIZACIÓN DEL DECANADO" FEDER-Consejería de Economía, Innovación y Ciencia, Junta de Andalucía.



Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
 CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y PESCA



APPLICATION OF HYDROCYCLONES IN THE
CLARIFICATION STAGE TO IMPROVE THE VIRGIN
OLIVE OIL QUALITY

Poster en Congreso. Año: 2011. Barcelona, España.

12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, EXPOQUIMIA 2011

APPLICATION OF HYDROCYCLONES IN THE CLARIFICATION STAGE TO IMPROVE THE VIRGIN OLIVE OIL QUALITY

Abraham M. Gila¹; Gabriel Beltrán¹; M. Paz Aguilera²; Mrd Aymen Bejaoui¹; Antonio Jiménez^{1, *}

¹IFAPA "Venta del Llano" Ctra. Bailen- Motril, km 18,4. 23620. Mengibar (Jaén), España. Tfno. 953366367. *antonio.jimenez.marquez@juntadeandalucia.es
² Fundación Citoliva, Centro Tecnológico del Olivar y del Aceite, Parque Científico-Tecnológico GEOLIT, Mengibar (Jaén)

FOOD ENGINEERING. FOOD TECHNOLOGIES. INNOVATIONS IN FOOD PROCESSING

IFAPA

INTRODUCTION

During several decades, the clarification step of virgin olive oil from the horizontal centrifuges working at two phases conditions is carried out adding water at variable flow rate and temperature by vertical centrifugation. This system shows several disadvantages. Among them, the addition of a considerable volume of water, generation of high amount of wastewater and loss of phenolic compounds in virgin olive oil (responsible for oil stability and also be beneficial to the health), due to their water solubility. For these reasons, the center IFAPA "Venta del Llano" Mengibar (Jaén) is working on alternatives to vertical centrifugation applying hydrocyclone systems in the oil clarification stage, in order to eliminate or reduce as far as possible the disadvantages previously mentioned. The hydrocyclones are systems increasingly in use for liquid-liquid and solid-liquid separation for several reasons: they are a cheap system, show easy installation and maintenance, and they avoid any aggressive treatment to oil and mainly, they eliminate the water addition.

BACKGROUND AND APLICATIONS OF THE HYDROCYCLONES

The initial use of hydrocyclones was originated in the mining and minerals processing, its use has spread to fields as petrochemical industry to remove water from crude oil, paper industry or pharmaceutical industry. Currently, the use of these devices has increased in some food industry processes such as sugar cane juice, soluble coffee production, procurement of potato starch, apple juice clarification, separation of almond shells and palm oil and so on.

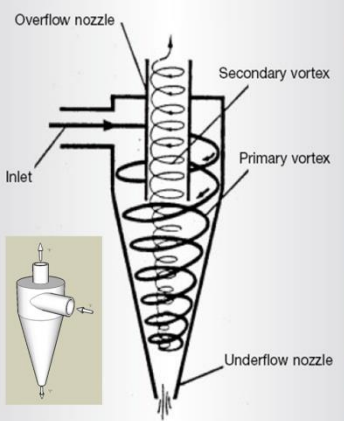


Fig 1. Hydrocyclone movement

THE HYDROCYCLONE

Hydrocyclones are separating devices based on the use of centrifugal force that has no moving parts. As shown in Fig. 1, it consists of an upper cylindrical section fitted with a tangential feed (Inlet) and an exit on the top closed (overflow) and a lower conical section that has a small exit on the bottom (underflow).

The mixed fluid enters tangentially with an established pressure that promotes the vortex formation when a suspension is pumped through it. The vortex originates a centrifugal force, which causes coarse particles to migrate against the cyclone wall and to be discharged by the underflow orifice. Fine particles remain around the central axis of the cyclone and are carried out by the overflow stream.

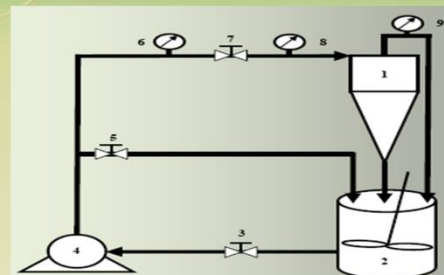


Fig 2. Diagram of the experimental device. (1) Hydrocyclone; (2) Stirring tank (3,5,7) Valves; (4) Pump; (6,8,9) Pressure gauge.

HYDROCYCLONE DESIGN

In the present work, first we have designed the hydrocyclone. The dimensions of the hydrocyclone were developed based on the diameter of the cylindrical section 'Dc'. This diameter was determined using the equation (1), on basis of Rietema and Bradley works.

$$\text{where: } \frac{d_{50}}{D_c} = K \left[\frac{\mu D_c}{Q (\rho_2 - \rho_1)} \right]^{0.5}$$

'K' is a characteristic parameter of the design defined by author. 'K' values: 0.16 and 0.039, according to Rietema and Bradley, respectively
 ρ₂: oil density (915 kg/m³)
 ρ₁: oil density (1050kg/m³)
 μ: oil viscosity (0,1 Pa·s)
 d₅₀: particle size (400μm)
 Q: flow (5-6 l/min)

The determination of the other dimensions of the hydrocyclone were calculated according to the proportions described in the bibliography (Fig.3), to obtain two virgin olive designs that may be able to separate de water and particles present in the virgin olive.

Design	Rietema	Bradley
K	0.016	0.039
D ₀ /D _c	0.28	0.14
D ₁ /D _c	0.34	0.20
D ₂ /D _c	0.20	0.10
l/D _c	0.40	0.33
L/D _c	5.00	6.8
Angle	20°	9°

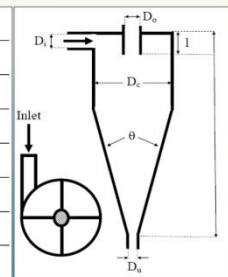


Fig. 3. Proportions of the hydrocyclones.

REFERENCES

Reynan, M.S. Multiphase CFD simulations of dense medium acidclassifying hydrocyclones. Proceedings of the Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne, Australia, 10-12 December, 2003.
 Cruzes Lopez-Villalba, Luis. "Origen del Aceite de Oliva Virgen". 2ª Ed. Clasificación y características de los Aceites de Oliva. Pág. 211-212. Editorial Agrícola Española, S.A., 2008.
 Herrera, M., Uviedo, M., García-Ortíz, A., Morales, J., Frías, L. y Fernández, A. (1991). Elaboración De Aceite De Oliva De Calidad. Serie Apuntes 5/91. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía.
 L.G.M. Vieira, E.A. Barbosa, J.H. Damasceno and M.A.S. Barreto. Performance analysis and design of filtering hydrocyclones. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2005, Vol.22, No. 01 pp. 143-152.
 Ortega-Rivas, E. (2004). Applications of the liquid cyclone in biological separations. Engineering in Life Sciences 4 (2): 219-222.
 Ortega, E., F. Vázquez and Y. R. Oliva. 1997. Reduction of solids by liquid cyclones as an aid to clarification in apple juice processing. Food Science and Technology International 10(2):225-232.
 Rodríguez-Rodríguez, L. A. y Rodríguez, L. "The hydrocyclone as an alternative for the partial recovering of filter side in the sugar refining process". Dyna, No. 114, pp. 292-300. (2010).
 Rietema, K. Performance and design of hydrocyclones. Parts 1 to 9". Chem. Eng. Sci. 15: 299-325 (1961).
 Swarczewsky, L. Solid Liquid Separation (Fourth Edition), 2001, Page 193-245.
 Vallejos, G. and Casali, A. "Modeling for small diameter hydrocyclones". Minerals engineering, Vol. 8, N°3, 1995.
 Williams, A.D. "The use of hydrocyclones for small particle separation". Separation Science and Technology: 1983, N18:1395-1416.



AGRADECIMIENTOS
 Work performed under the project funded by FEDER-INIA RTA2009-00002-00-00 (2009-2012) "Técnicas alternativas en el proceso de elaboración del aceite de oliva virgen. Estudio y aplicación de sistemas hidroclorónicos en la etapa de clarificación del aceite para la mejora de su calidad".
 Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
 CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y PESCA



EFFECTO DE LA CLARIFICACIÓN MEDIANTE
CENTRIFUGACIÓN VERTICAL Y DECANTACIÓN
ESTÁTICA EN LAS CARACTERÍSTICAS SENSORIALES
DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN EXTRA DURANTE SU
ALMACENAMIENTO.

Poster en Congreso. Año: 2012. Córdoba, España.

2º CONGRESO DE ANÁLISIS SENSORIAL DEL AOVE. PRIEGO DE CÓRDOBA 2012.



INTRODUCCIÓN

En los últimos años, con objeto de disminuir por un lado el gasto de agua que requiere la centrifugación vertical eliminando la producción del efluente residual acuoso de alto poder contaminante, y por otro, evitar las posibles alteraciones que puedan producirse en el aceite como consecuencia de la presencia de agua y la oxigenación en el procesado (Uceda et al., 2004), se ha optado por la sustitución de la centrifuga vertical por depósitos decantadores de fondo cónico. Sin embargo, no se disponen de datos sobre el comportamiento en la decantación del aceite procedente del DCH (más rico en agua y partículas), y su efecto en las características sensoriales del aceite y su evolución durante el almacenamiento.

OBJETIVOS

Estudio comparativo de las características del aceite decantado naturalmente (DC) y del clarificado mediante centrifuga vertical (CV) y su evolución durante el almacenamiento.

MATERIAL Y MÉTODOS

- Material vegetal: Fruto variedad "Picual" (Centro IFAPA Venta del Llano en Mengibar, Jaén).
- Almazara experimental Centro IFAPA Venta del Llano en Mengibar, Jaén con un sistema de extracción continuo de dos fases equipado:
 - ✓ centrifuga horizontal SC90 (Pieralisi)
 - ✓ centrifuga vertical P1500 (Pieralisi) con un régimen de giro de 7500 rpm. Relación aceite:agua de 1:0.05
 - ✓ batería de decantadores de 400 kg de capacidad que permiten la decantación en estático y en dinámico (Secovisa).

Almacenamiento 3 meses → Toma de muestra: profundidad de 18 cm (del punto de rebose) 1, 2, 5, 7, 34, 65, 99 días (Figura 1). Caracterización sensorial: método del Panel test (UE, 2008) por el Panel de Cata de la Fundación Citoliva formado por 12 catadores seleccionados y entrenados.

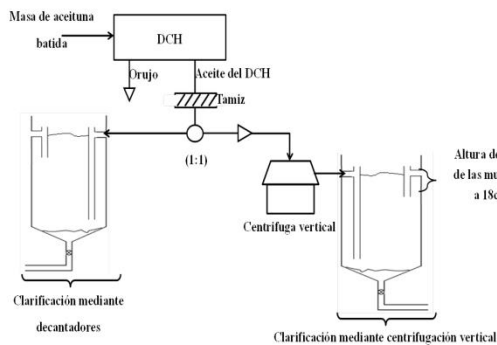
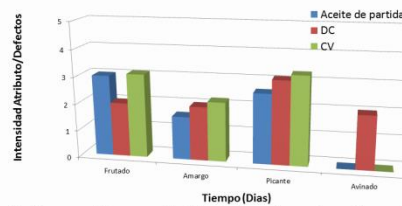


Figura 1: Esquema del un depósito decantador utilizado por el almacenamiento.

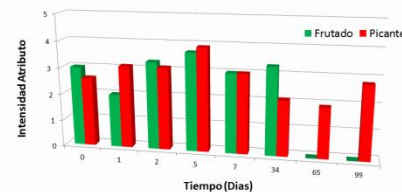
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del sistema de clarificación en las características sensoriales

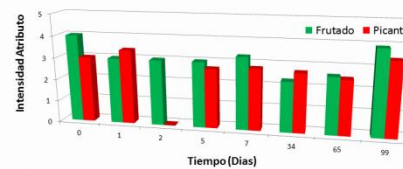


Comparación de las características sensoriales del aceite de partida procedente de la centrifuga horizontal (Aceite de partida) y los obtenidos de la clarificación durante 24 horas mediante DC y CV.

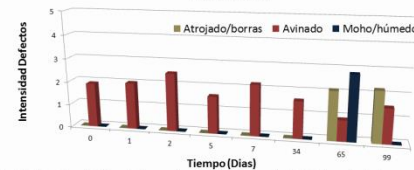
Evolución durante el almacenamiento:



Evolución de los atributos sensoriales positivos de los aceites clarificados mediante DC durante el almacenamiento



Evolución de los atributos sensoriales positivos de los aceites clarificados mediante CV durante el almacenamiento



Evolución de los defectos de los aceites clarificados mediante DC durante el almacenamiento

CONCLUSIONES

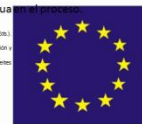
- El aceite clarificado por decantación muestra una menor intensidad en los atributos positivos que el aceite clarificado por centrifugación vertical con escasa adición de agua.
- Los principales defectos detectados en el aceite decantado de forma natural fueron 'avinado' y, en menor medida, 'húmedo/terroso' y 'atrojado/borras'. Durante el estudio se apreció un claro incremento en el caso del 'avinado' y de un incremento sustancial después de un mes de almacenamiento en el caso de las 'borras' y el 'moho/húmedo/terroso'.
- Las características sensoriales del aceite se conservaron de forma más eficiente en el caso del aceite clarificado mediante centrifugación vertical sin duda por la adición mínima de agua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

• Bland, J.F. & Bevilacqua, L. (1998). Caracterización sensorial de aceites de oliva virgen extra. Tecnología y gestión.
 • European Commission Regulation (EC) 2580/97 of 21 July on the characteristics of olive oil used for analytical methods.
 • Uceda, M., Bermejo, M., Aguilera, M.F., 2004. La calidad del aceite de oliva. De El cultivo del olivo. Bermejo, M., Fernández Escobar, F., Nieto, J. (Eds.).
 • Uceda, M., Bermejo, M., Aguilera, M.F., 2004. La calidad del aceite de oliva. De El cultivo del olivo. Bermejo, M., Fernández Escobar, F., Nieto, J. (Eds.).
 • Uceda, M., Bermejo, M., Aguilera, M.F., 2004. La calidad del aceite de oliva. De El cultivo del olivo. Bermejo, M., Fernández Escobar, F., Nieto, J. (Eds.).



Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y MEDIO AMBIENTE



AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido financiado por el Centro de Investigación en el IFAPA y la Empresa Pecuaria España S.L. (CINCEPI-67) Estudio de la separación de fases líquidas del aceite mediante centrifugación vertical y sistema de decantación natural, con la financiación del programa INIA "SISTEMAS DE EDUCACIÓN EN LA ACTIVIDAD AGROPECUARIA Y ALMACENAMIENTO ESTÁTICO DE LA ALIMENTACIÓN DEL DEBANTADO" Feder-Comunidad de Economía, Innovación y Empleo, Junta de Andalucía y Proyecto Transforma Oliva y Procesos.

UNION EUROPEA

EFICIENCIA DE LA CLARIFICACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN MEDIANTE DECANTACIÓN Y CENTRIFUGACIÓN

Poster en Congreso. Año: 2013. Jaén, España.

XVI Simposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2013

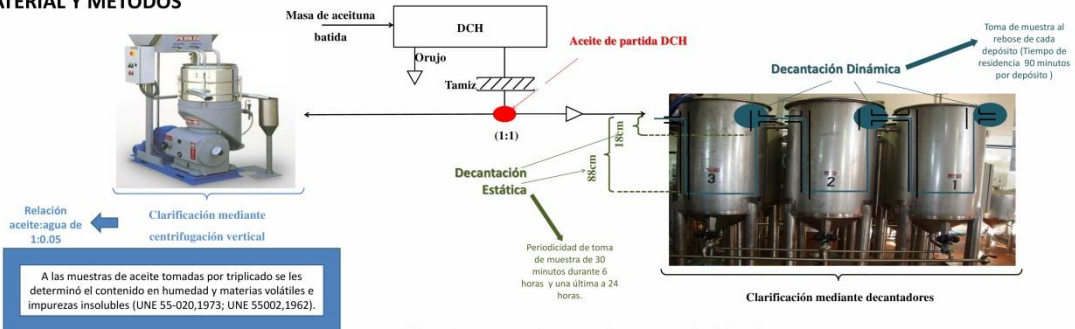
FORO DE LA INDUSTRIA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD OLEÍCOLA.



INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El sistema de elaboración del aceite de oliva virgen (AOV) continuo de dos fases tiene 3 etapas diferenciadas: preparación de la pasta, compuesta por molienda y batido, extracción de la fase oleosa mediante separación centrífuga en Centrifuga Horizontal (DCH) y clarificación del aceite, bien empleando centrifugas verticales (CV) o depósitos de decantación (Jiménez et al., 1995). Esta última etapa tiene una gran influencia en las características del aceite final. Ya que es responsable de eliminar los restos de humedad e impurezas que todavía contiene la fase oleosa que procede del DCH. Estos restos deben ser eliminados antes de enviar el aceite a bodega, ya que una clarificación deficiente puede conducir a la aparición de fermentaciones indeseadas que deterioren las características sensoriales durante el almacenamiento (Beltrán et al., 2012). El objetivo de este trabajo es evaluar la eficiencia de clarificación del AOV procedente del DCH mediante CV (Sin adición de agua), Decantación Estática (DE) y Decantación Dinámica (DD).

MATERIAL Y MÉTODOS



APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS HIDROCICLÓNICOS
EN LA ETAPA DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE DE
OLIVA VIRGEN. ESTUDIOS PRELIMINARES.

Poster en Congreso. Año: 2013. Jaén, España.

XVI Simposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2013

FORO DE LA INDUSTRIA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD OLEÍCOLA.

APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS HIDROCICLÓNICOS EN LA ETAPA DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN. ESTUDIOS PRELIMINARES.

Abraham Gila^{1*}, M^{ed}Aymen Bejaoui¹, Gabriel Beltrán¹, M. Paz Aguilera², Antonio Jiménez¹.
*abrahm.gila.ext@juntadeandalucia.es

¹ Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera (IFAPA) Centro "Venta del Llano" Ctra. Bailen-Motril, km 18,4. 23620. Mengibar (Jaén). España.
² Fundación Citoliva. Parque Científico-Tecnológico GEOLIT. C/ Sierra Morena, manzana 11. Edif. C.TSA, módulo 1. 23620 Mengibar, (Jaén).España

FORO DE LA INDUSTRIA, TECNOLOGÍA Y CALIDAD OLÉICOLA.

IFAPA

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrociclones (Fig.1), son dispositivos originalmente diseñados para la separación de sólidos presentes en fluidos, aunque también se han usado en separaciones sólido/sólido, líquido/líquido y gas/líquido. Al igual que las centrifugas verticales, estos sistemas emplean el mismo principio físico de separación, la sedimentación de un campo centrífugo, pero se caracterizan por no poseer partes móviles, lo que evita la adición de agua, con lo cual, la no generación de aguas de lavado, espacio reducido y bajo consumo eléctrico para su funcionamiento.

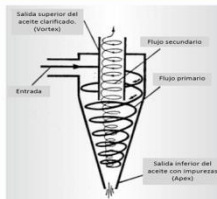


Figura 1. Movimiento del flujo en un hidrociclón

2.OBJETIVO

Aplicación de sistemas hidrociclónicos en la etapa de clarificación del aceite de oliva virgen, con el objetivo de reducir o eliminar el consumo de agua y la producción de efluentes líquidos contaminantes.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

Diseño y construcción del hidrociclón.

Hidrociclón en vidrio basado en trabajos descritos por Rietema (1) en separación de suspensiones de sólidos en bases acuosas, (Viera et al., 2004).

$$\left(\frac{d_{50}}{D_c}\right) = K \left[\frac{\mu D_c}{Q(\rho_s - \rho_f)} \right]^{0.5} \quad (1)$$

* K: parámetro característico del diseño según Rietema, 0,039.
 * ρ_f : densidad aceite (915 kg/m³) * Q: caudal (5-6 L/min)
 * ρ_s : densidad sólidos (1050 kg/m³) * d50: tamaño partícula (400µm)
 * μ : viscosidad aceite (0.1 Pa·s)

Trabajo experimental.

- Fluido oleoso: compuesto por aceite de oliva e impurezas procedentes de orujo deshusado, desecado y tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 1 y 2 mm (Fig.2).
- Variables de estudio, caudal y presión de entrada (Tabla 1).
- Dispositivo experimental. (Fig. 3).
- Toma de muestras: fluido oleoso inicial y fluido oleoso a las salidas del hidrociclón ('Apex' y 'Vortex').



Figura 2. Tamizado del orujo previamente deshusado y desecado.

Caudal (L/min)	Presión (Bares)
18	0, 1, 2, 3
20	0, 1, 2, 3
26	0, 1, 2, 3
30	0, 1, 2, 3

Tabla 1. Caudales y presiones de entrada al hidrociclón.

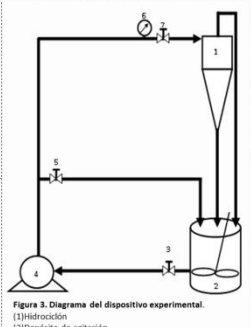


Figura 3. Diagrama del dispositivo experimental.
 (1)Hidrociclón
 (2)Depósito de agitación
 (3, 5, 7) Válvulas
 (4)Bomba de impulsión
 (6)Barómetro.

Determinaciones analíticas.

- Humedad e impurezas.**
UNE 55-020-7 y UNE 55002:196.
- Determinación de la granulometría (Fig.4).**
UNE 103101:1995, 1995.

4. RESULTADOS

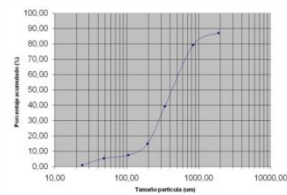


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula de una muestra de aceite de decantar.

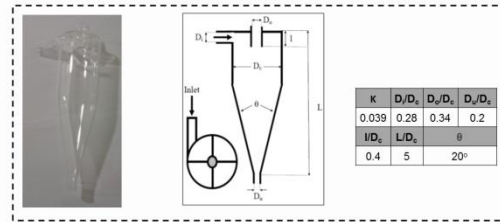


Figura 5. Hidrociclón de vidrio construido y sus dimensiones.

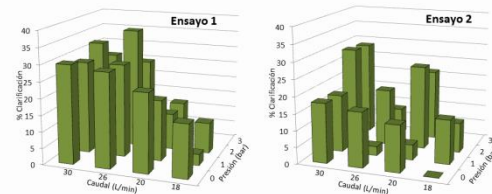


Figura 6. Representación gráfica de la clarificación frente a la variación de caudal y presión (aceite de partida con 2'49 y 8'36 % en humedad e impurezas, ensayo 1 y 2, respectivamente).

5. CONCLUSIONES

- Se ha observado un aumento del % clarificación directamente proporcional al incremento de caudal.
- Se han obtenido un valor máximo de clarificación del aceite de 36'6% operando con un caudal de 30l/min a 2 bares de presión.

Estos datos nos aportan información sobre la clarificación de humedad e impurezas usando sistemas hidrociclónicos, sin embargo es necesario realizar un estudio más amplio para optimizar el uso de dichos sistemas en almazaras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cherrier, L. "Obtención del aceite de oliva virgen. 3ª ed. Madrid: Editorial Agrícola Española: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, D.L. 2005".
 Chouk, C. "The separation of solid and liquid with hydrocyclone based technology for water treatment and study processing. IFAPA Piedad, 03800-Comillas. Nov. 2004. Méribourg, Australia".
 "Natural 2. Nachhaltigkeit 1.4: CO2 analysis of olive olive production based hydrocyclone. In: An international journal of Chemical Engineering Research and Design, Volume 88, Issue 7, July 2011, Pages 968-977".
 Ochoa, C. "2004. Application of the hydrocyclone in biological wastewater. Eng. 106 (4), 4: 119-123".
 Viana, L.G.M.; Barbosa, F.A.; Domaziani, J.F. and Barros, M.A.S. "Performance analysis and design of filtering hydrocyclones. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2005 16(22), No. 01, pp.149-152".
 Rietema, K. "Performance and design of hydrocyclones". Part 1. In: Chem. Eng. Sci., 13, 299-329 (1961).
 UNE 103101:1995 (1995). "Análisis granulométrico de aceites que transporta. CEN. AENOR/CTN 101-103101/01. Asociación española de normalización y certificación".
 UNE 55-020-7: (1977). "Método Ochoa. Humedad y materia sólida (Método de la muestra de aceite). Asociación española de normalización y certificación".
 UNE 55002:1962 (1962). "Cuerpos grasos. Determinación de las impurezas. CEN. AENOR/INDEC. 0100/01. ORGANISMO ESPAÑOL DE NORMALIZACIÓN Y PRODUCTOS DERIVADOS DE ORDEN ANUAL Y VIGENTE". Asociación española de normalización y certificación.



Agradecimientos:
 Trabajo realizado bajo el proyecto financiado mediante FEDER (INA 873A2009-00002-00-00) (2009-2012) "Técnicas alternativas en el proceso de elaboración del aceite de oliva virgen. Estudio y aplicación de sistemas hidrociclónicos en la etapa de clarificación del aceite para la mejora de su calidad".

Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y MEDIO AMBIENTE



UNION EUROPEA

EFFECTO DE LA CLARIFICACIÓN MEDIANTE
CENTRIFUGACIÓN VERTICAL Y DECANTACIÓN
ESTÁTICA EN LA CALIDAD DEL ACEITE DE OLIVA
VIRGEN EXTRA.

Poster en Congreso. Año: 2013. Córdoba, España.

VII Congreso CYTA –Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba

EFECTO DE LA CLARIFICACIÓN MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN VERTICAL Y DECANTACIÓN ESTÁTICA EN LA CALIDAD DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN EXTRA.

Abraham Gila^{1*}, María de la Paz Aguilera^{1,2}, Antonio Jiménez¹, Gabriel Beltrán¹ y Mohamed Aymen Bejaoui¹
¹IFAPA Centro Venta del Llano, Apdo 50 23620 Mengibar, Jaén.
²Fundación Citoliva, Centro Tecnológico del Olivar y del aceite. Parque Científico-Tecnológico GEOLIT. C/ Sierra Morena, manzana 11. Edif. C.TSA, módulo 1. 23620 Mengibar, Jaén.
 * e-mail: abraham.gila@juntadeandalucia.es

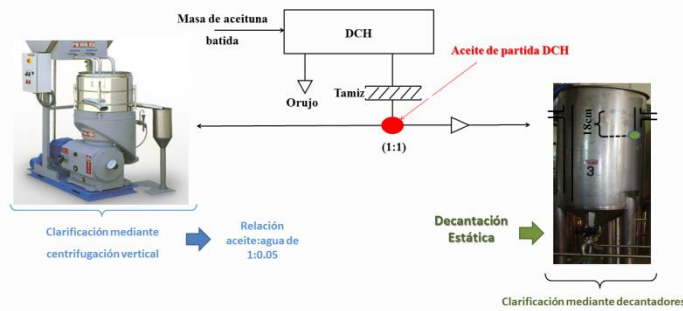
IFAPA

INTRODUCCIÓN

El sistema de elaboración del aceite de oliva virgen (AOV) continuo de dos fases tiene 3 etapas diferenciadas: preparación de la pasta, compuesta por molienda y batido, extracción de la fase oleosa mediante separación centrífuga en Centrifuga Horizontal (DCH) y clarificación del aceite, bien empleando centrifugas verticales (CV) o depósitos de decantación (Jiménez et al., 1995). Esta última etapa tiene una gran influencia en las características del aceite final, ya que es responsable de eliminar los restos de humedad e impurezas que todavía contiene la fase oleosa que procede del DCH. Estos restos deben ser eliminados antes de enviar el aceite a bodega, ya que una clarificación deficiente puede conducir a la aparición de fermentaciones indeseadas que deterioren las características sensoriales durante el almacenamiento (Beltrán et al., 2012).

OBJETIVO: estudio del efecto de la clarificación mediante centrifugación vertical (CV) y decantación estática (DE) en la calidad del aceite de oliva virgen extra.

MATERIAL Y MÉTODOS



Material Vegetal
Fruto variedad "Picual" (Centro IFAPA Venta del Llano en Mengibar, Jaén).

Almazara experimental
Centro IFAPA Venta del Llano en Mengibar (Jaén) con un sistema de extracción continuo de dos fases equipado:
 > centrifuga horizontal SC90 (Pieralisi)
 > centrifuga vertical P1500 (Pieralisi) con un régimen de giro de 7500 rpm. Relación aceite:agua de 1:0.05
 > decantador estático de 400 kg de capacidad (Secovisa).

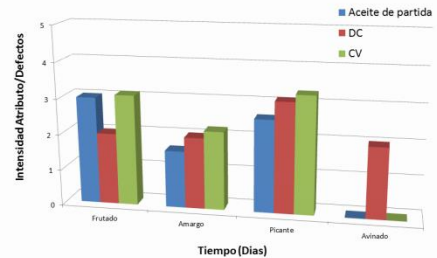
Muestras
Se tomaron muestras de aceite por triplicado a la:
 > salida del DCH
 > salida de la CV
 > salida del depósito decantador (18cm de profundidad)

Determinaciones analíticas.
 > Contenido en Humedad (UNE 55-020,1973).
 > Contenido en Impurezas (UNE 55002, 1962).
 > Parámetros de calidad: Acidez, K232, k270 e Índice de Peróxidos (Comisión Europea EEC 2568/91)
 > Polifenoles totales (Vázquez Roncero et al., 1973)
 > Tocoferoles totales (IUPAC, 1992)
 > Parámetros sensoriales (UE,2008)

RESULTADOS

Determinaciones analíticas	Aceite de partida DCH	Aceite clarificado		Criterios de calidad	
		Centrifuga Vertical (CV)	Decantación estática (DE)	AOV	AOVE
Aceite sin filtrar					
Humedad e impurezas (%)	14,91 ± 1.54a	0,49 ± 0.01c	1,06 ± 0.27b		
Polifenoles totales (ppm)	342 ± 49a	250 ± 16b	246 ± 2b		
Aceite filtrado					
Polifenoles totales (ppm)	261 ± 27a	221 ± 17b	184 ± 16c		
K232	1,67 ± 0.02a	1,62 ± 0.06a	1,71 ± 0.07a	≤ 2,6	≤ 2,5
K270	0,15 ± 0.01a	0,14 ± 0.01a	0,13 ± 0.01a	≤ 0,25	≤ 0,22
Acidez (% ác. oleico)	0,18 ± 0.03ab	0,19 ± 0.01a	0,16 ± 0.00b	≤ 2	≤ 0,8
I. Peróxidos (mEq O ₂ Kg ⁻¹)	4,88 ± 0.28a	5,68 ± 0.98a	5,46 ± 0.70a	≤ 20	≤ 20
Tocoferoles totales (ppm)	334 ± 10a	332 ± 6a	325 ± 9a		

* [Media ± SD, n=3]. Distintas letras para una misma determinación analítica reflejan diferencias significativas (P<0.05).



Comparación de las características sensoriales del aceite de partida procedente de la centrifuga horizontal (Aceite de partida) y los obtenidos de la clarificación durante 24 horas mediante DC y CV.

CONCLUSIONES

- Los dos sistemas utilizados muestran un porcentaje de clarificación similar 93% y 96% para el aceite clarificado mediante DE y CV (1:0.05 aceite:agua), respectivamente, y de forma casi instantánea para la clarificación mediante CV mientras que la clarificación mediante DE se produce durante 24 horas.
- En cuanto a los parámetros de calidad oficial no se han observado diferencias significativas entre los dos sistemas.
- La valoración organoléptica muestra que el aceite de partida procedente del DCH fue clasificado dentro de la categoría 'virgen extra' al igual que el aceite de clarificado mediante CV. Sin embargo, el aceite clarificado por DE durante 24 h fue clasificado como aceite de oliva 'virgen', mostrando defectos principalmente 'avinado' y, en menor medida, 'húmedo/terroso' y 'atrojado/borras'.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- * Beltrán, G., Aguilera, M.P., Funes, E.B., Jiménez, A. (2012). Efectos de la clarificación del aceite de oliva virgen extra en el almacenamiento. Efectos sobre la calidad del aceite. *Memoria 72*, 131.
- * Jiménez, A., Ferrero, M., Córdova, M. (2005). Extraction of olive oil by horizontal centrifuges systems: influence of different variables of the process on sensorial parameters related to oil quality. *Grasas y Aceites*, 56(4), 4-5 (1995), 299-305.
- * UNE 55002:1962, (1962). Grupos grasos. Determinación de las impurezas. CEN/TCN 347C 6 - SEMILLAS, CEREALIZOS Y PRODUCTOS GRASOS DE ORIGEN ANIMAL Y VEGETAL. Asociación Española de Normalización y Certificación.
- * UNE 55-020-75, (1975). Materias grasas. Humedad y materia volátil (Método de la estufa de aire). Asociación Española de Normalización y Certificación.



AGRADECIMIENTOS: El trabajo se ha llevado a cabo a través del Contrato de Investigación entre el IFAPA y la empresa Parafila España S.L. CAJEM13-47 Titulado de la separación de fases líquidas del aceite mediante centrifugación vertical y sistemas de decantación natural, con la financiación del proyecto P0862 "ANÁLISIS DE DECANTACIÓN DE ACEITES DURANTE EL ALMACENAMIENTO: ESTUDIO DE LA AUFORMACIÓN DEL "DECANTADOR" Reder- Consejería de Economía, Innovación y Ciencia, Junta de Andalucía y Proyecto Transforma Olivar y Frutos secos.

**Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
 CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y MEDIO AMBIENTE**



UNION EUROPEA

INFLUENCE OF CLARIFICATION METHODS ON
VOLATILE PROFILE AND SENSORY ATTRIBUTES OF
EXTRA VIRGIN OLIVE OIL: NATURAL DECANTATION
VS VERTICAL CENTRIFUGATION:

Poster en Congreso. Año: 2013. Antalya, Turkey.

11th Euro Fed Lipid Congress 2013

INFLUENCE OF CLARIFICATION METHODS ON VOLATILE PROFILE AND SENSORY ATTRIBUTES OF EXTRA VIRGIN OLIVE OIL: NATURAL DECANTATION vs VERTICAL CENTRIFUGATION

Araceli Sánchez-Ortiz¹, María de la Paz Aguilera², Mohamed A. Bejaoui¹, Abraham Gila¹, Antonio Jiménez¹ y Gabriel Beltrán¹
¹IFAPA Centro Venta del Llano, Apdo 50. 23620 Mengibar, Jaén.
² Fundación Citoliva, Centro Tecnológico del Olivar y del aceite. 23620 Mengibar, Jaén.

INTRODUCTION
 The sensorial properties of extra virgin olive oil (EVOO) are strongly affected by the extraction technology. The mixture complex of volatile compounds, mainly aldehydes, alcohols, esters, hydrocarbons and ketones determine the genuine “green” odor of the high-quality EVOOs. These compounds are produced by the lipoxygenase (LOX) pathway during the process of oil extraction¹. The volatile compounds not synthesized through of the LOX pathway are more related with “off-flavor”. In the last years, some mills had substituted vertical centrifugation in the oil clarification step by natural decantation to industrial scale. The aim of this present work was to evaluate the influence of these clarification methods on the olive oil aroma: sensory analysis and the volatile compounds from Picual oils.

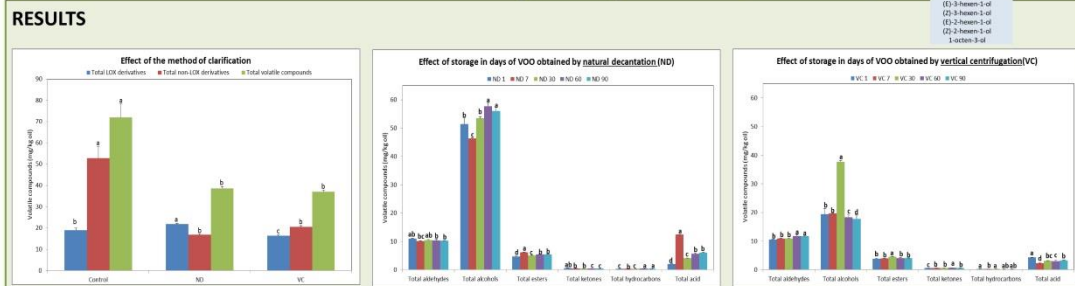
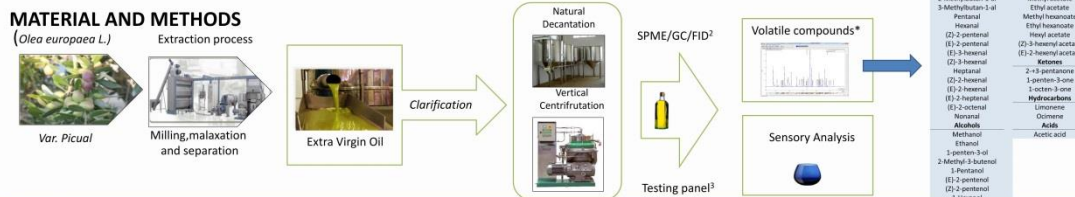


Figure 1. Concentration of volatile compounds (mg/kg) in virgin olive oil samples obtained after centrifugation and sieving (control), natural decantation (ND) and vertical centrifugation (VC). LOX derivative corresponding with the sum of the aldehydes, alcohols and esters of six atoms of carbon detailed in the table of the volatiles compounds analyzed in this work.

Figure 2. Concentration of volatile compounds (mg/kg) in virgin olive oil samples obtained by natural decantation (ND) at 1, 7, 30, 60 and 90 days of storage.

Figure 3. Concentration of volatile compounds (mg/kg) in virgin olive oil samples obtained by vertical centrifugation (VC) at 1, 7, 30, 60 and 90 days of storage.

- ✓ The total volatile compounds (Figure 1) and negative sensory attributes (Table 1) are higher in the recent oil obtained from decantation than vertical centrifugation (0 day).
- ✓ The Figure 1 shows the amount of volatile compounds derivatives from lipoxygenase pathway responsible of “green odour” characteristic of EVOO are similar in both system and in all analyzed samples oil.
- ✓ Greater amounts of volatile compounds non-lipoxygenase pathway derivatives was detected in the olive oils obtained by natural decantation compared with those obtained by vertical centrifugation (Figure 2 and 3).
- ✓ The major groups of volatile compounds analyzed in all samples were alcohols, aldehydes and esters.
- ✓ The attribute sensorial positive showed (Table 1) higher scores in the VOOs obtained by vertical centrifugation. Sensorial analysis showed a different evolution during storage oils in the two studied conditions natural decantation and vertical centrifugation.
- ✓ The effect of storage of VOOs showed higher amount of alcohols and acids in the oils obtained with natural decantation than vertical centrifugation (Figure 2 and 3).
- ✓ The PCA based on the values of volatile compounds and sensory attributes generated a score plot (Figure 4) showing groupings along the first-dimension (PC1 accounting for 55% of the total variance) for vertical centrifugation and natural decantation olive oil samples.

Sensorial analysis

Days	Natural decantation					Vertical centrifugation						
	0	1	7	30	60	90	0	1	7	30	60	90
Fruity	2.3	2	3	3.3	n.d.	n.d.	4	3	3.3	2.3	2.6	3.9
Bitter	n.d.	2	n.d.	n.d.	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1
Pungent	2.6	3.1	2.1	1.9	2.8	3	3.4	2.8	2.7	2.5	3.4	3.4
Fusty	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.1	2.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mustiness	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	n.d.
Winey	1.9	2	2.2	1.6	0.9	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Table 1. Sensory analysis of VOOs obtained with different methods of clarifications.

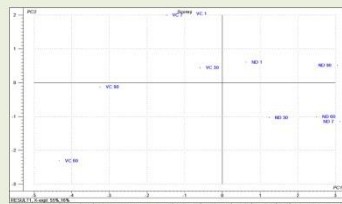


Figure 4. Principal Component Analysis obtained with volatile compounds and sensory attributes data.



REFERENCES

1. Olla, J. M.; Pérez, A. G.; Rios, J. J.; Sanz, C. Aroma of virgin olive oil: biogenesis of the green odor notes. *J. Agric. Food Chem.* 1993, 41, 2368-2373.
 2. Sánchez-Ortiz et al., Synthesis of Volatile Compounds of Virgin Olive Oil is Limited by the Lipoxygenase Activity Level during the Oil Extraction Process. *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 812-822.
 3. International Olive Council (IOC). Document COI/T.20/Dac. Nº 15/Rev. 3. Sensory analysis of olive oil. Method for the

Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, PESCA Y DESARROLLO RURAL

ACKNOWLEDGMENTS: This work has been financed by the project FEDER/INA RTA2009-00002-00-00 (2009-2012) “TÉCNICAS ALTERNATIVAS EN EL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN. ESTUDIO Y APLICACIÓN DE SISTEMAS HIBRIDOCLÁSICOS EN LA ETAPA DE CLARIFICACIÓN DEL ACEITE PARA LA MEJORA DE SU CALIDAD”.



Unión Europea

HIGH POWER ULTRASOUND TREATMENT AT PILOT
PLANT SCALE FOR VIRGIN OLIVE OIL EXTRACTION

Poster en Congreso. Año:2014. Montpellier, France.

12th Euro Fed Lipid Congress 2014

High power ultrasound treatment at pilot plant scale for virgin olive oil extraction

M. Aymen Bejaoui1, Abraham Gil1,2, Araceli Sánchez-Ortiz1, M. Paz Aguilera2, Gabriel Beltrán1, Antonio Jiménez1
1 IFAPA Centro "Venta del Llano", Junta de Andalucía. P.O. Box 50, 23620 Mengibar, Jaén, Spain. 2 Fundación Citoliva. 23620 Mengibar, Jaén, Spain
e-mail: mohamed.aymen.ext@juntadeandalucia.es

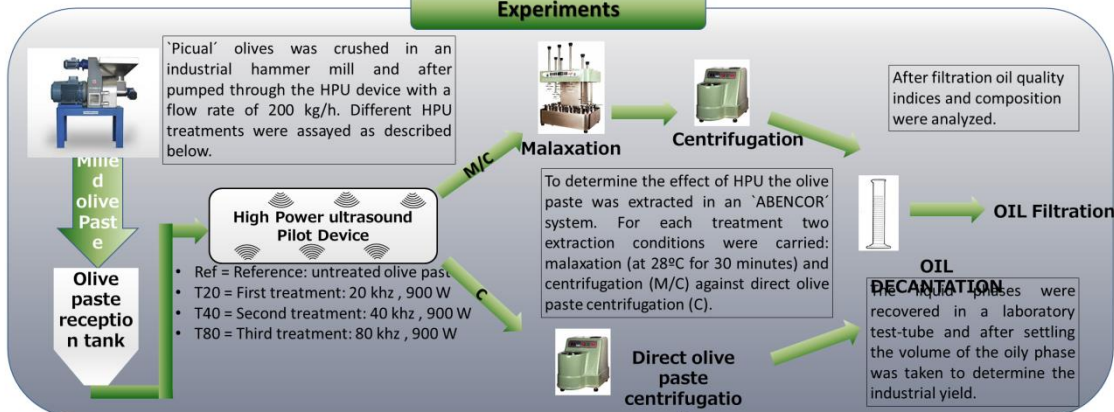
Introduction

High Power Ultrasound (HPU) pretreatment of olive paste before malaxation at laboratory scale during the Virgin Olive Oil (VOO) elaboration process was recently investigated to improve the efficiency and reduce the duration of this step. The main effects of the HPU treatment on olive paste are a rapid heating of olive paste and better extractability.

Objectives

The study of the effects on the olive oil yield and quality of a pilot plant scale device designed to the olive paste HPU continuous treatment in the experimental oil mill of IFAPA "Venta del Llano" investigation center.

Experiments

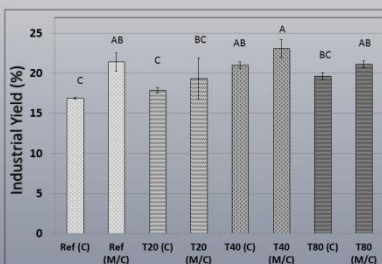


Results

The principal effect of the HPU treatment on the olive paste compared with the untreated paste was:

- the instantaneous of olive paste
- Higher process yield

Therefore, only with 40 khz HPU treatment the process yield obtained was similar to that obtained for olive paste malaxed at 28°C during 30 minutes.



Quality indices	Free Acidity (% oleic fatty acid)	Peroxides (meq O2/kg)	Ultraviolet	
			K232	K270
Ref (M/C)	0,17±0,00	6,17±0,15	1,59±0,02	0,13±0,01
T20 (M/C)	0,17±0,00	6,40±0,53	1,62±0,02	0,15±0,02
T40 (M/C)	0,17±0,00	5,87±0,42	1,61±0,01	0,13±0,01
T80 (M/C)	0,17±0,00	6,16±0,07	1,68±0,03	0,17±0,01
Ref (C)	0,17±0,00	5,97±0,18	1,63±0,04	0,16±0,03
T20 (C)	0,17±0,00	6,06±0,21	1,60±0,02	0,15±0,01
T40 (C)	0,17±0,00	6,27±0,20	1,64±0,03	0,17±0,02
T80 (C)	0,17±0,00	5,33±0,32	1,57±0,05	0,14±0,02

There are no difference observed between virgin olive oil obtained using HPU treatment and reference.

Regards to the oil composition, there are not alteration for the nutritional parameters (Tocopherols and Polyphenols contents)

Oil Composition	Tocopherols content (ppm)				Total Polyphenols (mg/kg)	Bitterness	Pigments (ppm)	
	α	β	γ	Total			Carotenoid	Chlorophyll
Ref (M/C)	350±3	1±0	24±0	362±0	577±21	0,37±0,01	7,33±0,42	4,57±0,81
T20 (M/C)	351±0	1±0	24±0	360±2	546±17	0,37±0,01	7,20±0,10	4,30±0,00
T40 (M/C)	343±10	1±0	24±1	365±7	553±62	0,38±0,02	6,67±0,84	3,97±0,75
T80 (M/C)	353±2	1±0	24±0	364±2	598±11	0,35±0,01	8,30±0,20	6,30±0,36
Ref (C)	337±0	1±0	24±0	375±3	571±52	0,37±0,02	6,93±0,21	4,77±0,25
T20 (C)	336±2	1±0	23±1	376±0	521±17	0,37±0,03	7,07±0,21	5,10±0,50
T40 (C)	341±6	1±0	23±1	368±10	575±57	0,39±0,02	7,77±0,65	5,77±0,85
T80 (C)	339±2	1±0	24±0	378±2	541±2	0,39±0,01	6,90±0,10	4,87±0,21

CONCLUSIONS

The study of treatment of the olive paste with the HPU device designed for pilot plant, showed that the treatment improve the olive oil yield and in the case of the overripe olive fruit used during the experiment it can be considerate as an alternative to malaxation. Regards to the olive oil characteristics, the HPU treatment did not cause alteration on VOO quality indices and composition.