

## CRISTALIZACION DE CERAS DURANTE LA REFINACION DE ACEITES DE GIRASOL

G. Rivarola, M.C. Añón y A. Calvelo, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos CIDCA - UNLP-CIC-COMICET, Calle 47 y 116 (1900) La Plata. Argentina.

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudian las características de cristalización de ceras en aceite de girasol. Los resultados obtenidos indican la existencia de distintas morfologías cristalinas según las condiciones de enfriamiento empleadas y la concentración de ceras presente en el aceite. Asimismo, se comprobó que para altas velocidades de enfriamiento ( $K$ ) y bajas temperaturas del refrigerante ( $T_f$ ) las temperaturas de nucleación son bajas lo que genera un gran número de núcleos que luego alcanzan pequeños tamaños. En tanto que para bajos  $K$  y altas  $T_f$  las temperaturas de nucleación son altas generándose pocos núcleos que alcanzan tamaños considerables. Se determinaron también las condiciones de equilibrio entre ceras y aceite y se verificó que la presencia de fosfolípidos inhibe el crecimiento cristalino por adsorción a la superficie del cristal. Adicionalmente a estos estudios se realizaron experiencias orientativas sobre la separación de los cristales de cera en el aceite de girasol.

Dadas las numerosas alternativas de procesamiento en las plantas de refinación de aceite de girasol los resultados presentados proveen información para un mejor manejo de las condiciones de operación y para una más fácil selección de alternativas tecnológicas en lo que se refiere a la operación de separación de ceras.

## ABSTRACT

Characteristics of waxes crystallization in sunflower oil were studied.

According to cooling conditions and waxes content in oil different morfologies are adopted by crystals.

At high cooling rate ( $K$ ) and low temperature of the refrigerant ( $T_f$ ) nucleation temperatures are low. This induces the formation of great number of nuclei of small sizes. Contrary at low  $K$  and high  $T_f$  nucleation temperatures are high giving small amount of nuclei that reach considerable sizes. Equilibrium conditions between waxes and oil were also determine. It was verifies that the presence of phospholipides inhibits crystal growth by adsorption on crystal surface.

Besides these studies, expiriencies about crystal separation from oil were performed.

These results give additional information to improve operating conditions and make easier the choice of different technological alternatives in waxes separation.

## INTRODUCCION

La introducción de nuevas variedades de semillas de girasol con altos rendimientos en aceite ha traído aparejada una necesidad de aumentar la eficiencia en el proceso de separación de ceras a efectos de evitar la aparición de turbidez en el aceite refinado problema que se hace más notorio a baja temperatura ambiente.

Existen diversas alternativas tecnológicas para la separación de ceras durante el proceso de refinación y todas involucran distintas condiciones de cristalización. Las mismas estan sin embargo fuertemente condicionadas por las de los procesos de desgomado y neutralización ya que consideraciones energéticas o económicas conducen a una u otra ubicación de la operación de separación de ceras.

Resulta en consecuencia necesario contar con información que permita seleccionar

alternativas tecnológicas en base a un mejor conocimiento de las variables que condicionan el tamaño y la morfología de los cristales de cera.

En el presente trabajo se estudian las características de cristalización de ceras en aceites de girasol bajo diferentes condiciones de enfriamiento con distintos contenidos de ceras y fosfolípidos. Se describen las morfologías adoptadas por los cristales y se evalúa la curva de equilibrio ceras/aceite. También se determinan las distribuciones de tamaños cristalinos en función de los parámetros que describen la historia térmica del aceite durante su enfriamiento. Se analizan asimismo las características hidrofílicas de los cristales y la separación en presencia de tensioactivos.

#### MATERIALES Y METODOS

**Muestras Utilizadas.** Se utilizaron dos tipos de muestra: aceite crudo y aceite refinado. El aceite crudo usado fue obtenido por prensado en un establecimiento industrial. Su composición en ácidos grasos fue determinada por cromatografía gaseosa de sus ésteres metílicos preparados de acuerdo al método AOAC (1980):  $C_{14} 0$  (0.4%),  $C_{16} 0$  (6.2%),  $C_{18} 0$  (1.4%),  $C_{18} 1$  (20.1%),  $C_{18} 2$  (71.0%),  $C_{18} 3$  (0.9%). La evaluación cualitativa de fosfolípidos se realizó por cromatografía en capa fina (Wagner et al., 1961) verificándose la presencia de fosfatidilcolina como componente mayoritario y fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina, inositol y lisofosfatidilcolina. El contenido de fósforo (Norma IRAM 5597; 1981) alcanzó 150 ppm. El contenido de ceras se estimó en 0.15% estudiándose la fracción de ésteres de las mismas. Dicha fracción fue obtenida de acuerdo al método descrito por Bianchi et al. (1984) determinándose su composición en ácidos grasos y alcoholes según Kleiman et al. (1969): ácidos grasos  $C_{18} 0$  (0.8%),  $C_{20} 0$  (45.7%),  $C_{22} 0$  (28.1%),  $C_{24} 0$  (7.5%),  $C_{26} 0$  (5.5%),  $C_{28} 0$  (8.2%), otros: (4.2%), alcoholes alifáticos normales  $C_{20}$  (0.2%),  $C_{22}$  (9.4%),  $C_{24}$  (40.8%),  $C_{25}$  (33.6%),  $C_{27}$  (16.3%),  $C_{30}$  (0.7%).

Como aceite refinado se utilizó el aceite crudo descrito sometido a una refinación industrial, con un contenido de ceras estimado en 0.005% y de fosfolípidos de 10 ppm expresado como fósforo.

**Microscopía.** Para las observaciones microscópicas de morfología cristalina, de terminación de temperaturas y tiempos de aparición de cristales, temperaturas de fusión, tamaños cristalinos y experiencias de crecimiento se utilizó un microscopio Leitz con platina de temperatura regulable (Fig. 1).

La temperatura era controlada a través de un criostato Lauda UK 30 que permitía variarla en forma programada. En la muestra, entre el porta y el cubreobjeto se colocaba una fina termocupla de Cobre - Constantan de 0.05 mm de diámetro conectada a un registrador potenciométrico. En todos los ensayos se tomaban microfotografía de los cristales formados realizándose las observaciones mediante luz polarizada.

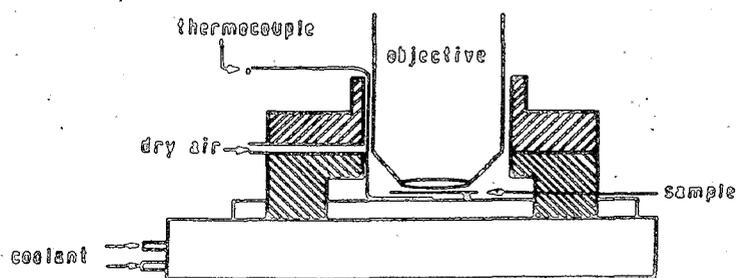


Fig. 1: Esquema de la platina refrigerada

**Obtención de Ceras.** A efectos de obtener cristales de ceras libres de aceite se filtró por Buchner aceite crudo. El residuo sólido fue lavado sucesivas veces con éter de petróleo a 0°C dejándose luego secar en desecador a temperatura ambiente.

**Condiciones de Equilibrio Ceras/Aceite.** Aceite refinado con un contenido de 300 ppm de lecitina fue enfriado a 0°C durante 24 horas a efectos de eliminar

la mayor parte de las ceras remanentes (Norma IRAM, 1982). A partir del mismo se prepararon soluciones a las que se agregaron cantidades conocidas de ceras. Las soluciones involucraban concentraciones desde 0.0005% hasta 0.2% de ceras en aceite. En cada una de ellas se determinaron las temperaturas de cristalización y de solubilización de los cristales. En los ensayos de cristalización la muestra colocada en el portaobjeto era previamente llevada a 80°C y luego enfriada lentamente (0.1°C/min) hasta observar la aparición de cristales de cera (mínimo tamaño detectable: 2 µm).

Para los ensayos de fusión la muestra previamente fundida a 80°C era mantenida en un recipiente termostatzado a 4°C durante 3 hs a efectos de permitir la formación de cristales de cera. Posteriormente se colocaba una alícuota en la platina del microscopio y se calentaba a 0.25°C/min manteniendo un buen mezclado entre aceite y cristales mediante leves movimientos sobre el cubreobjeto. Se adoptó como temperatura de solubilización la de desaparición de la última porción de cera.

Enfriamiento en Intercambiador Calórico. En un recipiente termostatzado a 60°C se colocaron 20 litros de aceite crudo con las ceras fundidas. Una vez que el aceite alcanzaba esta temperatura se lo hacía circular a través de un serpentín de cobre de 0.75 cm de diámetro y 3 metros de largo inmerso en un criostato a temperatura constante ( $T_f$ ). Los caudales circulados simulaban tiempos de residencia similares a los existentes en los refrigeradores de placa utilizados en plantas industriales (45-60 seg). El aceite refrigerado se recibía continuamente en un recipiente térmicamente aislado termostatzado a la temperatura de salida del intercambiador con posibilidades de agitación. Una vez lleno el recipiente el aceite se mantenía por distintos períodos de tiempo. El recipiente de forma cilíndrica (6 cm de diámetro y 17 cm de altura) tenía un agitador de 6 paletas distribuidas a lo largo del mismo. Las paletas generaban en su movimiento corrientes verticales que impedían la sedimentación de los cristales. Se realizaron experiencias a 40 rpm y sin agitación obteniéndose muestras después de 1 y 24 hs de permanencia en el tanque sobre las cuales se determinaron las distribuciones de tamaños cristalinos.

Efecto del Contenido de Lecitina. Se adicionaron cantidades conocidas de lecitina de soja a muestras de aceite refinado dosándose el contenido de fósforo en todos los casos (IRAM 5597, 1981). La concentración de lecitina usada se varió entre 300 y 15000 ppm y la concentración de ceras entre 0.05% y 1.0%. Las muestras se fundieron a 80°C y seguidamente se enfriaron en la platina del microscopio ( $T_f = 16.5^\circ\text{C}$  y  $K = 10-13 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ ). Al cabo de 1 hora se tomaron microfotografías de los cristales formados evaluándose la distribución de tamaños.

Determinación de la Viscosidad. Para la determinación de viscosidad se empleó una muestra de aceite crudo libre de partículas en suspensión. Para ello se decantó y filtró el aceite en una cámara a 9°C. Se utilizó un viscosímetro rotacional empleándose las siguientes velocidades 6, 12, 30 y 60 rpm determinándose la viscosidad a distintas temperaturas entre 3 y 30°C.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Morfología. Según las condiciones de enfriamiento y acorde a la concentración de ceras en el aceite se detectaron distintas morfologías.

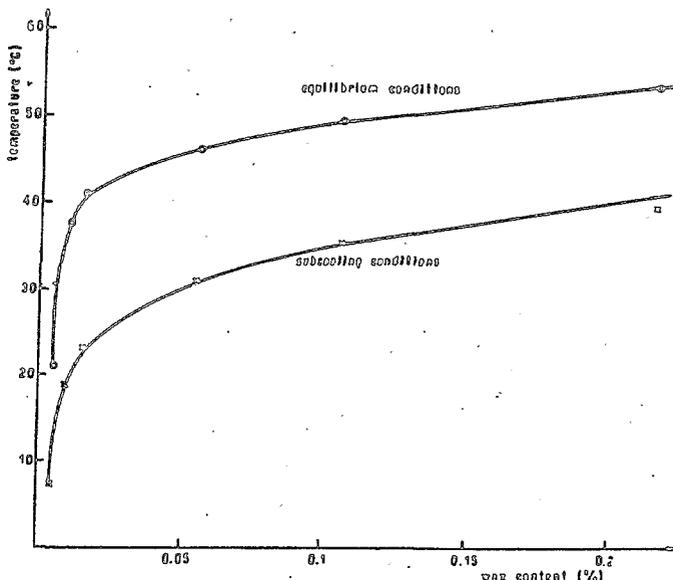
Para concentraciones de ceras en el orden de las existentes en los aceites crudos (aprox. 0.15%) los cristales se hacían visibles al microscopio de luz polarizada con formas de pequeños bastones alargados siendo las longitudes cercanas a los 2 µm. A medida que los cristales crecían se formaban agregados cristalinos con formas irregulares pero asimilables a la esférica. En las experiencias de cristalización llevadas a cabo con mayores concentraciones de ceras se alcan

zaban mayores tamaños cristalinos. Así para concentraciones de 1% de cera en muestras enfriadas lentamente (0.1°C/min) se obtuvieron tamaños cercanos a los 50 µm. Por encima de dicha concentración los cristales presentaban ramificaciones con longitudes que alcanzaban hasta 100 µm.

Condiciones de Equilibrio entre Ceras y Aceite. A efectos de obtener las condiciones de equilibrio entre las ceras y el aceite de girasol se prepararon soluciones con concentraciones conocidas de ceras y sobre las mismas se evaluaron las temperaturas de solubilización y de cristalización.

Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 2 pudiendo observarse un continuo aumento del punto de solubilización  $T_e$  con el contenido de ceras  $Y$ . Los valores experimentales fueron regresionados a través de la ecuación:  $T_e = T_R + a(Y - Y_R)^b$  (1) donde  $a = 42.49^\circ\text{C}$  y  $b = 0.1761$  con un coeficiente de correlación  $r = 0.991$ . La temperatura  $T_R$  y el contenido de ceras  $Y_R$  son valores tomados como referencia siendo  $T_R = 21^\circ\text{C}$  e  $Y_R = 0.005$ .

En la misma Figura se presentan también las temperaturas de formación de los cristales observándose subenfriamientos entre 15 y 18°C.



A efectos de verificar que la curva inferior estaba originada en el necesario subenfriamiento para la nucleación de cristales se realizaron ensayos de enfriamiento y de solubilización de una misma solución hasta una temperatura intermedia entre ambas curvas manteniéndose luego isotérmicamente la muestra y con agitación por un período de 48 hs.

Fig. 2: Condiciones de equilibrio ceras-aceite.

Δ verificación de subenfriamiento

Se utilizó aceite refinado con 0.10% de ceras y la temperatura seleccionada fue de 42°C (El punto se indica en la Fig. 2). Transcurridas las 48 horas la muestra enfriada, originariamente límpida, presentaba cristales de ceras verificando el efecto de subenfriamiento mencionado.

Condiciones de Enfriamiento: A efectos de simular las condiciones de enfriamiento en los procesos industriales, las muestras de laboratorio se enfriaron siguiendo una variación de tipo exponencial:  $T = T_f + (T_i - T_f)e^{-Kt}$  (2), donde  $T_f$  es la temperatura del fluido refrigerante,  $T_i$  la temperatura inicial de la muestra y  $K$  es una constante representativa de la transferencia calórica desde el fluido refrigerante a la muestra. Para distintas alternativas de enfriamiento en las plantas industriales conociendo la historia térmica del aceite resulta posible asimilar un  $T_f$  y un  $K$  al respectivo proceso.

En los estudios de cristalización realizados por microscopía las muestras eran enfriadas según la ec. (2) calculándose la constante  $K$  a partir de la pendiente de la recta que se obtenía graficando  $\ln(T - T_f)/(T_i - T_f)$  en función de  $t$ .

Tiempos de Aparición de Cristales. Se tomó como temperatura inicial  $T_i = 60^\circ\text{C}$  simulando el enfriamiento exponencial en la platina del microscopio y se determinaron los tiempos de aparición de cristales.

La Figura 3 presenta los tiempos de aparición de cristales  $t_n$  para distintas temperaturas del fluido de refrigeración de la platina,  $T_f$  y manteniendo  $K$

como parámetro. Se utilizó aceite crudo con un contenido de ceras de 0.15%. Como puede verse, para K constante, una disminución en la temperatura del refrigerante se traduce en un menor tiempo de aparición de cristales. Por su parte, aumentos de K para  $T_f$  constante también conducen a menores tiempos de aparición de cristales.

Conocidos los valores de  $T_f$  y K en una instalación industrial el gráfico de la Fig. 3 permite evaluar los tiempos de residencia para la aparición de cristales con un tamaño cercano a los 2  $\mu\text{m}$ .

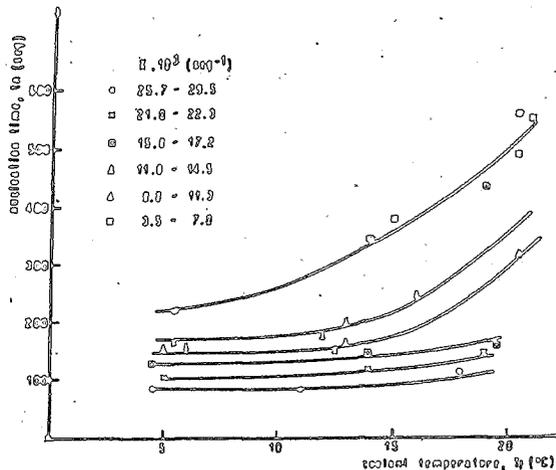


Fig. 3:  $T_f$  versus  $t_n$  con K paramétrico

**Tamaños Cristalinos.** Se realizaron experiencias de enfriamiento controlado midiéndose la distribución de tamaños cristalinos luego de 1 hora de producida su aparición. Para ese lapso prácticamente no existía crecimiento estimándose que se había producido la total cristalización de ceras para la temperatura alcanzada. Se adoptó arbitrariamente como tamaño cristalino la mayor dimensión que presentaba el cristal o el agregado.

Partiendo siempre de muestras fundidas a  $T_i = 60^\circ\text{C}$  se analizaron distintas temperaturas del medio refrigerante  $T_f$  y distintas condiciones de transferencia calórica K.

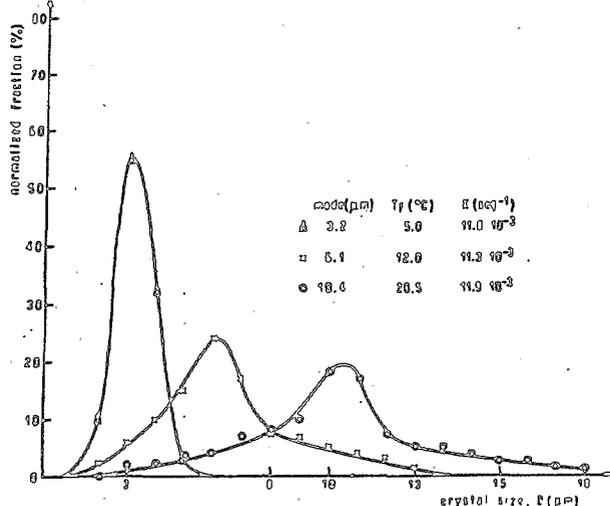


Fig. 4: Distribución de tamaño cristalino

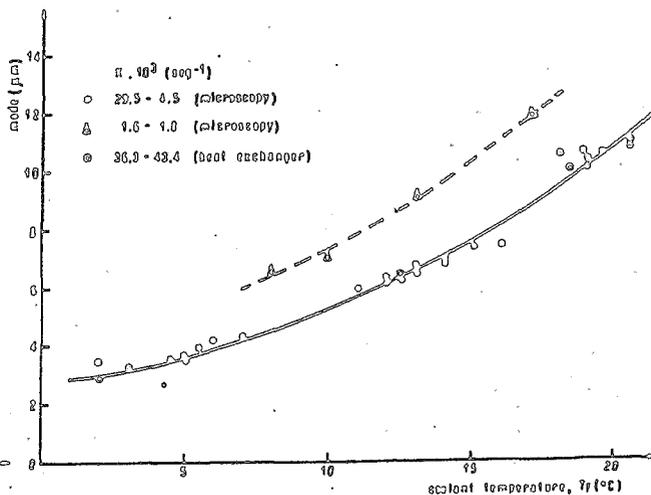


Fig. 5: Tamaño cristalino en función de  $T_f$

La Fig. 4 presenta típicas distribuciones normalizadas de tamaño cristalino obtenidas con valores muy próximos del parámetro K. Se advierte claramente que la moda (tamaño de la fracción más numerosa) es función de la temperatura del medio refrigerante  $T_f$ . Siendo el tamaño cristalino tanto mayor cuanto mayor es  $T_f$ . El parámetro K presenta un efecto menos pronunciado habiéndose detectado que para valores de  $K > 5 \times 10^{-3}$  seg<sup>-1</sup> prácticamente no influye.

En la Fig. 5 se presenta la moda de las distribuciones cristalinas como una función de  $T_f$  para  $K > 5 \times 10^{-3}$  seg<sup>-1</sup>. La línea llena pertenece a la ecuación  $D = \alpha e^{\beta T_f}$  (3), donde  $\alpha = 2.60$  y  $\beta = 0.071$  fueron obtenidos por cuadrados mínimos de la forma logarítmica de la ec. (3). El coeficiente de correlación resultó  $r = 0.993$ . Como puede observarse para altos valores de K (buenos sistemas de transferencia calórica) los cristales formados no exceden modas superiores a los 13  $\mu\text{m}$ . Para valores de K inferiores a  $5 \times 10^{-3}$  seg<sup>-1</sup> también influye este

parámetro siendo la tendencia hacia mayores tamaños cristalinos cuanto menor es el valor de K tal cual puede advertirse en la Fig. 5.

**Enfriamiento en Intercambiador Calórico.** Se estudiaron los tamaños cristalinos en un sistema representativo de las condiciones de enfriamiento existentes en plantas industriales.

Tabla I  
Simulación de las Condiciones de Operación en un Intercambiador Calórico Industrial

	Temp. de entrada (°C)	Temp. de Salida (°C)	Temp. del líquido Refrigerante (°C)	Caudal (m/seg <sup>-1</sup> )	Tiempo de Residencia (seg)	K x 10 <sup>3</sup> (seg)	moda (µm)
A	60	8.5	2.0	2.3	58	37.7	2.9
	60	18.5	12.5	2.33	57	36.3	6.4
	60	23.0	18.5	2.15	61	36.4	10.0
B	60	9.5	2.0	2.44	54	37.8	2.9
	60	22.0	18.5	2.32	57	43.4	10.0

A: sin agitación

B: con agitación

En la Tabla I se presentan las condiciones de operación en el intercambiador junto con las modas de las distribuciones de tamaño cristalino obtenidas luego de permanecer 1 hora en el tanque dispuesto a la salida del intercambiador.

Como puede observarse a menores temperaturas del líquido refrigerante menores son los tamaños cristalinos. Estos tamaños no se alteraban aún con tiempos de residencia de 24 horas en el tanque de cristalización. Tampoco se detectaron diferencias entre las experiencias con o sin agitación. Como para el intercambiador era  $K = 37 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$  los tamaños obtenidos se han incluido también en la Fig. 5 mostrando una buena coincidencia con las experiencias realizadas en la platina del microscopio. Puede en consecuencia concluirse que las experiencias en el microscopio representan satisfactoriamente sistemas de mayor escala aún con enfriamiento del aceite en condiciones de circulación.

**Efecto del Contenido de Fosfolípidos.** Varios investigadores han reportado la influencia de los fosfolípidos sobre la cristalización de ceras (Rac, 1972; Morrison y Thomas, 1976). A efectos de verificar dicha influencia se estudió la formación de cristales de ceras en aceites con distintos contenidos de fosfolípidos.

Se advierte al respecto (Fig. 6) un marcado efecto del contenido de lecitina sobre el tamaño cristalino que puede llegar a disminuir a la mitad por incorporación de unas 6000 ppm. Por encima de esa concentración, el efecto es poco marcado. Las experiencias realizadas con distintos contenidos de ceras muestran a su vez un menor efecto inhibitorio cuanto mayor es el valor de Y según se muestra en la Tabla II que presenta la reducción porcentual de la moda  $(100(D_0 - D)/D_0)$  respecto al valor obtenido para aceite "libre" de lecitinas (300 ppm).

Tabla II

Efecto de la Lecitina sobre el Crecimiento Cristalino

Contenido de lecitina (ppm)	Inhibición del crecimiento cristalino de la moda Z		
	Concentración de Ceras Z		
	1.0	0.15	0.05
2400	20	28	30
6000	35	53	53
9600	38	58	56

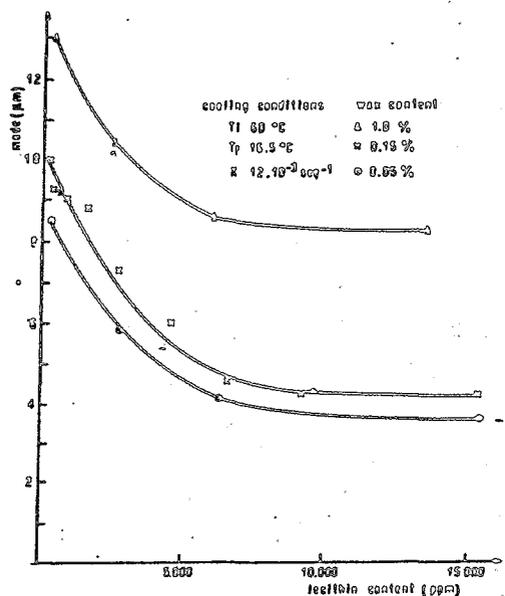


Fig. 6: Efecto de lecitina sobre el tamaño cristalino.

El efecto descrito de los fosfolípidos sobre el tamaño de los cristales de cera puede interpretarse a través de los siguientes mecanismos:

- 1) Reducción de la viscosidad del medio, lo que provocaría una disminución de la movilidad de las moléculas con el consiguiente retardo del crecimiento cristalino.
- 2) Alteración de la curva de equilibrio ceras-aceites de girasol.

### 3) Adsorción de los fosfolípidos en la superficie de los cristales bloqueando su crecimiento.

Determinaciones de la viscosidad de aceite crudo de girasol con contenidos crecientes de lecitina sólo mostraban incrementos del orden del 3% entre un aceite con 300 ppm y otro con 10.000 ppm de lecitina. Obviamente, tan pequeño incremento no justifica el considerable retardo en la velocidad de crecimiento requerido para reducir el tamaño cristalino a un 50 %.

Los fosfolípidos tampoco alteran la curva de equilibrio por lo que no puede atribuirse a este efecto la diferencia de tamaños cristalinos detectada.

Con respecto a la posibilidad de una adsorción de los fosfolípidos en la superficie de los cristales retardando su ulterior crecimiento, se realizaron experiencias de cristalización en condiciones conducentes a tamaños pequeños o a tamaños grandes dosándose el contenido de fósforo remanente en la solución luego de separados los cristales por centrifugación. Los resultados se presentan en la Tabla III. Puede observarse

Tabla III

que los cristales se llevan consigo una cierta cantidad de fosfolípidos que es tanto mayor cuanto menor es el tamaño cristalino. Como las experiencias se realizaron con igual contenido de ceras las muestras de enfriamiento rápido involucraban muchos cristales pequeños mientras que las de enfriamiento lento contenían pocos cristales grandes. La diferente incorporación de fósforo debe en consecuencia atribuirse a un efecto de superficie corroborando una eventual adsorción de las lecitinas sobre los cristales de ceras.

Adsorción de Fosfolípidos a Cristales de Ceras

Contenido de lecitina (ppm)	Lecitina remanente en solución luego de separar ceras (ppm)	
	Enfriamiento rápido (30°C min <sup>-1</sup> )	Enfriamiento lento (0.1°C min)
1089	251	356
1570	659	745
2355	900	808
4923	862	1036

Como las experiencias se realizaron con igual contenido de ceras las muestras de enfriamiento rápido involucraban muchos cristales pequeños mientras que las de enfriamiento lento contenían pocos cristales grandes. La diferente incorporación de fósforo debe en consecuencia atribuirse a un efecto de superficie corroborando una eventual adsorción de las lecitinas sobre los cristales de ceras.

Separación de Cristales. Se realizaron experiencias orientativas sobre las características de separación de cristales de cera en el aceite de girasol.

Cabe mencionar en primer término las características hidrofílicas de los cristales según ha sido reportado por Rac (1972). Para comprobar dicho efecto se realizaron observaciones microscópicas de aceites enfriados en presencia de gotas de agua y gotas de solución de dodecil sulfato de sodio al 1%. Pudo así observarse el agrupamiento de cristales en la interfase agua/aceite siendo el fenómeno más notorio con el agregado del tensioactivo. A efectos de evaluar las ventajas de una eventual separación en presencia de jabones se centrifugaron muestras de aceite desgomado neutralizado conteniendo 2400 ppm de jabones (expresado como oleato de sodio) y 0.15% de ceras las que habían sido cristalizadas a 1°C min<sup>-1</sup>. Paralelamente se ensayó aceite refinado con el mismo contenido de ceras pero sin jabones. Previo a la centrifugación se agregó en ambas muestras un 25% de agua a efectos de una mejor visualización de la interfase aceite/agua.

Luego de 15 minutos de centrifugación a 1500 g y 16°C se observó que en la muestra con jabones la mayor parte de los cristales había pasado a la fase acuosa mientras que en la exenta de jabones los cristales de cera permanecían en su totalidad en la fase aceite.

Otro factor importante en la separación es la temperatura. Incrementos de la misma de 10 a 25°C reducen la viscosidad del aceite a la mitad con el consiguiente aumento en la facilidad de separación en la etapa de centrifugación o filtración de ceras.

### CONCLUSIONES

- 1) Los cristales de ceras apenas nucleados se observan al microscopio como pequeños bastones de aproximadamente 2 µm de largo. A medida que crecen van

formando agregados con formas asimilables a la esférica que pueden alcanzar tamaños cercanos a los 90  $\mu\text{m}$ .

- 2) La curva de equilibrio ceras/aceite (curva de solubilidad) permite evaluar el contenido de ceras remanentes en el aceite luego de un determinado tratamiento. Al respecto cabe destacar que con temperaturas tan altas como  $21^{\circ}\text{C}$  el contenido de ceras remanente en el aceite pasa el test del frío siendo los cristales formados sólo detectables por observación microscópica. Otro aspecto importante de esta curva es que provee un método preciso para evaluar el contenido de ceras en un aceite por determinación de la temperatura de fusión de los cristales.
- 3) Los tiempos y temperaturas de formación de cristales determinados bajo condiciones asimilables al enfriamiento en planta permiten evaluar las zonas de enfriamiento, nucleación y crecimiento de cristales en los equipos industriales y su dependencia con las condiciones de operación.
- 4) Los tamaños cristalinos son mayores cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Dicha velocidad depende, para los enfriamientos exponenciales ensayados, de la temperatura del medio refrigerante  $T_f$  y de la efectividad en la transferencia calórica  $K$ .
- 5) Los resultados obtenidos en la platina del microscopio resultan extrapolables a sistemas de mayor escala y con enfriadores continuos similares a los utilizados en las plantas industriales.
- 6) Los fosfolípidos conducen a tamaños cristalinos menores por adsorción sobre la superficie de los cristales impidiendo así su ulterior crecimiento.
- 7) La separación de cristales se ve afectada por la temperatura del medio a través de su efecto sobre la viscosidad del aceite.
- 8) Las experiencias de centrifugación realizadas en ausencia y presencia de jabones abren interesantes perspectivas respecto a las posibilidades de una separación en presencia de fase acuosa.

#### BIBLIOGRAFIA

- AOAC: "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists". Horwitz, W., Ed.; AOAC: Washington, D.C. 1980. Method 20.053.
- BIANCHI, G.; AVATO, P. y SALAMI, F. 1984. Surface waxes from grain, leaves and husks of maize (*Zea mays*, L.). *Cereal Chem.* 61, 45-52.
- IRAM (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales). 1981. Norma 5597.
- IRAM (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales). 1982. Norma 5529.
- KLEIMAN, R.; EARLE, F.E. y WOLFF, I.A. 1969. Wax ester from sunflower oil tank settlings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 46, 505.
- MORRISON, W.H. y THOMAS, J.K. 1976. Removal of waxes from sunflower seed oil by micella refining and winterization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53, 485-486.
- RAC, M. 1972. Some problems relative to the winterization of sunflower oil. In "Proceedings of the 5th. International Sunflower Conference" Clermont-Ferrand. Centro Technique Interprofessionnel del Oleagineux Metropolitains. France. p. 365.
- WAGNER, H.; HORHAMMER, L. y WOLFF, P. 1961. Thin-Layer chromatography of phosphatides and glycolipides. *Biochem. Z.* 334, 175-184.