



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

CINETICA de OXIDACION de HARINA de PESCADO

por

Luis Alberto Davidovich Boveri

1977

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS



CINETICA DE OXIDACION DE HARINA DE PESCADO .

por

Luis Alberto Davidovich Boveri

1977

Este trabajo de tesis fue realizado en el Departamento de Ingeniería Química ; Facultad de Ingeniería ; U N M del P ; bajo la dirección del señor Profesor Dr. Alfredo Calvelo conjuntamente con el señor Profesor Ing. Héctor Mateo Lupin ; y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) , para optar al Título de Doctor en Ciencias Químicas .

A mis padres

a mi esposa

a mis hijos .

Deseo expresar mi agradecimiento :

Al Profesor Ing. Hector Mateo Lupin por haber sugerido el tema de trabajo , y por su apoyo y fructíferas discusiones durante el desarrollo del mismo .

Al Profesor Dr. Alfredo Calvelo por sus experimentadas y oportunas sugerencias , que fueron de especial importancia en el desarrollo del trabajo .

A las autoridades de la Universidad Nacional de Mar del Plata , de la Facultad de Ingeniería , y del Departamento de Ingeniería Química sin cuyo apoyo económico y autorización para el uso de laboratorios e instrumental no hubiese podido llevar a feliz término esta tarea .

A las fábricas marplatenses Protomar S.A. y Argembel S.A. por proveer desinteresadamente la materia prima para este trabajo .

CONTENIDO

Glosario de símbolos y términos .

CAPITULO I

" Introducción " .

	Pag.
I.1.- Características de la harina de pescado .	1
I.2.- Caracterización del producto .	1
I.3.- Revisión histórica del desarrollo de la producción y utilización de la harina de pescado .	1
I.4.- Métodos de fabricación de harinas de pescado .	2
I.4.1.- Descripción de un proceso tipo .	3
I.4.1.1.- Cocido .	3
I.4.1.2.- Prensado .	3
I.4.1.3.- Centrifugado .	3
I.4.1.4.- Secado .	6
I.4.1.5.- Molido y embalaje .	6
I.4.2.- Variación de la composición del material durante el proceso.	6
I.5.- Propiedades de la harina de pescado .	6
I.5.1.- Valor nutritivo de la harina de pescado .	9
I.5.1.1.- Proteínas .	10
I.5.1.2.- Grasas .	10
I.5.1.3.- Minerales .	12
I.5.1.4.- Vitaminas .	13
I.6.- Almacenamiento .	13
I.7.- Métodos para prevenir la oxidación .	15
I.7.1.- Uso de antioxidantes .	15
I.7.2.- Sinergistas .	17
I.7.3.- Curado de la harina .	21

I.7.3.1.-Curado de la harina con aire lento .	21
I.7.3.2.-Curado con aire rápido .	21
I.7.3.3.-Curado con N_2 y CO_2 .	21
I.7.4.- Métodos especiales de almacenamiento .	21

CAPITULO II .

" Efecto de una resistencia difusional sobre la velocidad
de oxidación de harina de pescado "

II.1.- Métodos para medición de la oxidabilidad .	23
II.1.1.- Métodos químicos .	23
II.1.2.- Métodos físicos .	24
II.1.3.- Métodos organolépticos .	24
II.2.- Forma en que se presentan los resultados en la literatura .	25
II.3.- El método de la bomba .	25
II.4.- Aplicación del método de la bomba al estudio de oxidación de harina de pescado .	25
II.5.- Descripción del equipo experimental .	27
II.6.- Procedimiento experimental .	27
II.7.- Análisis de los resultados .	27
II.8.- Aplicación al estudio de la oxidabilidad de harinas compac tadas .	33
II.9.- Materia prima : obtención y tratamiento .	35
II.10.- Resultados experimentales .	35
II.11.- Discusión de los resultados .	39
II.12.- Posibilidades de uso de los resultados para el estudio ci nético .	39

CAPITULO III .

" Estudio de la cinética de oxidación de harina de pescado " .

III.1.- Cinética de oxidación de harina de pescado .	42
III.2.- Mecanismo de reacción en la oxidación de lípidos insaturados puros .	42
III.3.- Cinética de oxidación de lípidos insaturados puros .	43
III.4.- Su extensión en harina de pescado .	46
III.5.- Análisis del tratamiento clásico con referencia a su aplicabilidad a la oxidación de harina de pescado .	47
III.6.- La cinética de oxidación de harina de pescado como cinética heterogénea gas-líquido .	47
III.6.1.- Teoría de las reacciones gas-líquido .	47
III.7.- Previsión del comportamiento experimental de los parámetros de una expresión cinética " Pseudo-homogénea " con relación a los modelos gas-líquido .	54
III.8.- Programación de experiencias .	54
III.8.1.- Velocidad de reacción .	55
III.8.2.- Constante aparente de velocidad de reacción .	56
III.9.- Comportamiento experimental .	56
III.9.1.- Estudio del orden de reacción aparente .	56
III.9.2.- Análisis de la constante aparente de la velocidad de reacción .	57
III.9.2.1.- Variación de k con el área específica .	57
III.9.2.2.- Variación de k con la temperatura .	63
III.9.3.- Comparación de modelos .	63

CAPITULO IV .

" Conclusiones "

IV.1.- Conclusiones .	72
-----------------------	----

<u>APENDICE I .</u>	73
---------------------	----

<u>APENDICE II</u> •	77
<u>APENDICE III</u> •	80
<u>BIBLIOGRAFIA</u> •	82

" GLOSARIO DE SIMBOLOS Y TERMINOS " .

BHA .	Hidroxibutilanol .
BHT .	Hidroxibutiltolueno .
PG .	Galeato de Propilo .
NDGA .	Acido Norhidroguáetico .
EQ .	Etoxiquina .
P .	Presión .
T .	Temperatura .
N .	Número de moles de O_2 .
N_0 .	Número de moles en condiciones normales de P y T
T_0 .	Temperatura normal .
P_0 .	Presión normal .
$N_{Ox}(t)$.	Número de moles reales de O_2 presentes al tiempo t .
$N_{Ox,b}^0$.	Número de moles de O_2 a t=0 del ensayo en blanco .
$N_{Ox,b}^*(t)$.	Número de moles de O_2 del ensayo en blanco presentes al tiempo t .
$N_{Ox}^*(t)$.	Número de moles de O_2 medidos en el ensayo a un tiempo t .
N_{Ox}^0 .	Número de moles de O_2 medidos a t=0 del ensayo .
N^* .	Moles de O_2 consumidos por reacción .
RH .	Lípidos insaturados .
ROOH .	Hidroperóxidos .
P_{O_2}	Presión de oxígeno .
K .	Capa K .
s .	Orbital sigma .
s^* .	Orbital sigma antiligante .
P_i .	Orbital P_i .
P_i^* .	Orbital P_i antiligante .
TBA .	Acido tiobarbifúrico .

- ppm . Partes por millon .
- D_{O_2} . Difusividad molecular de O_2 ; $cm^2 / sg.$
- D_{RH} . Difusividad molecular de RH ; $cm^2 / sg.$
- z . Coeficiente estequiométrico .
- C_{O_2} . Concentración de O_2 .
- $C_{O_2,1}$. Concentración de O_2 en la interfase .
- $C_{O_2}^o$. Concentración inicial de O_2 .
- C_{RH} . Concentración de RH .
- $C_{RH}(L)$. Concentración de RH en el seno del líquido .
- $\overline{C_{RHp}}$. Concentración media de RH en la película .
- $\overline{C_{RH}}$. Concentración media de RH en todo el líquido .
- C_{RH}^o . Concentración inicial de RH .
- $C_{RH}(0^+)$. Concentración de RH en la superficie del lado del líquido .
- L . Espesor de la película difusional .
- k . Constante específica de velocidad de reacción .
- x . Distancia en cm .
- H . Constante de Henry .
- A_v . Area superficial por unidad de volumen .
- R . Constante general de los gases .
- δ_{ap} . Densidad aparente .
- F_R . Factor de reacción .
- Δz . Variación periodica del tiempo .
- $N_{O_2}^o$. Velocidad de transferencia física de materia para el componente O_2 ; $mol\ gr. / cm^2\ sg.$
- N_{O_2} . Velocidad de transferencia química de materia para el componente. O_2 ; $mol\ gr. / cm^2\ sg.$

CAPITULO I

" INTRODUCCION "

OXIDACION DE HARINA DE PESCADO

I.1.- Características de la harina de pescado

I.2.- Caracterización del producto

La denominación de harina de pescado la podemos aplicar a " El producto industrial que se obtiene por cocido , prensado , secado y molienda de pescados enteros , o de recortes de los mismos , sin el agregado de sustancias extrañas , salvo aquellas que tiendan a mantener la calidad original del producto. Se puede denominar con el nombre de una especie , siempre que contenga un mínimo de 90% de pescado de dicha especie" (1). La harina de pescado es un suplemento alimenticio de alto valor nutricional , consistente principalmente en proteínas de alta calidad , minerales y vitaminas del complejo B. También contiene otros ingredientes que contribuyen al crecimiento animal , a los que se denomina usualmente " Factores de crecimiento desconocidos" (2).

I.3.- Revisión histórica del desarrollo de la producción y utilización de la harina de pescado.

El desarrollo de esta industria es relativamente reciente , aunque la idea de alimentar animales con subproductos del pescado como refuerzo proteínico de su dieta no es nueva; una forma primitiva de harina de pescado usada para alimentación animal ya es mencionada por Marco Polo (3) , a principios del Siglo XIV cuando expresa "..... ellos acostumbraban a sus cabras , vacas , ovejas , camellos y caballos a alimentarse con pescado seco , el cual era regularmente servido a los mismos , y ellos lo comían sin ningún signo de desagrado" "..... de una clase pequeña , de la cual ellos tomaban grandes cantidades durante los meses de Marzo , Abril y Mayo; y cuando secos ellos los mantenían en sus casas para alimento de su ganado...," . Desde tiempos primitivos , los pescadores han sido granjeros , y usaban pescado para alimento del ganado en muchas partes del mundo donde encontraban disponibles grandes cantidades del mismo.

De acuerdo a Fielding (1918) (4) , era práctica en los estados Malayos que el pescado fuese usado como fertilizante , o como alimento para cerdos.

En el primer Boletín publicado por la " United States Fish Commission " en 1881 se hace mención del pescado como alimento para ganado.

Lo extraño es que siendo reconocido desde hace tanto tiempo el valor del pescado como alimento para los animales , cuando entraron en operación las primeras plantas de reducción , el uso potencial de la harina de pescado como alimento fué desaprovechado , usándola durante muchos años principalmente como fertilizante (se la conocía como " guano de pescado ").

Woodman (1937) (5) , acredita al Gobierno Noruego el hacer los primeros ensayos en gran escala en 1892 para utilizar la harina de pescado como alimento adecuado para animales de granja.

También se efectuaron experimentos similares en Alemania en la misma época. El éxito de estos ensayos introdujo la práctica en toda Europa de este tipo de aplicación de la harina de pescado.

En Inglaterra y Estados Unidos sin embargo, se continuó usando la harina como fertilizante , comenzando recién después de la primera guerra mundial a utilizarla como alimento para ganado.

A mediados de la década del 20 , se desarrolló ampliamente la industria del fileteado de pescados blancos , como un medio de poder llegar con el pescado a mercados más distantes de los lugares de captura , dado que al eliminar la cabeza , piel , cola , vísceras y espinazo , se retarda la putrefacción , puesto que sobre todo en las vísceras , agallas y piel , es donde comienza el proceso de deterioración bacteriana. Este desarrollo indujo a la industria a buscar una utilización práctica de las crecientes cantidades de recortes de fileteado , no solo por un problema económico de aprovechamiento de residuos , sino también por razones sanitarias. Es por ello que se comenzó a secar y moler estos recortes , transformándolos en harina para consumo animal.

El incremento de la demanda de este suplemento proteico de la dieta del ganado , condujo a la utilización de pescados enteros como materia prima para harina , eligiéndose a tal fin sobre todo especies grasas (por ejm. anchoveta en Perú) , de poco uso como alimento humano , puesto que de las mismas se obtiene , además de la harina , aceite de un importante valor comercial .

I.4.- Métodos de fabricación de harinas de pescado.

Existen varias formas de fabricar harina de pescado , la más simple es dejar secar el pescado al sol , procedimiento que aún es usado en algunas partes del mundo donde no se dispone de medios para instalar plantas de procesamiento ; pero el producto es de baja calidad en comparación con el obtenido por métodos más elaborados.

Actualmente casi toda la harina se fabrica por cocido , prensado , secado y molido del pescado en máquinas diseñadas para este propósito.

Butler (1956) (6) describe dos tipos generales de procesos para la producción de harina de pescado : a) reducción por vía húmeda y b) reducción por vía seca .

La diferencia fundamental entre los dos procesos , está en el tipo de

medio calefacionante que se utiliza en el cocedor , siendo aire caliente en el caso de vía seca , y vapor vivo en el caso de vía húmeda. Un estudio comparativo de las ventajas y desventajas del empleo de los dos tipos de procesos se muestra en el CUADRO I .

I.4.1.- Descripción de un proceso tipo.

Un diagrama de flujo de una fábrica de harina de pescado se esquematiza en la FIGURA I .

Es de interes detallar las siguientes etapas en el proceso:

I.4.1.1.- Cocido.

Cuando se cocina el pescado se coagulan las proteínas , liberándose parte de agua y aceite , que se separan de los sólidos por prensado.

Un cocedor comercial consiste esencialmente en un cilindro calefaccionado por vapor a traves del cual el pescado es movido por un transportador tipo tornillo (vía seca) , se inyecta directamente vapor sobre el pescado (vía húmeda) .

La operación de cocido es crítica , dado que si el pescado no esta completamente cocido , no se libera la cantidad óptima de agua y aceite , y si esta demasiado cocido , el material se hace tan blando que tapa las prensas .

I.4.1.2.- Prensado .

En esta etapa del proceso se separa algo del agua del aceite.

El pescado es llevado a traves de un tubo cribado soportandó presiones crecientes , normalmente por un convector cónico tipo tornillo. Una mezcla de agua y aceite es filtrada a traves de las perforaciones , y por el final del tubo sale un sólido conocido como " torta de prensa " .

Durante este proceso , el contenido de agua puede ser reducido de un 70 % a un 50 % , y el contenido de aceite en un 4 % .

I.4.1.3.- Centrifugado.

Despues de un tamizado para eliminar impurezas sólidas , el licor de la prensa es llevado a una centrífuga continua para separar el aceite .

Este aceite es refinado y utilizado en la manufactura de aceites y grasas comestibles , por ejemplo Margarina , o para usos industriales , por ejemplo secantes en pinturas , lubricantes , etc.

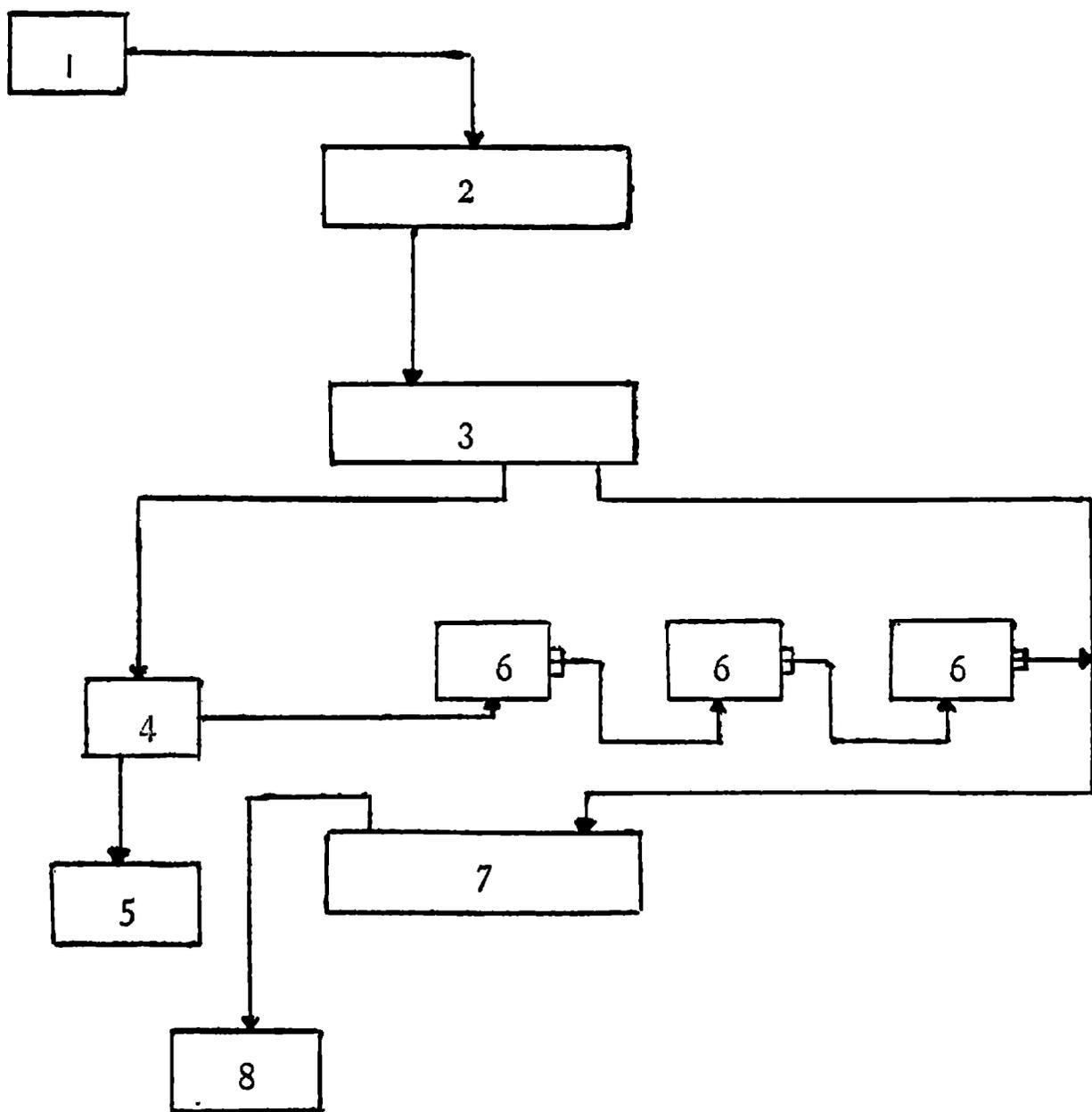
La porción acuosa del licor , que se denomina agua de cola , contiene sólidos finos en suspensión , que pueden ser de hasta un 9 % en peso.

Estos sólidos son en su mayoria proteínas , y teniendo en cuenta que pueden ser hasta el 20 % del total de solidos del pescado , es común recupe_

CUADRO I .

Método de producción	Ventajas	Desventajas
Via seca	1) El rendimiento de aceite en la har <u>i</u> na es algo mayor. 2) Adecuado para pe <u>u</u> queñas operaciones tipo batch . 3) Facil de manipulear 4) Permite mayor flexi <u>i</u> bilidad en las con <u>u</u> ndiciones de operación	1) El aceite es oscuro y de calidad inferior 2) El costo de instala <u>u</u> ción y operación es generalmente mayor
Via húmeda	1) La calidad del acei <u>i</u> te es mejor. 2) Produce un valioso subproducto , los " solubles de pes <u>u</u> cado ". 3) Su costo de operación es menor .	1) La harina tiene un ba <u>u</u> jo contenido en los ma <u>u</u> teriales solubles en el agua . 2) El rendimiento es menor 3) Las condiciones de ope <u>u</u> ración son más rígidas.

FIGURA I .



1= Silos de materia prima

2= Cocinadores

3= Prensa

4= Centrífuga

5= Depósito de aceite

6= Evaporadores

7= Secadores

8= Molido y embalaje .

rarlos por evaporación del agua hasta llevar el contenido de sólidos de 9 % a 50 % . Este producto algunas veces se vende separadamente y es conocido en el mercado como " solubles de pescado concentrado " o " concentrados proteicos " . Es más común sin embargo que este concentrado proteico se agregue a la torta de prensa , y secado con ella , obteniéndose la llamada " harina integral " .

I.4.1.4.- Secado.

Aunque el secado es básicamente una operación simple , se deben ajustar muy bien las condiciones del proceso ; pues si el tenor de humedad es alto , se desarrollan en la harina mohos y bacterias , y si se seca demasiado , se tuesta el producto disminuyendo su valor nutritivo.

Los secadores pueden ser de dos tipos , directos é indirectos.

En los directos se pasa aire con temperaturas de más de 500 °C sobre el material que cae rápidamente en un tambor cilíndrico , rotatorio , que mezcla la harina ; este es un método rápido , pero hay mayor peligro de daño térmico si el proceso no es cuidadosamente controlado . La harina no se quema a la temperatura del aire caliente por la rápida evaporación del agua sobre su superficie . Normalmente la temperatura del producto se mantiene alrededor de 100 °C .

Los secadores por calor indirecto , son generalmente cilindros rotatorios calentados por vapor .

Existen algunos equipos donde se combinan los dos sistemas llamados de secado mixto .

I.4.1.5.- Molida y embalaje.

Las operaciones finales son molido , para romper huesos , etc. ; por medio de la cual se lleva la harina a la granulometría adecuada ; y embalaje , para su posterior almacenamiento .

Respecto a esta etapa , es de interés comentar que en los últimos años en países como Perú y Dinamarca , esta tomando cada vez más difusión la práctica de compactar la harina formando pellets , permitiendo esta práctica el almacenamiento y manipuleo a granel , con el consiguiente ahorro en embalajes y mano de obra.

I.4.2.- Variación de la composición del material durante el proceso.

Suponiendo que partiéramos de una materia prima que contenga un 70 % de agua , 18 % de sólidos y 12 % de grasa , la composición del material durante el proceso se indica en la TABLA I . ; representándose en la FIGURA II el flujo de material en cada etapa del mismo .

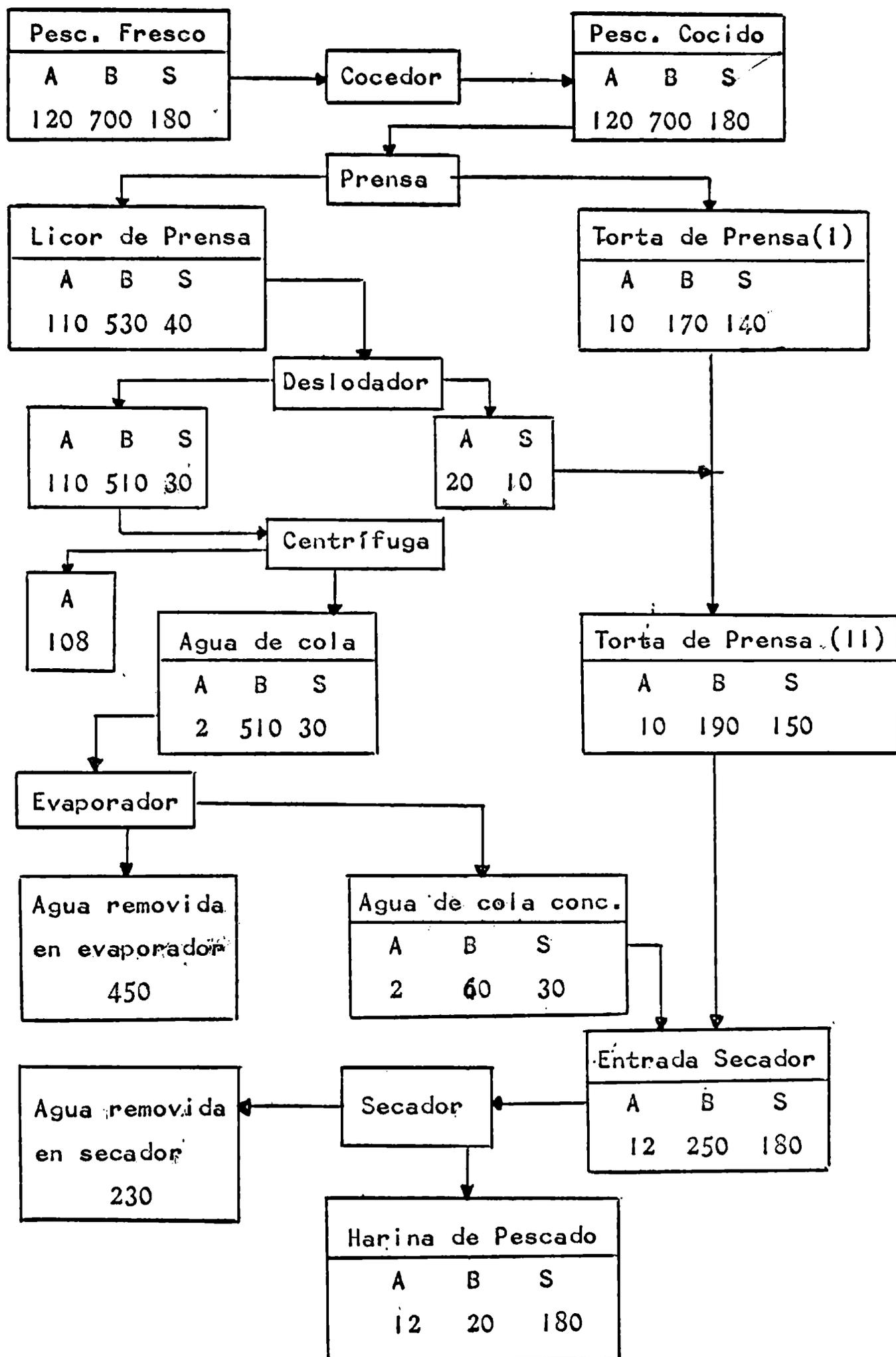
I.5.- Propiedades de la harina de pescado.

La harina recién fabricada tiene un color gris amarillento , el cual con el tiempo

TABLA I .

Material	Agua %	Solidos %	Grasa %
Materia prima	70	18	12
Torta de prensa	53	44	3
Licor de prensa	78	6	16
Agua de cola di luida	95	5	1
Agua de cola con centrada	65	33	2
Harina de pescado	9	86	6

FIGURA II



A = Aceite .

B = Agua

S = Sólidos .

Unidades = Kilogramos .

po toma un color marrón amarillento . Presenta asimismo el característico olor a pescado , el cual con el almacenamiento se hace rancio.

La calidad comercial de las harinas de pescado se evalúa de acuerdo a los porcentajes de proteínas , grasa , cenizas y humedad . Las proporciones relativas de estos cuatro ingredientes es variable , dependiendo del origen de la materia prima (pescas enteros o recortes de fileteado), de la especie de pescado usada , y de las condiciones del procesado.

La composición de harinas de pescado de distinto origen , ha sido dada por Creach (7) ; no obstante , no es posible dar normas para las harinas de las diferentes partes del mundo .

Se puede hablar en forma general de los siguientes límites :

Humedad	6 - 10 %
Grasa	5 - 12 %
Proteínas	60 - 75 %
Cenizas	10 - 20 %

Para las harinas fabricadas en la Argentina estos valores se encuentran aproximadamente en :

Proteínas	55 - 75 %
Humedad	10 - 12 %
Grasa	5 - 15 %
Cenizas	3 - 15 %

Un contenido de humedad menor de 6 % , se encuentra raramente , dado que es un material higroscópico y una harina excesivamente seca rápidamente reajusta su contenido de humedad con la atmosférica.

Harinas con contenido de humedad superiores al 12 % son propensas a desarrollar mohos , perdiendo valor comercial.

I.5.1.- Valor nutritivo de la harina de pescado.

La cantidad de proteínas , energía , vitaminas y minerales presentes en la harina , así como la cantidad de la misma usada en la dieta de los animales debe ser tomada en cuenta para hacer cualquier consideración del valor nutritivo.

La gran importancia de las proteínas animales como constituyente indispensable en la dieta animal , se debe a que es casi imposible compensar la deficiencia en aminoácidos esenciales de las proteínas vegetales , Por ello se efectúan mezclas de subproductos vegetales (principalmente provenientes de la molienda del trigo) , con harinas de origen animal (de pescado , de huesos , etc.) , obteniéndose los productos conocidos como alimentos balanceados .

Los principales nutrientes presentes en harina de pescado son :

I.5.1.1.- Proteínas.

Generalmente se determina el contenido proteico bruto , midiendo el contenido total de nitrógeno con adaptaciones del método Kjeldhal . Este método es poco preciso , pues no suministra información sobre el tipo de aminoácidos presentes ; y no tiene en cuenta que parte del N_2 puede estar como constituyente en otros compuestos orgánicos distintos de las proteínas.

Se han desarrollado también métodos biológicos para ampliar la información sobre la calidad proteica de un alimento , pero en general son demasiado costosos y lentos , como para que su uso se halla hecho comun en ensayos de rutina .

Ford (8) desarrolló un método para comparar el valor nutricional de las proteínas , usando *Streptococcus symogenos* , que es un microorganismo fuertemente proteolítico , que se desarrolla rápidamente usando las proteínas como principal fuente de N_2 ; comparando la cantidad y la calidad de las proteínas presentes , usandolas para alimentar ratas.

A traves de muchos años , varios métodos químicos han sido desarrollados con el mismo fin . Por Ejemplo se emplearon procedimientos basados en determinar el % de proteína hidrolizada en una digestión " in vitro " con pepsina , o de medida de la cantidad de proteína precipitable con Cu .

Almquist (9) propuso un procedimiento para medir un " indice de calidad proteico " , involucrando el método , la determinación de N_2 no proteico , la cantidad de proteína no digestible , las fracciones precipitables con Cu , y la fracción de proteínas solubles en agua caliente . Este proceso es especialmente adecuado para determinar calidad proteica en harina de pescado .

Un índice similar fue tambien evaluado para harina de pescado , en términos de su valor como suplemento a los cereales , en dietas conteniendo un total de 18-21 % de proteínas (10) (11) (12).

Evans (12) encontro que una dieta de cereal suplementada con un 7% de harina de pescado proveniente de especies magras , posee adecuadas cantidades de Lisina , metionina y cistina .

Un análisis de los aminoácidos presentes en una variedad de harinas de pescado proveniente de diferentes fuentes , con valores obtenidos por distintos laboratorios , se presenta en la TABLA II .

I.5.1.2.- Grasas.

Se ha considerado generalmente que un alto contenido de grasa en la harina de pescado baja el valor de la misma , para propósitos alimenticios (15).

No obstante se cree que el contenido de grasa en harina de pescado debe contribuir al valor nutritivo total del producto , pero no hay suficiente in-

TABLA II .

Harina	Ref.	A	B	C	D	E	F	G	H
Arenque	104	6,6	2,1	12,2	3,3	0,6	3,6	2,4	4,8
Arenque	104	7,6	1,9	5,1	0,6	0,1	2,7	2,8	3,0
Arenque	105	5,7	2,4	8,2	—	1,6	4,0	2,9	6,0
Arenque	106	8,1	2,1	9,1	3,3	0,8	3,9	2,7	5,8
Sardina	107	6,4	2,6	8,7	2,6	1,1	4,3	3,0	5,8
Sardina	108	7,4	2,4	7,8	4,4	1,3	4,5	3,5	5,8
Sardina	109	5,9	2,6	8,6	---	1,3	4,3	3,0	6,0
Salmon	105	8,3	2,6	11,4	2,9	0,9	4,4	2,6	6,3
Pez Blanco	106	6,5	1,8	6,8	---	1,0	3,4	2,6	4,5
Ballena	106	4,7	2,2	6,6	---	1,6	3,9	1,9	5,3
Cangrejo	106	5,5	2,0	4,6	---	1,1	4,2	1,8	5,0
Cangrejo	110	5,7	1,5	4,6	---	1,1	4,9	1,8	4,9
Langosta	106	5,3	1,7	4,8	---	0,9	3,7	1,7	4,7
Polaca	111	8,8	1,6	4,4	2,3	0,5	2,7	1,8	3,4

A = Arginina $\mu\text{gr}/\text{gm}$

B = Histidina "

C = Lisina "

D = Tirosina "

E = Triptofano "

F = Fenilalanina "

G = Metionina "

H = Valina "

formación al respecto ; no proveyendo las investigaciones realizadas hasta ahora , una respuesta definitiva sobre este tema.

Se conoce que la fracción soluble en eter de harina de pescado decrece gradualmente , debido a la oxidación y polimerización , formandose compuestos menos solubles (16) (17) (18) (19) (20).

El gran área superficial que presenta la harina de pescado , facilita la oxidación del aceite presente en la misma . Por otra parte el aceite presenta una constitución química (alto grado de insaturación) que permite que sea facilmente oxidada.

Ademas de la susceptibilidad natural hacia la oxidación del aceite contenido en la harina de pescado , la presencia de hematina en la misma , cataliza el proceso . Banks (21) observó que la hematina acelera la aparición de rancidez en el aceite contenido en músculo de pescado , siendo posteriormente demostrado (22) que el contenido de hematina es el mayor factor determinante de la velocidad de deterioración de la harina de pescado .

Estudios con ratas han demostrado que los aceites oxidados y polimerizados parecen tener factores tóxicos , ademas de ser muy poco digestibles .(23) (24). La naturaleza exacta de esta supuesta toxicidad no esta aún clara.

Aparentemente el contenido en grasa de la harina de pescado ejerce un efecto indirecto en el valor nutritivo de la misma , dada la actividad de los peróxidos hacia la destrucción de las vitaminas que ella contiene.(25).

Venolia y col. (26) explican el color oscuro que aparece en algunas harinas de pescado , por la reacción de las proteínas y el aceite , entre los grupos carboxilo y amino , la oxipolimerización y la oxidación de lípidos insaturados. Se ha demostrado tambien (27) que el oscurecimiento de la harina de pescado es un índice de una reducción en la cantidad de lisina útil en la misma.

I.5.1.3.- Minerales .

El contenido de minerales de la harina de pescado varia ampliamente de acuerdo a la clase de materia prima usada para su fabricación. Por ejemplo , si la materia prima usada es recortes de fileteado , a causa del alto contenido en huesos , el porcentaje de minerales en la harina será mucho mayor que si se usa como materia prima pescados enteros.

Los principales minerales presentes son Ca y P ; encontrandose tambien I_2 , Fe , Mg , K y Na . Newell y Mc Colum (28) analizaron espectrográficamente diferentes tipos de harina y encontraron trazas de Al , Ba , Cr , Cu , Pb , Li , Mn , St en todas las harinas , y F , Ni , Si , Ag , Zn , Ti y Ba en algunas de ellas.

Se piensa que algunas trazas minerales , no reconocidas aún como esenciales deben ser responsables de parte de la respuesta al crecimiento atribuida a factores desconocidos en productos del pescado (29] (30) .

I.5.1.4.- Vitaminas .

El interés en el contenido vitamínico de la harina de pescado , esta en la riboflavina , la vitamina B₁₂ y en la existencia de uno o varios factores no identificados.

Algunos datos respecto al contenido en vitaminas solubles en agua de la harina de pescado se muestran en la TABLA III .Se puede apreciar en ella que son considerables las cantidades de las vitaminas del complejo B .

Si bien el contenido vitamínico de la harina de pescado varia considerablemente de acuerdo al tipo de materia prima y al proceso de fabricación empleado ; la misma es una fuente de vitaminas B superior a otros alimentos comunes de los animales (31).

Casi la mitad del valor monetario de la harina de pescado puede ser atribuida a las proteínas y a la metionina presentes en la misma . Energía , P y los factores de crecimiento tambien son importantes . Especialmente estos últimos son los que hacen que la harina de pescado sea tan atractiva para la alimentación animal (32).

I.6.- Almacenamiento .

Los informes que existen en la literatura sobre el efecto del almacenamiento sobre la calidad de la harina de pescado como alimento son en general contradictorios , encontrándose muchos trabajos donde se indica que no se detecta deterioración de la misma en el almacenaje .

Evans y col. (33) no detectaron cambios en el valor proteico de harina de Sardinia despues de 10 meses de almacenamiento en envases de papel , algodón y arpillera. Biely y col . (34) encontraron que el valor nutritivo de harinas de Arenque almacenadas durante un año a 25 , 21 y 37 ° C , no era afectado cuando se fortificaba con vitaminas las dietas en las cuales las harinas eran usadas .

Estos resultados demostraban que el valor de la harina como suplemento proteico no era afectado por el almacenamiento .

Lee y col. (35) observaron que harinas de Arenque almacenadas al aire mostraban una rápida oxidación . Prepararon muestras con distinto contenido de humedad (11,1 y 6,2 %) encontrando que la oxidación era más intensa en la de menor contenido. Tambien puntualizaron que despues de un año de almacenamiento , aparecía una disminución del 9 % en el contenido de Lisina disponible ; pero si se ensayaban harinas integrales , almacenadas en atmósfera de N₂ , o harinas en las que se había eliminado totalmente el aceite, no se detectaban cambios en el contenido de Lisina

TABLA III .

Harina de	Ref. Bibl.	Vit. B ₁₂ µg/gm	Riboflavina µgm/gm	Ac. Nicotínico µg/gm
Anchoita	112	120	4,2	37
Arenque	112	250	5,9	55
Arenque	113	350	—	—
Arenque	114	—	11,5	—
Caballa	112	350	4,8	54
Sábalo	112	—	3,3	54
Sardina	113	200	—	—
Sardina	112	210	3,5	53
Sardina	115	400	9,0	47
Salmon	116	180	—	—
Atún	112	270	6,0	127
Pez Blanco	117	120	13,5	46
Pez Blanco	117	120	5,9	44
Pez Blanco	116	80	—	—
Cangrejo	112	—	7,0	33
Carne de Ballena	112	60	8,0	97
Carne de Ballena	118	40	8,0	96
Visceras de Ballena	118	500	77,0	200

Tappel (36) estudio la interreacción de las proteínas con las grasas oxidadas encontrando que se forman copolímeros de alto contenido en O_2 y N_2 , marron oscuro e insolubles, de los cuales, el total de aminoácidos recuperables, incluso despues de una hidrólisis ácida, era de cerca del 16% de lo que podía esperarse por el contenido de N_2 de la muestra; lo que implicaba una apreciable destrucción de aminoácidos.

El grán área superficial que presenta la harina de pescado, facilita una rápida oxidación del aceite contenido en la misma (19) (20).

En las primeras horas despues del procesado ocurre un calentamiento de la harina Harrison (37) observó que en las de bajo contenido graso, el calentamiento era menor que en las de alto contenido graso, sugiriendo que el aumento térmico era inducido por el proceso de oxidación. Dreosti y Rowan (38) establecieron que la harina de pescado ordinaria se calentaba más que la integral. Observaron ademas, sin poder explicarlo, que la reactividad de mezclas de harina fresca con harina bien curada, se reducía en una extensión mayor a lo que se podía esperar en base a la simple relación aritmética entre las proporciones de la mezcla.

El efecto de las condiciones y duración del almacenamiento sobre el contenido vitamínico de la harina de pescado, se ha estudiado con profundidad. En la mayoría de los trabajos sobre nivel vitamínico sin embargo, no se hace mención a la edad de la harina ensayada.

Bird (39) encontró que los factores de crecimiento desconocidos son muy estables, pues el almacenamiento al aire durante 18 meses a temperatura ambiente no reducía el factor potencial de crecimiento en harina de Hipogloso.

I.7. Métodos para prevenir la oxidación.

Uno de los mayores problemas que se presentan en la industrialización de la harina de pescado se encuentra en el almacenamiento; dado que aparece, sobre todo en harina de peses grasos, calentamiento espontáneo de la harina (en ocasiones se han detectado temperaturas de hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), con el consiguiente peligro de incendio en las instalaciones, disminución de calidad por oscurecimiento, pérdida de valor proteico, disminución de valor nutritivo, presencia de olores y sabores que pueden traducirse en el rechazo del A.B. por los animales. Este deterioro potencial de la harina en el almacenamiento, genera un problema económico de magnitud en el comercio internacional de la harina de pescado (altas tasa de seguros y fletes, instalaciones especiales para el transporte, Etc.), que requiere soluciones tecnológicas eficientes y baratas.

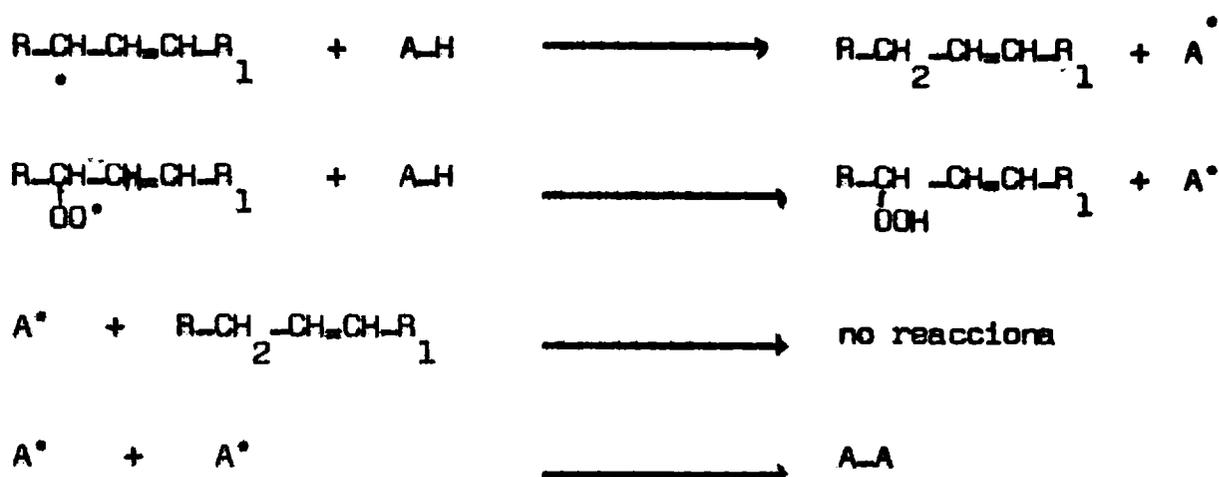
Los métodos conocidos para prevenir la oxidación o evitar daños por calentamiento se detallan seguidamente.

I.7.1.- Uso de antioxidantes.

Un antioxidante puede ser definido como una sustancia que estando presente en una concentración relativamente baja en un sustrato oxidable, inhibe marcadamente la reacción con oxígeno.

Si tenemos presente que la reacción de oxidación sigue un mecanismo en cadena por radicales libres, el antioxidante reacciona con los radicales libres formados en la etapa de iniciación, dando un intermedio que no es capaz de continuar la cadena.

Por ejemplo si A-H representa un antioxidante la acción que tiene se representa en la siguiente secuencia:



Por ende las sustancias capaces de actuar como antioxidantes deben tener protones rápidamente removibles, y el radical libre remanente debe ser incapaz de sustraer un proton de otra molécula insaturada. Su efecto es en la etapa de iniciación de la reacción en cadena (periodo de inducción).

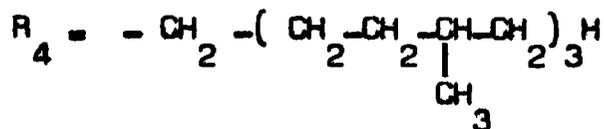
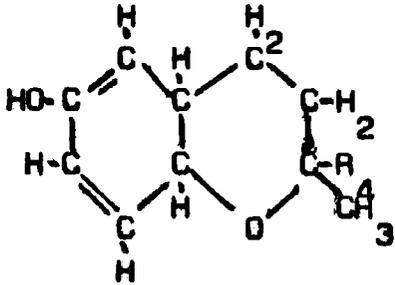
Los aceptores de radicales libres de esta clase más conocidos son los fenoles y aminas aromáticas substituidos por grupos activantes en posiciones adecuadas. Por ejemplo, la hidroquinona y el catecol (1,4 y 1,2, dihidroxifenol) son buenos antioxidantes, mientras que el resorcinol (1,3 dihidroxifenol) no lo es.

Diversos compuestos fenólicos se aceptan para este uso en productos alimenticios, siendo los mas comunes BHA, BHT, PG, NOGA, etc. Se sabe que son seguros por debajo de niveles establecidos.

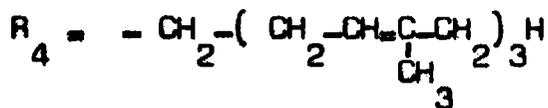
Las aminas aromáticas que se corresponden en estructura a los fenoles, son generalmente más efectivas que ellos como antioxidantes, pero no se usan pues son muy tóxicas. Una excepción es la EQ (6 etoxi 2,2,4 trimetil 1,2 dihidroquinolina) que es muy útil como antioxidante para preservar el caroteno. Se permite su uso para alfalfa deshidratada en niveles que no excedan el 0,015%. Los antioxidantes mencionados son productos químicos sintéticos; existen también naturales, dentro de los cuales los más importantes son los tocoferoles, muchos de los cuales han sido identificados, tratándose de derivados metilados del tocol, en el cual la cadena lateral (R₄) puede ser una cadena saturada

(C₁₇) o una cadena con triple insaturación .

En el tocol



En el tocotrienol



Los tocoferoles están presentes en el aceite de pescado en las cantidades que se detallan en la TABLA IV (40).

I.7.2.- Sinergistas .

El término sinergista es usado para definir una sustancia que no tiene por sí misma efecto antioxidante , pero cuando está presente junto con un antioxidante , aumenta marcadamente sus propiedades protectoras. Su modo de acción es completamente desconocido .

En el CUADRO II se ve una lista de los sinergistas comúnmente usados.

En la TABLA V se indica el efecto de los fosfolípidos como sinergistas para la EQ en aceite de Menhaden purificado a 50 °C (41) .

Para prevenir la oxidación en harina de pescado se realizaron ensayos con BHT (42) , con BHT y EQ (43) (44) y con EQ (45) (46) (47) ; encontrándose en todos los casos que esos antioxidantes eran satisfactorios para prevenir el calentamiento y la oxidación .

La principal objeción que se puede hacer a estos trabajos es que cuando en ellos se estudiaba la eficiencia de los antioxidantes , se usaban volúmenes de muestra relativamente pequeños , lo que permitía efectuar un correcto mezclado (sólido-sólido) de la harina con los antioxidantes ; o se usaban técnicas especiales por vía húmeda , lo que aseguraba una distribución homogénea del antioxidante en la harina . Lo que cuando se trabaja en condiciones industriales es casi imposible de lograr; por lo cual no creemos se pueda hablar de una correlación real entre la eficiencia de estos antioxidantes encontrada en el laboratorio , y lo que realmente pasaría en condiciones industriales de trabajo.

TABLA IV .

Pez	Contenido en tocoferol <i>μ</i> gm/gm de aceite
Músculo	
Sardina	40
Hipogloso	70
Atún	160
Arenque	140
Salmón	220
Ballena	200
Higado	
Róbalo	90
Bacalao real	90
Bacalao	115
Merluza	200
Lenguado	540
Gatuso	1100

CUADRO II .

Antioxidantes	Sinergistas
Hidroxianisol Butilado	Acido Ascórbico
Hidroxitolueno Butilado	Palmitato Ascórbico
Galeato de Propilo	Acido Cítrico
Acido Nordihidroguarético	Citrato de Isopropilo

TABLA V .

Antioxidante	Sinergista	Per. de Induc. dias
ninguno	ninguno	1
0,05 % EQ	ninguno	7
0,05 % EQ	2 % PG	45
0,05 % EQ	2 % PE	25
0,05 % EQ	2 % PI	7
ninguno	2 % PC	1
ninguno	2 % PE	1
ninguno	2 % PI	1

PC = Fosfatidilcolina

PE = Fosfatidiletanolamina

PI = Fosfatidilinositol

I.7.3.- Curado de la harina .

Se puede prevenir el riesgo de calentamiento en el transporte curando (oxidando) la harina en forma controlada , antes de almacenarla.

Existen diversos métodos que se pueden agrupar en general en:

- 1) Curado con aire lento.
- 2) Curado con aire rápido.
- 3) Curado con N_2 & CO_2 .

I.7.3.1.- Curado con aire lento.

Consiste simplemente en dejar la harina en pilas al aire , por períodos superiores a 20 días , pasado el cual se considera que no hay peligro de calentamiento en los embarques (48).

I.7.3.2.- Curado con aire rápido.

Llamado también "curado forzado " , consiste en almacenar la harina removiendo cada tanto , a fin de renovar la superficie expuesta al aire. Se aprovecha además el calor de reacción para elevar la temperatura y aumentar la velocidad de curado (49) (50).

Existen algunas variaciones como agregar aire caliente (51) , que disminuyen el tiempo de curado , aunque el costo es mayor.

I.7.3.3.- Curado con N_2 y CO_2 .

Diversos investigadores (50) (51) (52) efectuaron ensayos de curado rápido (a temperaturas del orden de 70-80 °C) con mezclas de O_2 , N_2 y CO_2 ; y con N_2 y CO_2 solos , y encontraron que la velocidad de curado era menor , pero se obtenían productos de mejor calidad (harinas más claras) .

El curado elimina el problema del calentamiento en el transporte, pero lo hace a costa de la calidad de la harina ; pues no trata de evitar la oxidación , sino que la provoca totalmente y por anticipado en el tratamiento.

I.7.4.- Métodos especiales de almacenamiento .

Se ha intentado prevenir la oxidación en el almacenamiento evitando el contacto de la harina con el O_2 ; para ello la solución que tiene más aceptación hasta el momento es el uso de envases impermeables o semipermeables al O_2 , siendo de uso común las bolsas de plástico , polietileno , etc. (51).

Buscando el mismo efecto , se ha ensayado el uso de containers metálicos , sellados herméticamente con gases inertes (53) ; pero se observaron problemas de gradientes térmicos dentro de ellos , gradientes de humedad (lo que genera problemas bacteriológicos) , siendo además el inconveniente más grave su elevado costo .

A partir de 1968 aparece en la industria una marcada tendencia a comercializar la harina a granel , ya sea en pellets o en polvo (54) , con el consiguiente ahorro en gastos de envases , mano de obra y fletes , y aunque el factor es

nómico ha sido el determinante para la gradual imposición en el mercado de esta forma de trabajo , es nuestra opinion que el agregado de una resistencia difusional entre el O_2 del aire y el aceite de la harina por pelleteado , retarda la oxidación de la misma.

Estimamos que esta ha de ser la solución tecnológica del problema ; hemos por ello efectuado estudios sobre la cinética de oxidación de la harina de pescado, a fin de poder predecir la forma en que se pueden controlar las variables del proceso ; extendiéndose el estudio a la determinación de como afecta el grado de compactación en el peleteado al periodo de inducción de la reacción de oxidación.

CAPITULO II

- EFECTO DE UNA RESISTENCIA DIFUSIONAL SOBRE LA VELOCIDAD DE OXIDACION DE HARINA DE PESCADO •

" EFECTO DE UNA RESISTENCIA DIFUSIONAL SOBRE LA VELOCIDAD DE OXIDACION DE HARINA DE PESCADO " .

II.1.- Métodos para medición de la oxidabilidad.

Existe una variedad de métodos para determinar el grado de oxidación .
En general se pueden clasificar en tres grandes grupos .

- 1) Métodos químicos .
- 2) Métodos físicos .
- 3) Métodos organolépticos.

II.1.1.- Métodos químicos .

Dentro de los métodos químicos uno de los más usados es el del " valor de peróxido " propuesto por Lea (55) , en el cual el I_2 liberado por los hidroperóxidos grasos formados durante la oxidación , es medido por titulación ; dando una idea de la cantidad de hidroperóxidos presentes. Ha sufrido algunas modificaciones posteriores (56) (57) (58) , manteniéndose lo esencial del proceso original.

Otro ensayo químico importante es la determinación del " índice de Iodo " , sus valores proporcionan una medida del número de dobles enlaces que conserva la molécula luego de su oxidación parcial . Sus datos se deben correlacionar con los del " índice de peróxidos " (mientras este sube , el de iodo baja en la misma proporción) . Los métodos más usados son los propuestos por Hannus (59) y por Wijs (60) , que difieren solamente en el agente halogenante usado .

Son de importancia también los procedimientos basados en la determinación de la cantidad de cetonas formadas en la oxidación , como en el método de Taufel y Thaler (61) , que emplea la acción del aldehído salicílico sobre las cetonas , en medio sulfúrico , formando productos de condensación coloreados .

Existen métodos más generales que determinan directamente la cantidad de compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos) que se forman en la autooxidación de grasas , y que están en relación directa con la cantidad de hidroperóxidos formados , por lo menos en las primeras etapas de oxidación. Se basan en la reacción del carbonilo con hidrazinas , como el " Standart German Test " (62) , que si bien es muy exacto , es interferido en cierto grado por los peróxidos y anhídridos .

Otro método útil para determinar la deterioración oxidativa es el del " ácido tiobarbitúrico " (63) , que se fundamenta en la reacción del ácido tiobarbitúrico con el aldehído malónico formado en la oxidación de ácidos grasos con más de un doble enlace; calculándose la cantidad de ácido tiobarbitúrico

túrico remanente por medición de la densidad óptica de la solución y comparándola con valores standart.

En general se encuentra que el valor de ácido tiobarbitúrico varía en forma paralela a el valor de peróxido durante el curso de la oxidación de la grasa.

II.1.2.- Métodos físicos .

Existen numerosos métodos físicos , dentro de los cuales los más utilizados son los llamados acelerados , en los cuales se induce una rápida oxidación , elevando la temperatura de la muestra , o elevando la concentración de O_2 en contacto con la misma , o aplicando simultaneamente ambos factores ; determinandose el estado de oxidación por técnicas manométricas o gravimétricas .Estos métodos se hacen acelerados a los efectos de disponer de ensayos de laboratorio relativamente cortos.

Los procedimientos clásicos utilizados para el estudio de la oxidabilidad de harina de pescado son de este tipo , con la particularidad de que las condiciones de temperatura se obtienen por el uso de calorímetros adiabáticos (50) (64) . No obstante los resultados muestran una gran disparidad y no son fáciles de comparar entre si ; se estima que ello se debe básicamente a que las condiciones de adiabaticidad no son en general fáciles de mantener , sobre todo en ensayos de larga duración .

El método adiabático no se presta tampoco para obtener información comparativa de tiempos de inducción , y menos aún de aspectos cinéticos ;prefiriendose en cambio definir una velocidad de calentamiento (° C / tiempo) que al no ser constante en el tiempo , introduce tambien dificultades en la comparación.

Un método distinto es el de " la bomba " (65) en el cual se sigue el consumo de oxígeno por técnicas manométricas ; pero se diferencia de los anteriores en que es isotérmico , por lo cual se relaciona más con el planteo básico del estudio de las reacciones , habiendo sido utilizado con éxito para el estudio de la oxidabilidad de otros alimentos (66) (67) (73) .

Otro método más primitivo es la técnica de seguir la velocidad de oxidación de aceite por pesada de pequeñas muestras a intervalos de almacenamiento (68) (69) (70) (71) .Este procedimiento se hace acelerado segun la modificación propuesta por Olcott y Einset (72), manteniendo las muestras a pesar en hornos a temperaturas constantes mayores que la ambiente (30-80 ° C).

II.1.3.- Métodos organolépticos .

Dentro de los métodos organolépticos estan desde los que consisten simplemente en tomar el olor y / o el sabor de los alimentos grasos día a día , hasta que se advierten signos de deterioración oxidativa ; hasta métodos acelerados donde se mantienen las muestras a temperaturas mayores que la ambiente , tomándole periódicamente el olor (74) (75).

Estos ensayos son útiles solamente como control de calidad de los alimentos y

no se pueden usar para ningún tipo de estudios cinéticos .

II.2.- Forma en que se presentan los resultados en la literatura .

Por el uso de cualquiera de los métodos químicos o físicos , se obtienen expresiones gráficas de los resultados como los expresados en la FIGURA III , que son características para sistemas de reacción en cadena por radicales libres , diferenciándose una etapa correspondiente al período de inducción (formación de radicales libres) y una etapa de franca oxidación .

II.3.- El método de la bomba .

Una forma factible de medir el grado de oxidabilidad de las harinas de pescado es mediante la determinación del período de inducción aparente ; dado que la reacción de oxidación es del tipo de las " en cadena " con radicales libres intermedios (76) (77) (78) (79).

En la búsqueda de valores del período de inducción confiables y de un instrumento apto para seguir la " cinética de oxidación " , hemos desarrollado un arreglo experimental adecuado para nuestro estudio , mediante una adaptación del método de la bomba (68) ; considerando que la aplicación del mismo puede ser extendida a estudios de rutina en fábricas de harina de pescado nacionales.

II.4.- Aplicación del método de la bomba al estudio de oxidación de harina de pescado.

Básicamente se utilizó una variación del método A.S.T.M. D525-55 (68) , de la bomba , empleado en la caracterización de la oxidabilidad de hidrocarburos líquidos.

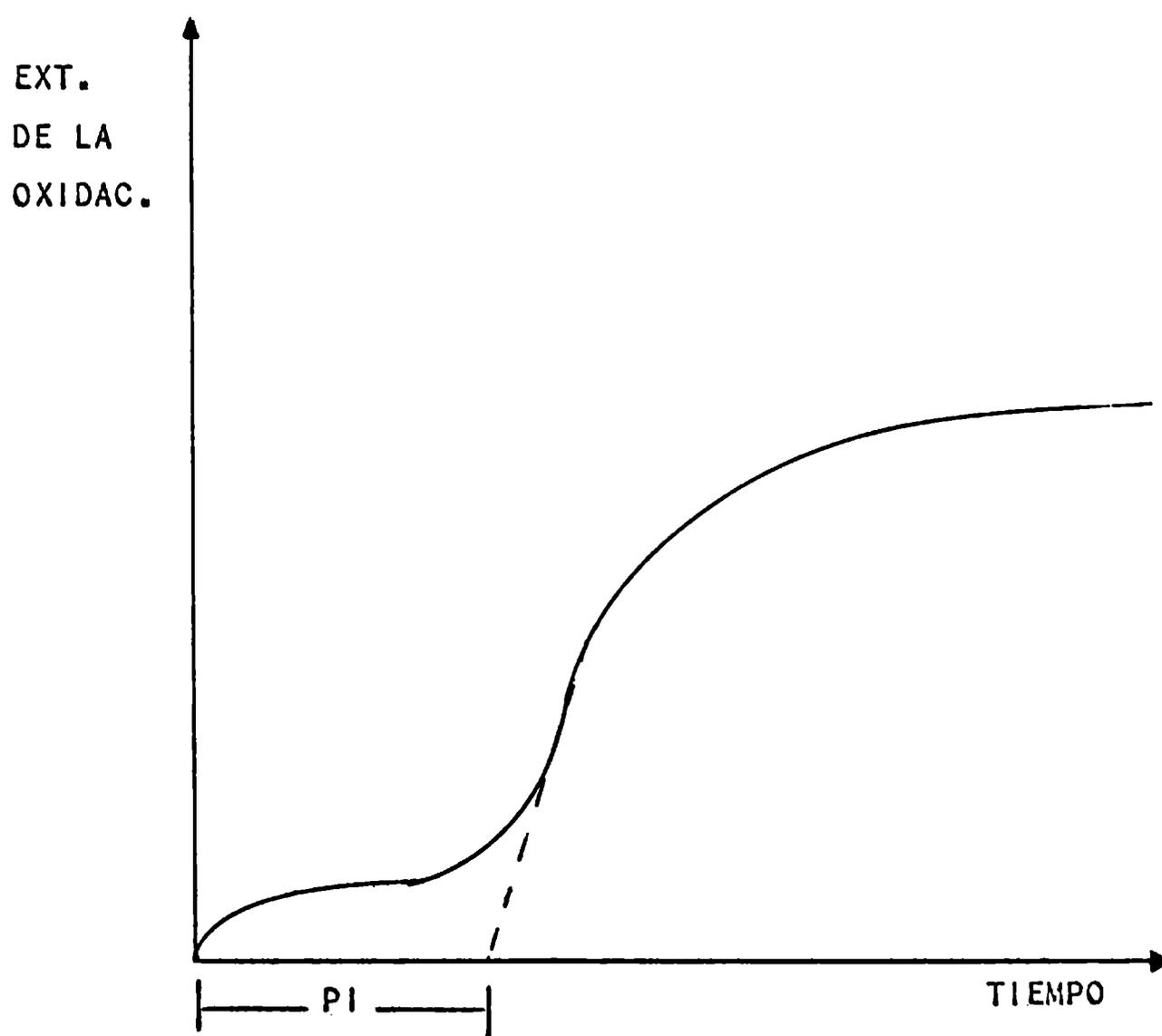
La bomba utilizada es del tipo PARR , colocándose en su interior un recipiente de vidrio donde se depositaba la muestra a estudiar , tal como sugiere Gearhart y col . (65) a fin de prevenir el posible efecto catalítico del metal en la reacción .

Las principales modificaciones radican en las condiciones de operación y en el arreglo de medida utilizado en el equipo de laboratorio.

El método de la bomba consiste esencialmente en seguir la variación del contenido de O_2 a través de la variación de presión. Se trata de un sistema tipo tanque de continuo isotérmico .

La principal característica del método es la isotermia , pues si esta no se cumple , la variación de presión puede deberse a cambios térmicos en lugar de al consumo de O_2 . En este sentido es por lo tanto necesario que durante el transitorio de temperatura , al iniciarse la experiencia , la variación observable corresponda únicamente al cambio físico debido al calentamiento.

A su vez es posible dada las condiciones de operación , que totalmente o en parte , la humedad de la harina de pescado pase al estado vapor , modificando la

FIGURA III .

indicación de presión ; esto , que puede corregirse mediante ensayos en blanco con harina totalmente oxidada de la misma humedad de la muestra , es también deseable que ocurra durante el transitorio de temperatura.

Con estas especificaciones , y después de efectuar experiencias a 40 , 50 , 60, 70 , 80 , 90 , 100 , 110 y 120 ° C , con presiones de O_2 de 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 y 8 Kg/cm² a cada una de esas temperaturas ; se encontró que las condiciones más adecuadas para la harina de pescado ensayada eran de 100 ° C y una presión inicial de O_2 de 4 Kg/cm² .

Es necesario señalar que para el caso de harinas más reactivas podría trabajarse a temperaturas menores . Un factor adicional por el cual se decidió mantener 100 °C como temperatura de trabajo , es que en caso de ser utilizado en la industria el método , la misma es fácil de mantener.

.5.- Descripción del equipo experimental .

La bomba tipo PARR se conectó a un transductor presión/mV Philips . Se agregó una termocupla Fe-Constantan de punta fina , que permitía tomar la temperatura del gas dentro de la bomba , o bien ser dispuesta a fin de tomar mediciones en la superficie o en el interior de la harina ; no registrándose en tal sentido variaciones apreciables en los ensayos.

Se tomaron las señales del transductor y de la termocupla con un registrador potenciométrico de dos canales Philips P 118010 .

Para el control de temperatura se utilizaron dos termostatos Haake E 52.

En la FIGURA IV se muestra un diagrama del equipo utilizado.

.6.- Procedimiento experimental .

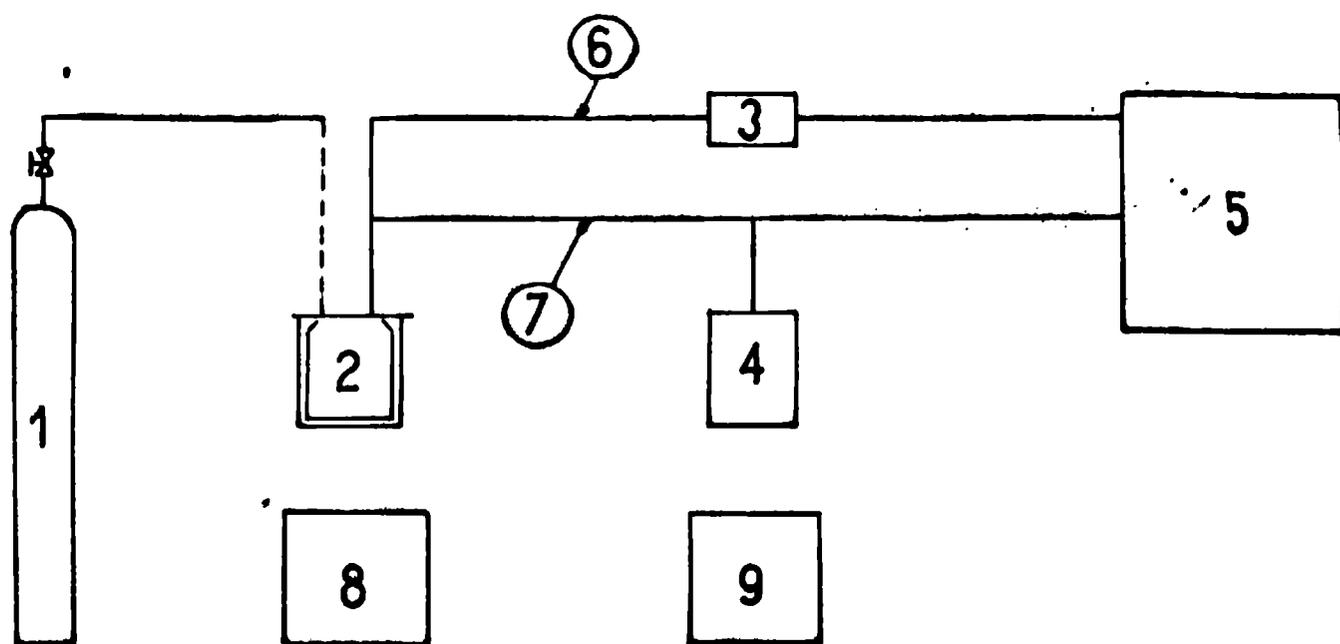
La metodología utilizada y desarrollada en todos los casos es la siguiente :

- 1) Se pasan 15 gr. de la harina a ensayar .
- 2) Se los colocan en el recipiente de vidrio de la bomba y se lo introduce en la misma .
- 3) Con la bomba cerrada se termostatiza a 25 °C.
- 4) Se purga el equipo haciendo circular una leve corriente de O_2 durante 5 minutos.
- 5) Se cierra la purga y se carga el O_2 hasta la presión elegida , luego se deja termostatizar (aproximadamente 4 minutos) .
- 6) Se pasa la bomba a un baño de aceite a la temperatura del ensayo , que se mantiene constante .
- 7) En todos los pasos se toma el registro de presión y temperatura .

.7.- Análisis de los resultados .

Los gráficos obtenidos en el registrador son tratados a fin de obtener una representación del número de moles de O_2 consumidos vs tiempo.

Dado que en el registro obtenemos :

FIGURA IV .ESQUEMA DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

- 1 tubo de oxígeno
- 2 bomba de oxígeno
- 3 transductor presión/mV
- 4 junta fría de referencia para la termocupla
- 5 registrador potenciométrico de 2 canales
- 6 conducto de presión conectado a la bomba
- 7 termocupla de Fe-constantan
- 8 termostato de carga
- 9 termostato de reacción

Lectura 1 = func. (P)

Lectura 2 = func. (T)

Se efectuó una calibración de la escala de P y de la de T, siendo la funcionalidad hallada la siguiente :

para presiones $P = - 0,032323 \text{ Lect } 1 + 6,09611$

para temperaturas $T = 19,027 \text{ Lect } 2 + 274,53$

Para expresarlo como número de moles de O_2 tenemos que:

$$N = (P / T) N_0 T_0 / P_0 \quad (I)$$

El volumen de gas en el equipo se determinó experimentalmente con Hg en la zona de cañerías y transductor y se calculó para la bomba (cilíndrica); presentando un valor de 320 cm^3 . Con este valor es inmediato el cálculo de N_0 . Podemos para simplificar calcular el valor de la constante en la Ecuación (I)

$$N_0 T_0 / P_0 = 3,90 \text{ mol } ^\circ\text{K} / \text{atmosfera} .$$

Por lo tanto la expresión usada directamente fue :

$$N = 3,90 (P / T) \quad (II)$$

Para el procesamiento de datos se utilizó una calculadora Olivetti Programa 101. En la FIGURA V se muestra una representación típica de los resultados experimentales obtenidos .

El período de inducción aparente se obtiene gráficamente por extensión de la pendiente inicial en la etapa de franca oxidación como se muestra en la FIGURA VI. Se observa que la representación obtenida es del tipo de las que aparecen en la literatura referente al estudio cinético de oxidación de lípidos (80) (81). Fueron efectuadas correcciones en base a ensayos en blanco con harina totalmente oxidada, para evitar la influencia de la humedad y gases absorbidos; y con arena calcinada y con el recipiente vacío; a fin de estudiar las perturbaciones posibles por calentamiento en el transitorio .

La fórmula de corrección que aparece teniendo en cuenta los ensayos en blanco es :

$$N_{ox}(t) = N_{ox,b}^0 + \left[N_{ox,b}^e(t) - N_{ox}^e(t) \right] \quad (III)$$

La interpretación de esta ecuación y su deducción es inmediata considerando la FIGURA VII .

En ese caso, los moles consumidos son:

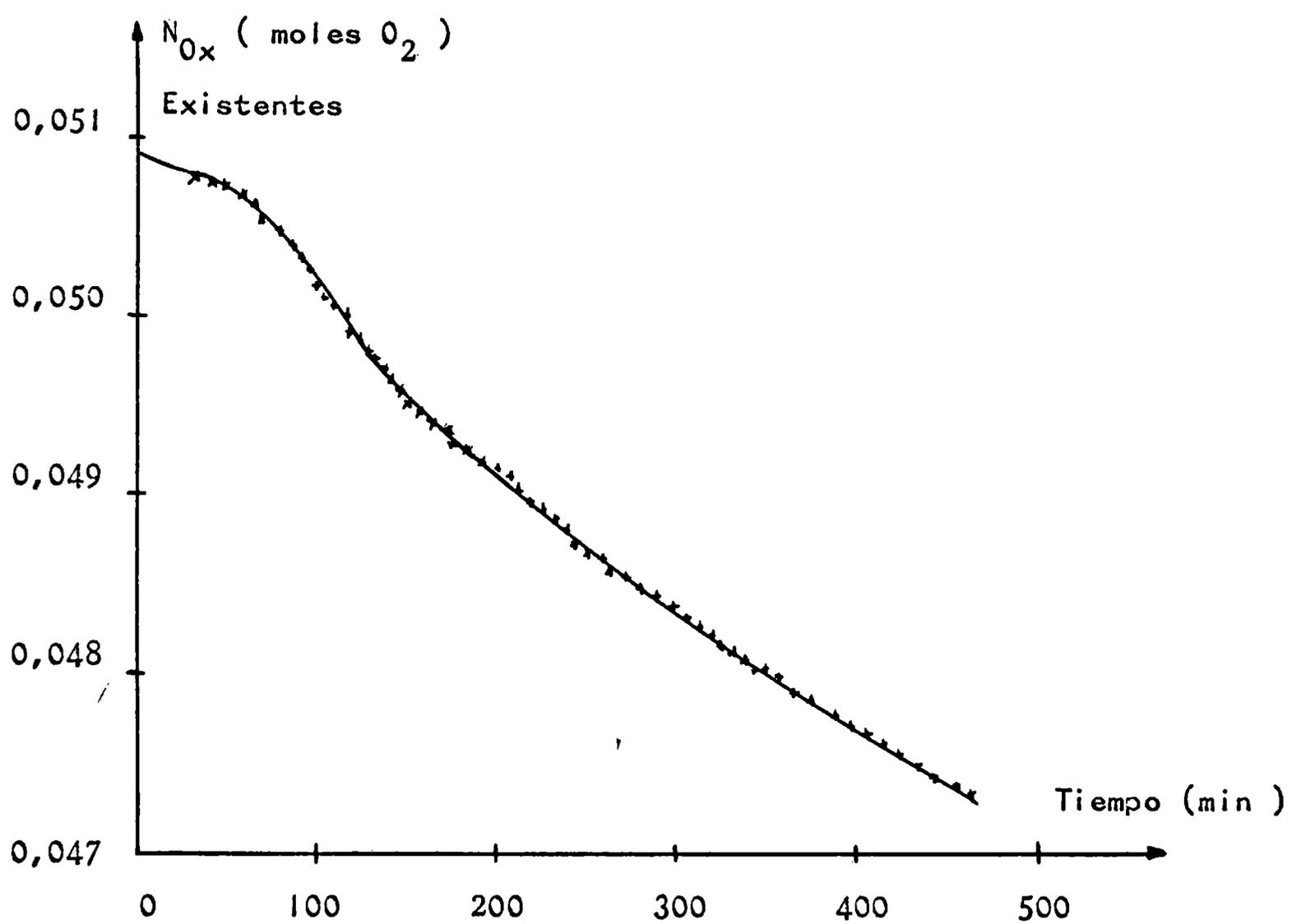
FIGURA V .

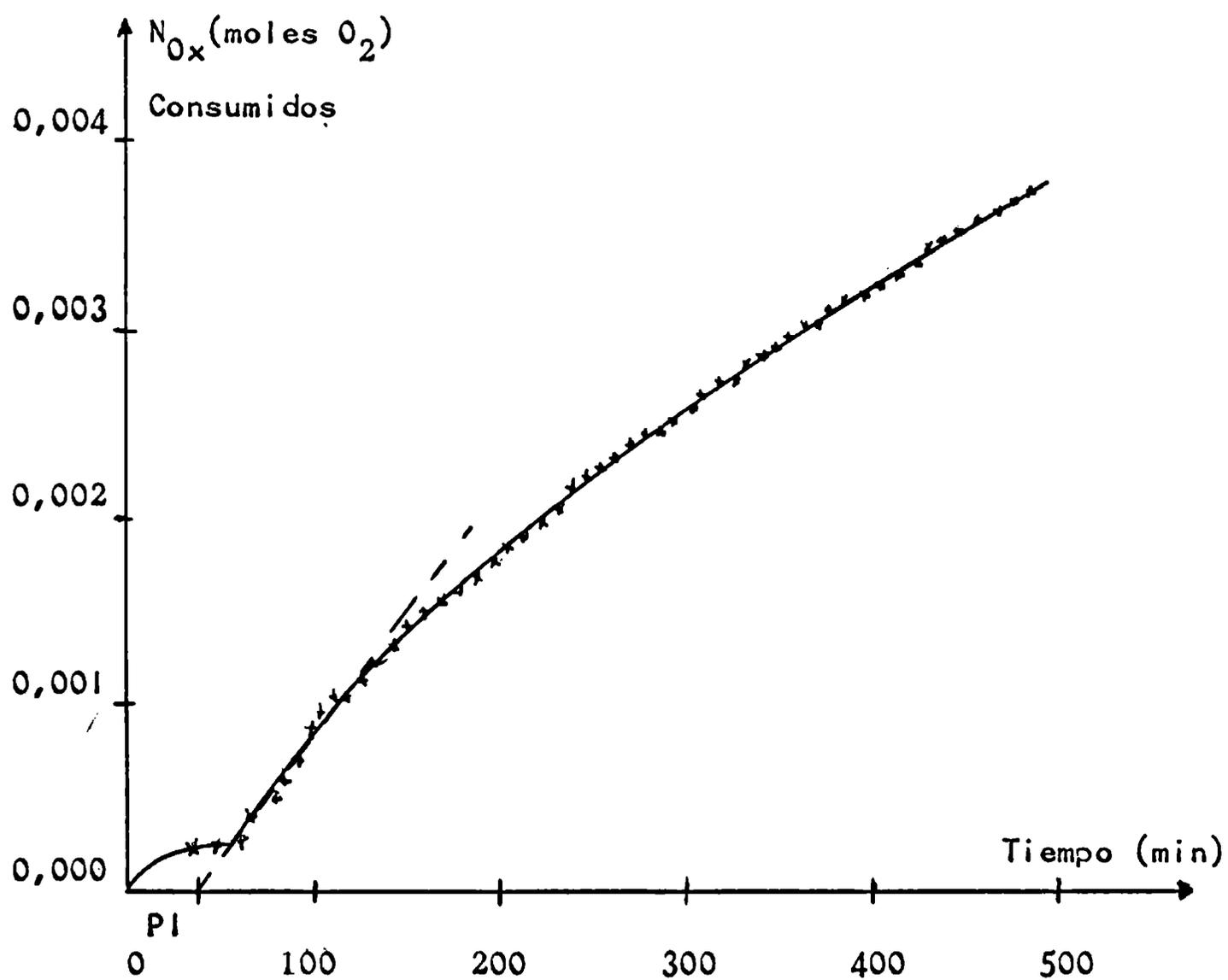
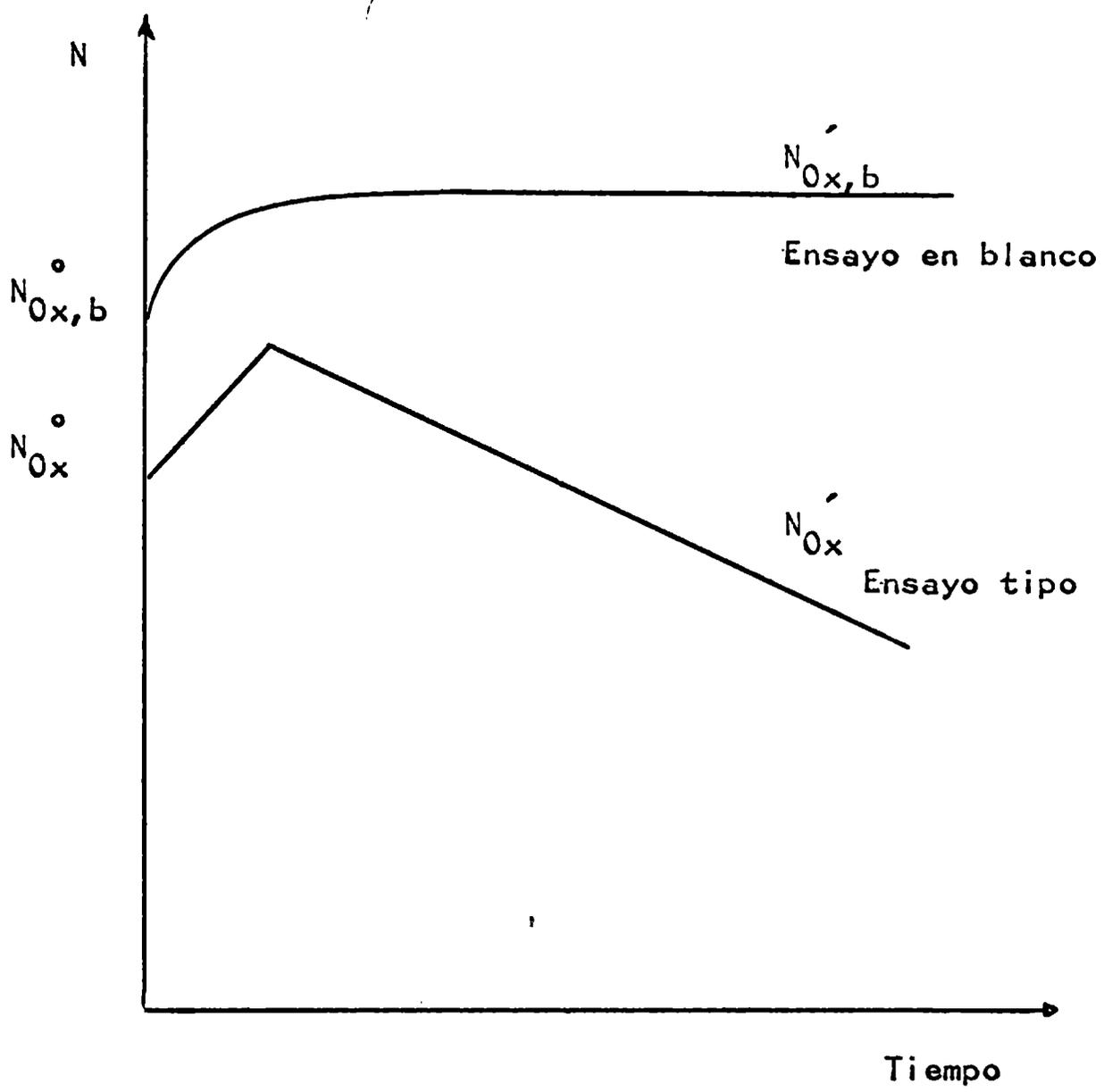
FIGURA VI .

FIGURA VII .

$$N^{\circ} = \left[N_{ox,b}^{\circ}(t) - (N_{ox,b}^{\circ} - N_{ox}^{\circ}) \right] - N_{ox}^{\circ}(t) \quad (IV)$$

Los moles existentes son :

$$N_{ox}(t) = N_{ox}^{\circ} - N^{\circ} \quad (V)$$

Reemplazando N° por su expresión (IV) :

$$N_{ox}(t) = N_{ox}^{\circ} - N_{ox,b}^{\circ}(t) + (N_{ox,b}^{\circ} - N_{ox}^{\circ}) - N_{ox}^{\circ}(t) \quad (VI)$$

simplificando términos queda:

$$N_{ox}(t) = N_{ox,b}^{\circ} - \left[N_{ox,b}^{\circ}(t) + N_{ox}^{\circ}(t) \right] \quad (VII)$$

En general se puede usar la expresión (III) ; donde el signo \pm aparece dado que en algunos casos $N_{ox,b}^{\circ}$ puede ser menor a N_{ox}° , siendo entonces el signo contrario al que aparece con el ejemplo de la FIGURA VII .

Una curva experimental típica que aparece con este tratamiento está graficada en la FIGURA VIII .

El período de inducción se mide por extensión de la pendiente de la parte inicial de la curva hasta cortar a la horizontal .

II.8.- Aplicación al estudio de la oxidabilidad de harinas compactadas .

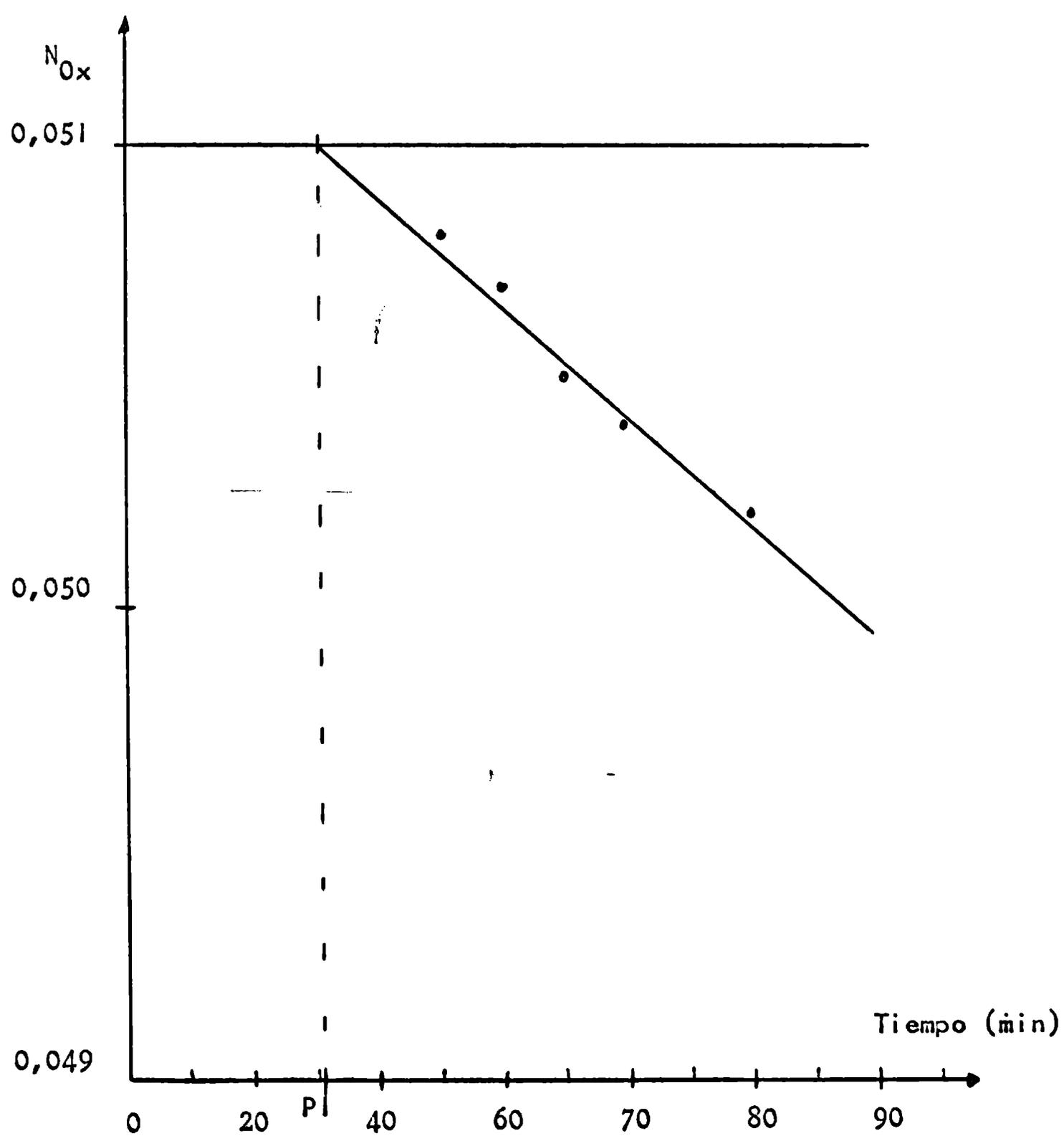
Dreasti y Rowan (38) encontraron , realizando experiencias en calorímetros adiabáticos , que la harina molida presentaba una mayor velocidad de calentamiento que la harina sin moler .

Quast y Karel (119) ; Waisbluth y col (81) efectuaron análisis teóricos de la posible influencia de la difusión durante la oxidación de la harina de pescado, reforzando con resultados experimentales la suposición de que la difusión podría jugar un cierto rol en el proceso .

De dichos trabajos , no obstante , no queda en claro si la influencia del factor físico es también efectiva en el período de inducción aparente , o si solo se presenta en la etapa de franca oxidación . En este sentido los resultados experimentales mencionados se refieren a la etapa de franca oxidación.

Un retardo en el período de inducción aparente logrado por razones físicas , sería de suma utilidad industrial , ya que podría emplearse para prevenir el calentamiento y para aumentar el tiempo de guarda de la harina , con el mismo fin que se están utilizando los antioxidantes en la actualidad.

Con el fin de verificar esta suposición se efectuaron diversas experiencias con

FIGURA VIII .

muestras de harina , en las que se inducía una resistencia difusional por compactación , que arrojaron un resultado novedoso.

II.9.- Materia prima : obtención y tratamiento.

Como materia a ensayar se utilizó harina de recortes de fileteado de merluza y harina de anchoita ; recién elaboradas y libres de antioxidantes , producidas por las fábricas marplatenses PROTEMAR S.A y ARGEMBEL S.A. respectivamente .

Las experiencias se realizaron con muestras de 15 gr. de harina que había sido conservada desde su elaboración en recipientes plásticos cerrados , parafinados exteriormente y mantenidos en heladera a -5°C .

El tiempo máximo de trabajo para cada partida de muestra fue de 45 días aproximadamente .

En el caso de experiencias con pastillas , la harina era compactada en un molde cilíndrico de acero inoxidable con un pistón del mismo material , en una prensa hidráulica ; el diámetro del molde es de 2,5 cm. , existiendo un pulido espejo tanto en el molde como en el pistón , por lo que el encastre y deslizamiento es adecuado al fin perseguido.

El procedimiento para la obtención de cada pastilla de harina compactada fué el siguiente :

- 1) Se pesa la harina y se introduce en el molde .
- 2) Se compacta hasta llegar al valor deseado de presión (Kg./cm^2).
- 3) Se deja un minuto a la presión deseada , normalmente se producen variaciones en el valor de la presión , por lo que al cabo de ese minuto se ajustaba dicho valor.
- 4) Se mantenía el prensado en el molde por otros cuatro minutos ; en ningún caso se observaron variaciones en el valor de presión.

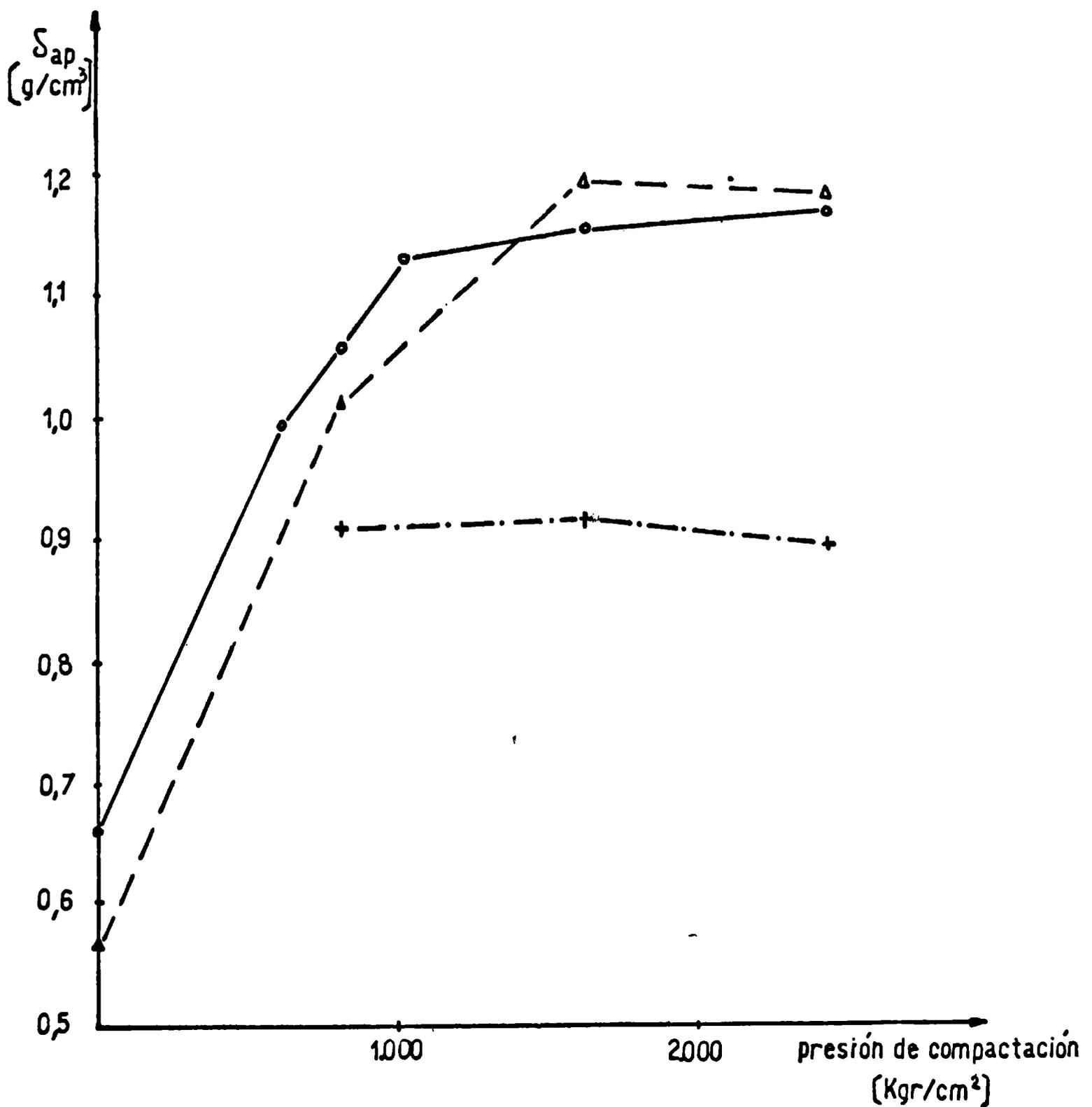
La variación de la densidad aparente de las pastillas con las diferentes compactaciones para ambos tipos de harina , puede observarse en la FIGURA IX . A fin de evaluar la posible incidencia del calentamiento mecánico, producido en la compactación , sobre la velocidad de oxidación de la harina , se insertó una termocupla Fe-Constantan dentro del molde , a través de una perforación en la base del mismo , de tal manera que su punta quedaba aproximadamente en el centro de la pastilla que se formaba , registrándose la señal en un registrador potenciométrico de dos canales Philips P 118010 .

II.10.- Resultados experimentales .

Los resultados experimentales se indican en la TABLA VI , representándose gráficamente estos valores en la FIGURA X .

Valores experimentales indicativos del orden de calentamiento sufrido por la

FIGURA IX .



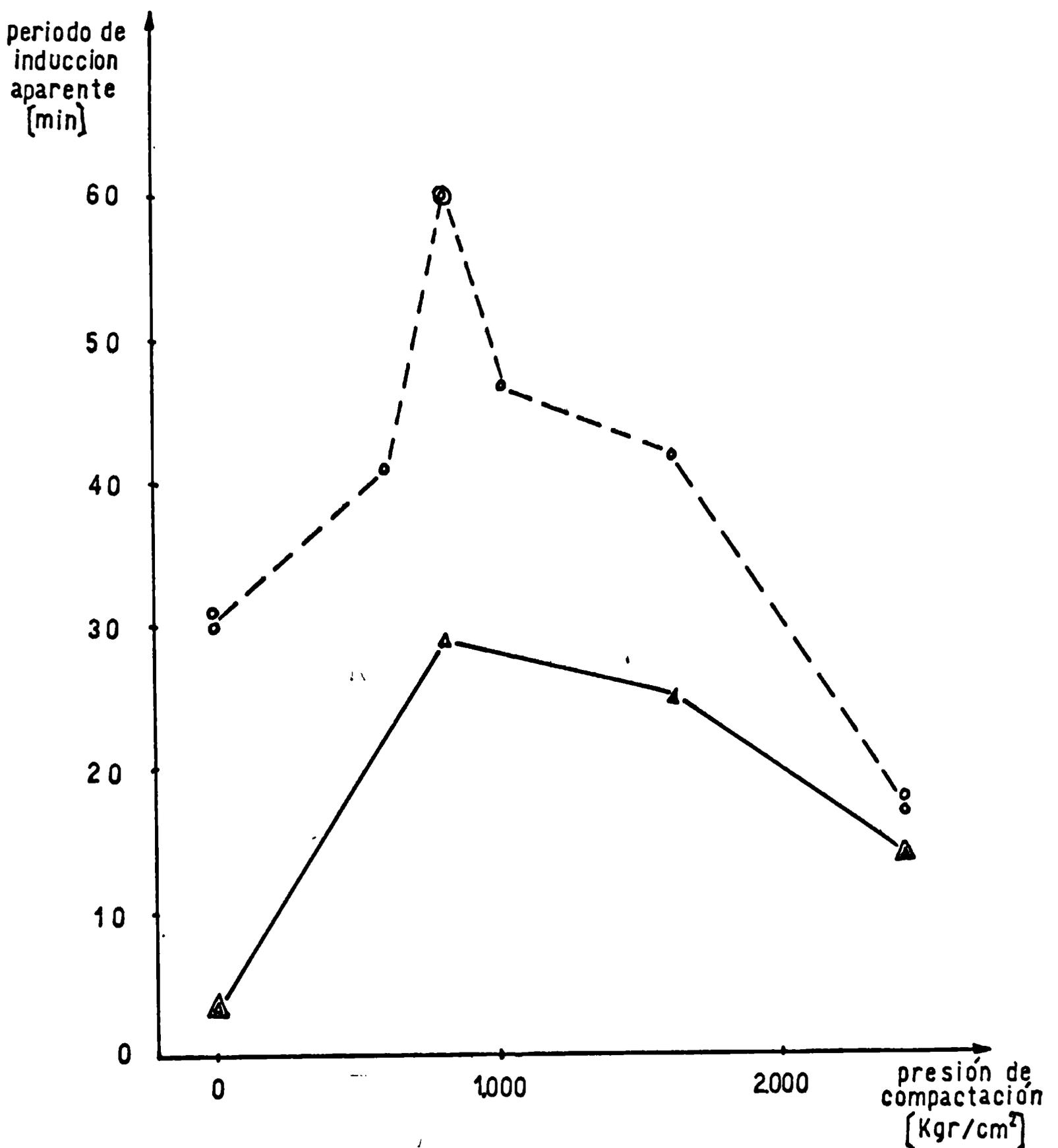
- Harina de residuos antes de la experiencia
- ▲ Harina de anchoíta antes de la experiencia
- + Harina de anchoíta después de la experiencia

TABLA VI .

Ensayo	Harina	Pres. Comp. (Kg/cm ²)	P. Induc. (min)
1	Rec. merl.	s/c	30
2	"	s/c	31
3	"	s/c	30
4	"	612,24	41
5	"	612,24	43
6	"	612,24	4 3
7	"	816,33	60
8	"	816,33	60
9	"	816,33	6 0
10	"	1020,40	47
11	"	1020,40	48
12	"	1020,40	49
13	"	1632,66	36
14	"	1632,66	35
15	"	1632,66	36
16	"	2448,99	17
17	"	2448,99	18
18	"	2448,99	18
19	Anchoita	s/c	3,5
20	"	s/c	3,5
21	"	s/c	4,0
22	"	612,24	22
23	"	612,24	21
24	"	612,24	22
25	"	816,33	29
26	"	816,33	28
27	"	816,33	29
28	"	1020,40	27
29	"	1020,40	27
30	"	1020,40	26
31	"	1632,66	25
32	"	1632,66	23
33	"	1632,66	23
34	"	2448,99	14
35	"	2448,99	14
36	"	2448,99	13

FIGURA X .

VARIACION DEL PERIODO DE INDUCCION APARENTE
CON LA PRESION DE COMPACTACION



- Harina de residuos de fileteado de merluza
- ▲ Harina de anchoita

harina durante la compactación se muestran en la TABLA VII .

II.11.- Discusión de los resultados.

Los detalles salientes de estas experiencias son los siguientes :

1) Se presenta un máximo del período de inducción que se repite para ambas harinas aproximadamente a una compactación de 816 Kg/cm^2 .

2) La harina de anchoita presenta valores menores del período de inducción en comparación con harina de recortes de merluza en condiciones similares .

3) Se observa que los valores del período de inducción tienden a ser los mismos a medida que aumenta la compactación . A presiones de compactación elevadas tiende rápidamente a cero .

4) El período de inducción de las harinas de recortes de merluza se lleva con el óptimo de compactación al doble ; mientras que para la harina de anchoita se aumenta ocho veces .

Un punto que parece contradictorio en las experiencias realizadas es la aparición de un máximo en el período de inducción , dado que intuitivamente se podría pensar que a mayor compactación menor área específica , y por lo tanto mayor período de inducción .

La aparición del máximo a nuestro juicio puede explicarse considerando los valores de la TABLA VII . Se observa claramente un importante aumento de temperatura provocado por el calentamiento mecánico ; que estaría directamente relacionado con una aceleración en la formación de radicales libres durante la compactación, y por ende , con una disminución del período de inducción . Es decir que se presentan dos efectos contrapuestos , por un lado el de disminución de área específica, y por otro el de aumento de la temperatura; que se hacen alternativamente predominantes a medida que aumenta la presión de compactación.

La importancia del efecto térmico sobre la formación de radicales libres en la compactación fue corroborada por una serie de análisis químicos usando el método del T.B.A. (124).

II.12.- Posibilidad de uso de los resultados para el estudio cinético .

La forma experimental en la cual se opera durante los ensayos mencionados , permite un estudio de la cinética aparente de oxidación ; cosa que no es posible o resulta muy dificultosa en los otros métodos .

La cinética aparente de oxidación se refiere siempre al período de franca oxidación una vez terminado el período de inducción , y la formulación no incluye a este (79) Existe por otra parte bastante disparidad en las expresiones publicadas , aún tratándose de oxidación de lípidos puros (79).

Una de las formas de la expresión de velocidad más aceptada es la siguiente :

TABLA VII *

Compactación Kg/cm ²	Harina anchoita temperatura °C	Harina merluza temperatura °C
s/c	27,5	28
866,33	32,5	33
1632,65	40	39,5
2448,99	44	43

$$\frac{d(O_2)}{dt} = k (RH)^n (ROOH)^m \frac{P_0}{n + P_0}$$

Bolland (75), Baternan (76) y Maloney y col. (77) ; en muchos casos el valor de n se aproxima a cero , por lo que es normal que se acepte que el orden de reacción respecto al oxígeno sea cero .

De las otras dos concentraciones existen casos en que se reporta solamente una (ya sea RH o $ROOH$) , y en algunos casos el exponente no ha sido unitario.

En esta situación resulta complejo estimar una única forma de expresión para una mezcla de ácidos grasos poliinsaturados , como los presentes en aceite de pescado.

El panorama se complica aún más si tenemos en cuenta que ha sido reportado que el oxígeno consumido por oxidación es más de 10 veces mayor a el que corresponde a la estequiometría de la concentración de ácidos grasos insaturados (81) (82).

En esta situación resulta más conveniente hablar de una expresión cinética aparente general , ya que en la práctica , en la oxidación de harina de pescado , no será posible separar el efecto correspondiente a los lípidos insaturados , del resto de los procesos de oxidación que puedan ocurrir.

Por otra parte es menester tener en cuenta que la medición de RH en forma adecuada (cromatográfica) no siempre será fácil , y la determinación de $ROOH$ esta sujeta a errores , que pueden incidir negativamente sobre todo el desarrollo del trabajo .

Desde el punto de vista de la aplicación industrial de los resultados es conveniente:

- 1) Tener conocimiento de la forma de la expresión aparente general.
- 2) Tener conocimiento de como los distintos valores afectan la expresión general.

Es decir es menester tener en cuenta que no interesará tanto los valores absolutos de los coeficientes cinéticos , ya que los mismos pueden variar de harina en harina y aún para una misma especie , según el tipo de procesamiento ; sino la forma en que dichos parámetros pueden variarse operativamente.

En este sentido los resultados obtenidos mediante el método de la bomba pueden utilizarse para obtener dicha forma de variación , al menos en el rango en que las experiencias se efectuen .

CAPITULO III

“ ESTUDIO DE LA CINETICA DE OXIDACION DE HARINA DE PESCADO ”

* ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OXIDACION DE HARINA DE PESCADO *

III.1.- Cinética de oxidación de harina de pescado .

Es criterio aceptado hasta el presente que la deterioración oxidativa de la harina de pescado se debe fundamentalmente a la oxidación de los lípidos insaturados que forman el aceite embebido en la misma.

Diversos autores (75) (76) (77) (78) , han estudiado la reacción de oxidación de lípidos insaturados puros , de características de insaturación similares a las presentes en el aceite de pescado ; desarrollándose para este tipo de compuestos mecanismos de reacción , y expresiones cinéticas que se aplican por extensión a sistemas complejos como el de la harina de pescado (20) (38) (48) (81) (83).

III.2.- Mecanismo de reacción en la oxidación de lípidos insaturados puros .

Se ha estudiado y demostrado que la reacción de oxidación de lípidos sigue un mecanismo del tipo de los denominados " en cadena " , por radicales libres (85).

Las suposiciones iniciales para el desarrollo de este modelo son :

1) La primer reacción la de formación de radicales libres , catalizada por la luz o bien por trazas metálicas.

La molécula de oxígeno posee dos electrones no apareados de acuerdo a su momento magnético (86) , resultado que está de acuerdo con la previsión teórica , pues de acuerdo al método C.L.O.A. (87)

$$[O_2] = [KK (s_{2s})^2 (s_{2s}^*)^2 (P_{i_{2p}})^4 (s_{2p})^2 (P_{i_{2p}}^*)^2]$$

De acuerdo a Hund (87) uno de los dos últimos electrones entra en la orbital $P_{i_{2py}}^*$ y el otro en el $P_{i_{2pz}}^*$; es decir la molécula de oxígeno es una especie de birradical .

Sin embargo no es un radical suficiente reactivo para atacar a la mayoría de las moléculas orgánicas bajo condiciones ordinarias ; pero se combinan muy fácilmente con los radicales libres (85) .

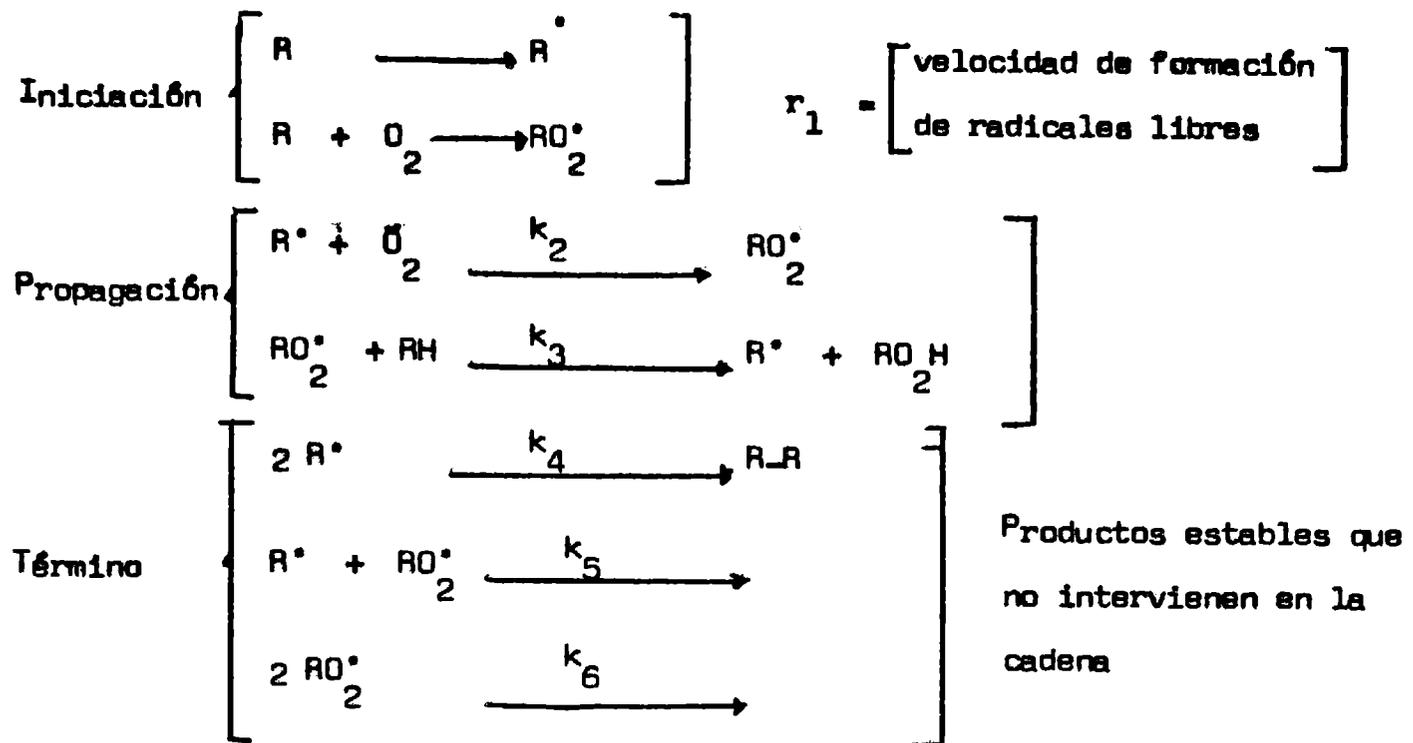
Es por ello que se acepta la existencia de una primera etapa que es la formación de radicales libres antes del comienzo de la oxidación propiamente dicha.

2) Las reacciones de propagación (intermedias) son debidas a la reacción de los radicales , o bien con el oxígeno , o con la molécula orgánica.

Los radicales hidropéroxidos resultantes de la reacción de un radical libre con el oxígeno , son mucho más reactivos que el oxígeno respecto a las moléculas orgánicas , pero respecto a la mayoría de los radicales libres son solo moderadamente reactivos (85) ; por ello es dable esperar como reacción de propagación la formación de hidropéroxidos (que ya se habian producido en alguna extensión en la etapa de formación de radicales) , y a partir de ellos la regeneración de radicales libres .

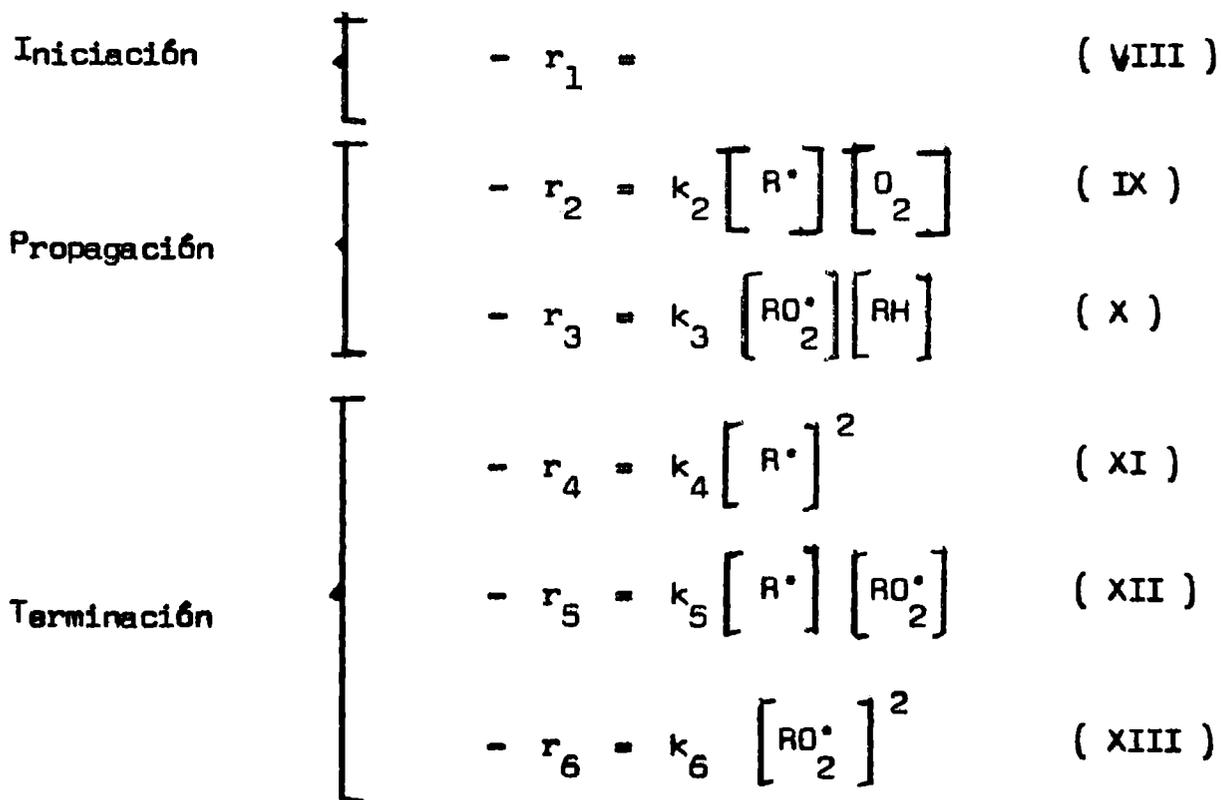
3) Las reacciones de terminación están dadas por reacciones entre portadores de cadena.

En base a esto un esquema típico de estas reacciones es :



III.3.- Cinética de oxidación de lípidos insaturados puros.

Las velocidades de reacción para las reacciones anteriores son las siguientes:



Si la longitud de la cadena es grande, es aceptable que el número de radicales producidos en la etapa de propagación es muy grande respecto a los formados en la etapa de iniciación. De donde :

$$r_2 = r_3 \quad (XIV)$$

de donde sale

$$k_2 [R^\bullet] [O_2] = k_3 [RO_2^\bullet] [RH] \quad (XV)$$

Aplicando el tratamiento de estado cuasi estacionario, la velocidad de formación de radicales es igual a su velocidad de desaparición, es decir:

$$r_1 = k_4 [R^\bullet]^2 + 2 k_5 [R^\bullet] [RO_2^\bullet] + k_6 [RO_2^\bullet]^2 \quad (XVI)$$

El valor de $[RO_2^\bullet]$ puede ser despejado de la ecuación (XV) y sustituido en la (XVI).

$$\text{Es decir de (XV)} \quad [RO_2^\bullet] = \frac{k_2 [R^\bullet] [O_2]}{k_3 [RH]} \quad (XVII)$$

Que combinada con la (XVI) da:

$$r_1 = k_4 [R^\bullet]^2 + 2 k_5 [R^\bullet] \frac{k_2 [R^\bullet] [O_2]}{k_3 [RH]} + k_6 \frac{k_2^2 [R^\bullet]^2 [O_2]^2}{k_3^2 [RH]^2} \quad (XVIII)$$

De (XVIII) podemos despejar finalmente la concentración de radicales libres, siendo esta:

$$[R^\bullet] = \frac{r_1^{0,5} [RH]}{\left[k_4 [RH]^2 + 2 k_2 k_3^{-1} k_5 [O_2] [RH] + k_2^2 k_3^{-2} k_6 [O_2]^2 \right]^{0,5}} \quad (XIX)$$

Dado que la velocidad de reacción se sigue usualmente por variación de la presión de oxígeno, se puede tomar como velocidad de reacción la (IX), y reemplazar en ella el valor de la concentración de radicales libres según la (XIX); así tenemos que:

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{r_1^{0,5} [RH] [O_2]}{\left[k_2^{-2} k_4 [RH]^2 + 2 k_2^{-1} k_3^{-1} k_5 [O_2] [RH] + k_3^{-2} k_6 [O_2]^2 \right]^{0,5}} \quad (XX)$$

Esta ecuación ha recibido la confirmación de una serie de experiencias con reactivos puros (88) (89) (90) (91).

Como se mencionó este mecanismo se acepta también para sistemas complejos como la harina de pescado (48) (81) con algunas modificaciones .

Las modificaciones introducidas son las siguientes :

Caso I) . De acuerdo a lo visto sobre la reactividad de los compuestos, debe ser normalmente $k_2 \gg k_3$ y teniendo en cuenta el cumplimiento de la ecuación (XV) , resulta inmediato que $[RO_2^\bullet] \gg [R^\bullet]$ (XXI)
Sobre todo a altas concentraciones de O_2 .

En esta situación la reacción de terminación es esencialmente la representada por (XIII), es decir

$$r_1 = k_6 [RO_2^\bullet]^2 \quad (XXII)$$

Utilizando nuevamente la (XVII) tenemos

$$r_1 = k_6 \frac{k_2^2 [R^\bullet]^2 [O_2]^2}{k_3^2 [RH]^2} \quad (XXIII)$$

de donde sale

$$[R^\bullet] = \frac{r_1^{0,5} k_3 [RH]}{k_2 k_6^{0,5} [O_2]} \quad (XXIV)$$

Reemplazando nuevamente en la velocidad de reacción (IX) será :

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = - \frac{k_3 r_1^{0,5}}{k_6^{0,5}} [RH] \quad (XXV)$$

La expresión (XXV) da lugar al concepto de que la velocidad de absorción de oxígeno en compuestos insaturados es de orden cero respecto al oxígeno (92) (93); sobre todo teniendo en cuenta que en condiciones normales (autooxidación atmosférica) se cumple la condición (XXI) .

La expresión (XXV) es la más aplicada al estudio de la curva de reacción , en la etapa de franca oxidación , en situaciones como la de oxidación de harina de pescado en bolsas de yute o arpillera .

Caso II) . En el caso de que la concentración de O_2 disminuya notablemente, aunque $k_2 \gg k_3$, puede resultar que $[R^\bullet] \gg [RO_2^\bullet]$.

En este caso la principal reacción de terminación será



Por lo tanto tendremos que :

$$r_1 = k_4 [R^\bullet]^2 \quad (XXVI)$$

$$\text{despejando } [R^\bullet] = \left| \frac{r_1}{k_4} \right|^{0,5} \quad (XXVII)$$

Finalmente reemplazando en la (IX) queda :

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = - k_2 \left| \frac{r_1}{k_4} \right|^{0,5} [O_2] \quad (XXVIII)$$

Es decir , a muy bajas presiones de oxígeno la velocidad de reacción es de primer orden respecto a la concentración de oxígeno .

Esto significa que la velocidad de oxidación se hace más lenta por la falta de oxígeno . Este resultado ha llevado al empaque de la harina en bolsas de plástico de baja permeabilidad al oxígeno (polietileno) como práctica industrial , aún en nuestro país (50) (94) (95) (96).

III.4.- Su extensión en harina de pescado .

De acuerdo a lo visto precedentemente , se tiende a aceptar como extensible a la oxidación de lípidos insaturados en productos tales como la harina de pescado , los resultados obtenidos por el tratamiento clásico , para la cinética de oxidación de lípidos puros (20) (38) (48) (81) (83) (84).

Sin embargo ciertos resultados aparecidos en la literatura (38) (81) y verificaciones experimentales realizadas como parte de este trabajo (sección II.10) hace suponer que en determinadas circunstancias son observables efectos físicos sobre la velocidad de oxidación aparente en el caso de harinas de pescado. Esta situación esta en oposición con el tratamiento clásico mencionado previamente , que no incluye dichas influencias .

Dado que las reacciones de oxidación son del tipo de las denominadas en cadena, a los fines del estudio normalmente se las divide en dos partes observables . Una correspondiente al período de inducción , y la otra al de franca oxidación. Las expresiones cinéticas que aparecen en la literatura se refieren usualmente a la segunda parte (79) .

En nuestro desarrollo estudiamos la cinética de oxidación aparente correspondiente a la parte de franca oxidación de la harina de pescado de anchoita y de recortes de fileteado de merluza , demostrando la influencia del factor físico , y relacionando los resultados obtenidos con la teoría de reacciones gas-líquido (97) (98).

Se utilizó para la parte experimental el equipo y materia prima acondicionados en la misma forma y de similar procedencia que para el estudio de la influencia de la compactación, descrito previamente (sección II).

III.5.- Análisis del tratamiento clásico con referencia a su aplicabilidad a la oxidación de harina de pescado.

El tratamiento clásico puede ser analizado desde un punto de vista crítico, sobre todo con referencia a la oxidación de harina de pescado, en condiciones normales de almacenamiento y con relación al método de la bomba para medir oxidabilidad.

Las observaciones que pueden efectuarse son:

1) Todo el desarrollo se efectúa suponiendo una reacción homogénea, cuando en realidad el proceso, desde el punto de vista de las fases es heterogéneo.

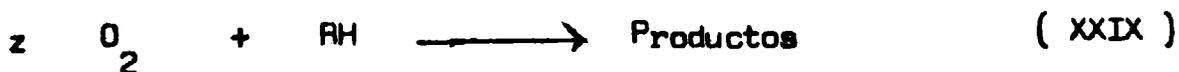
2) Si bien en el caso de los estudios cinéticos existe una agitación del medio que hace factible la desaparición de los efectos difusionales, existe evidencia experimental de que dicha resistencia se torna apreciable en el caso de harina de pescado (38) (81) (sección II).

3) Es menester tener en cuenta que aún en condiciones normales, la concentración de oxígeno en la fase líquida (aceite) será baja, del orden de 0,3 ppm (99).

Si bien la oxidación de harina de pescado es un proceso de velocidad de reacción lenta, ello está más acorde con el desarrollo de la etapa de inducción, pero no tanto con la de propagación; en la que también es necesaria la presencia de oxígeno. Esto hace que el mecanismo no sea tan simple como el descrito, más aún teniendo en cuenta que existen otras reacciones que consumen hasta 10 veces más oxígeno que el necesario para la peroxidación de los lípidos insaturados (36). Aún así, las reacciones son del tipo de mecanismo en cadena y con consumo de oxígeno. Por ello creemos conveniente hablar de una cinética de oxidación aparente de toda la harina.

Esto está más en relación con los requerimientos industriales que la dilucidación de un mecanismo de oxidación para una sustancia dada.

De acuerdo a este análisis y considerando que incluir en una misma expresión cinética la parte correspondiente al período de inducción, significa complicar el modelo sin añadir gran ventaja, podemos suponer para la etapa de frágica oxidación una expresión general:



III.6.- La cinética de oxidación de harina de pescado como cinética heterogénea gas-líquido.

III.6.1.- Teoría de las reacciones gas-líquido.

Las expresiones (XXV) y (XXVIII) pueden tomarse como base de la formulación de la velocidad de reacción química homogénea . En esta situación es por lo tanto factible escribir dos sistemas de ecuaciones que representan el fenómeno , en el caso de transferencia de materia con reacción química .

Para el sistema del que se deduce la ecuación (XXV) tendríamos :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{O_2} \frac{d^2 c_{O_2}}{dx^2} = z k c_{RH} \quad (XXX) \\ D_{RH} \frac{d^2 c_{RH}}{dx^2} = k c_{RH} \quad (XXXI) \end{array} \right.$$

Con las siguientes condiciones de borde :

$$\text{para } x = 0 \quad c_{O_2} = c_{O_2,i} \quad (XXXII) ; \quad \left. \frac{d c_{RH}}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (XXXIII)$$

$$\text{para } x = L \quad c_{RH} = c_{RH}(L) \quad (XXXIV) ; \quad c_{O_2} = 0 \quad (XXXV)$$

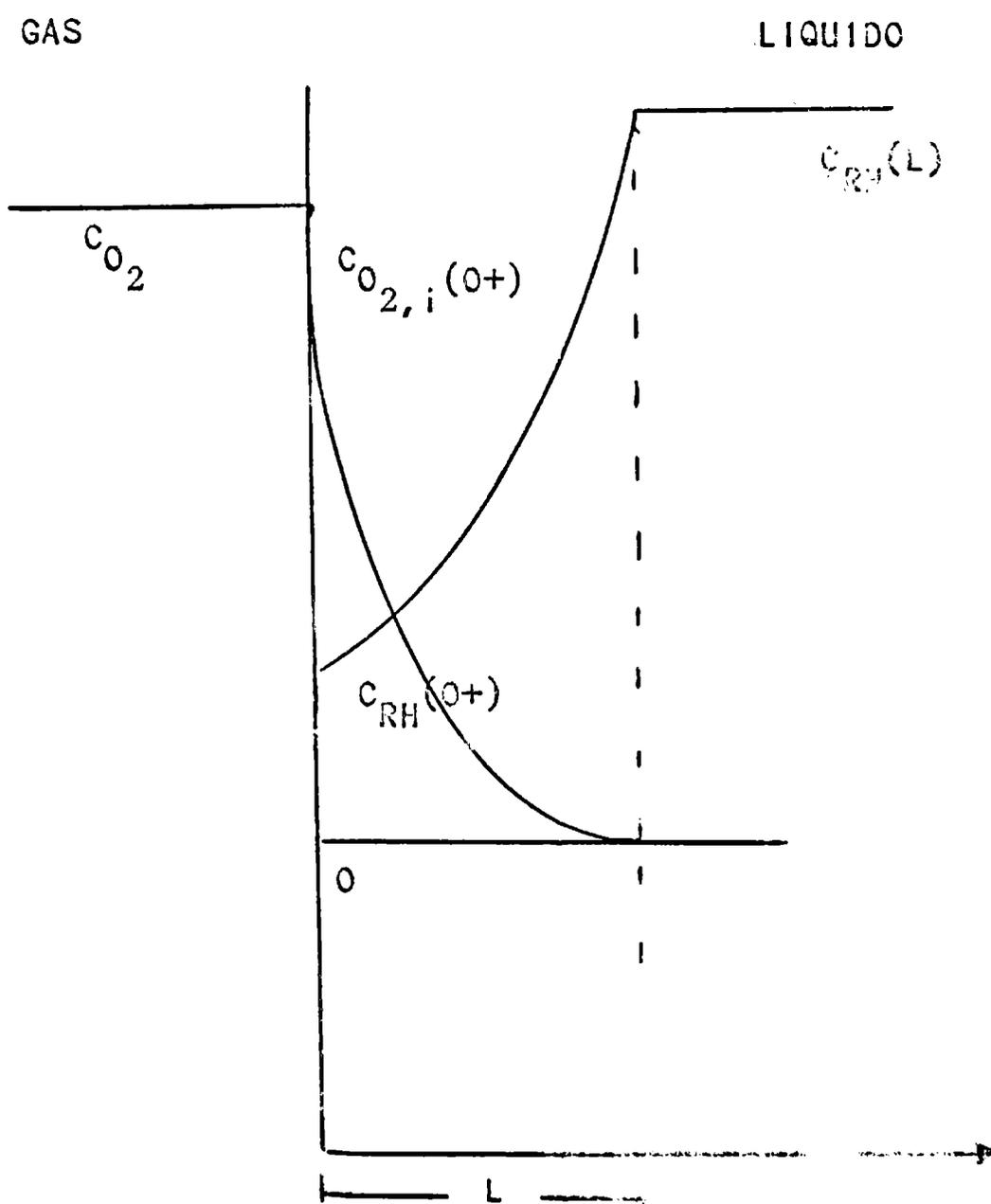
Siendo una suposición en el modelo que L se mantiene constante durante todo el proceso .

Se ha representado gráficamente un esquema del modelo propuesto en la FIGURA XI.

Para la situación planteada por la ecuación (XXVIII) podríamos escribir :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{O_2} \frac{d^2 c_{O_2}}{dx^2} = z k c_{O_2} \quad (XXXVI) \\ D_{RH} \frac{d^2 c_{RH}}{dx^2} = k c_{O_2} \quad (XXXVII) \end{array} \right.$$

Donde las condiciones de borde serían las mismas que las del caso anterior .

FIGURA XI .

La solución del sistema (XXX) (XXXI) con las condiciones de contorno (XXXII) a (XXXV) fue determinada por Hikita y Asai (101) , siendo la expresión de la velocidad de transferencia de O_2 (APENDICE I) :

$$N_{O_2} (I) = \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| c_{O_2,1} + z \left| \frac{D_{RH}}{L} \right| c_{RH}(L) \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right] \quad (XXXVIII)$$

La velocidad de transferencia de O_2 de acuerdo al sistema (XXXVI) (XXXVII) viene dada por la expresión de Hatta (125) .

$$N_{O_2} (II) = \sqrt{k D_{O_2}} c_{O_2,1} \quad (XXXIX)$$

Las expresiones (XXXVIII) y (XXXIX) pueden relacionarse con la velocidad de reacción heterogenea observable , así podemos escribir que :

$$r = \frac{d c_{O_2}}{dt} = - N_{O_2} A_v \quad (XXXX)$$

Donde A_v es el área por unidad de volumen que presenta el aceite .

Las expresiones (XXX) (XXXI) ó las (XXXVI) (XXXVII) implican que el proceso ocurrirá en la práctica bajo condiciones de estado pseudoestacionario , lo que puede aceptarse de inmediato para el caso de almacenaje de harina (119). En el caso de las experiencias aquí estudiadas , que tenían una duración de entre 6 y 8 horas , parece adecuado el adoptar , en principio , dicha suposición , en razón de la simplicidad de las expresiones , y contrastar luego los resultados. En esta situación resulta adecuado la identidad dada por la (XXXX) , ya que corresponderá a lo observable en un período corto de tiempo .

La expresión (XXXX) puede reescribirse en función de la (XXXVIII) o de la (XXXIX) como :

$$r (I) = - A_v \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| c_{O_2,1} + z A_v \left| \frac{D_{RH}}{L} \right| c_{RH}(L) \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right] \quad (XXXXI)$$

$$r \text{ (II)} = - A_v \sqrt{k D_{O_2}} c_{O_{2,1}} \quad (\text{XXXII})$$

Si se tiene en cuenta que :

$$c_{O_{2,1}} = P_{O_2} H \quad (\text{XXXIII})$$

Resulta :

$$r \text{ (I)} = - \left[A_v H \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| \right] P_{O_2} - z A_v \left| \frac{D_{RH}}{L} \right| c_{RH}(L) \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right] \quad (\text{XXXIV})$$

$$r \text{ (II)} = - A_v H \sqrt{k D_{O_2}} P_{O_2} \quad (\text{XXXV})$$

A los fines de la determinación de una cinética medible , conviene reunir todas las constantes en una sola , dejando fuera de esta las concentraciones .

Procediendo así se tiene :

$$r \text{ (I)} = - k_I P_{O_2} - k_I' c_{RH}(L) \quad (\text{XXXVI})$$

$$r \text{ (II)} = - k_{II} P_{O_2} \quad (\text{XXXVII})$$

Es posible no obstante relacionar $c_{RH}(L)$ y P_{O_2} de acuerdo a un balance de materia , como se indica a través del siguiente desarrollo :

En la película :

$$\bar{c}_{RH} = \frac{c_{RH}(L)}{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \int_0^L \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} x \right| \frac{1}{L} dx \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \sqrt{\frac{D_{RH}}{k}}$$

$$\bar{c}_{RH} = \frac{c_{RH}(L)}{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_{RH}}{k}} \sinh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|$$

$$\bar{c}_{RH} = c_{RH}(L) \frac{\tanh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}{\left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \quad (XXXVIII)$$

De donde tomando el total del volumen de aceite :

$$\bar{c}_{RH} = c_{RH}(L) \frac{\tanh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}{\left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \frac{V_L}{V_2} + c_{RH}(L) \frac{|V_2 - V_L|}{V_2} \quad (XXXIX)$$

Despejando $c_{RH}(L)$

$$c_{RH}(L) = \frac{\bar{c}_{RH} V_2}{\left[\frac{\tanh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}{\left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} V_L + V_2 - V_L \right]} \quad (L)$$

Reemplazando en la (XXXVI) queda :

$$r(I) = -k_I P_{O_2} - k'_I \frac{V_2 \bar{c}_{RH}}{\left[\frac{\tanh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}{\left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} V_L + V_2 - V_L \right]} \quad (LI)$$

Agrupando tenemos :

$$r(I) = - k_I P_{O_2} - k_I^* \overline{C_{RH}} \quad (LII)$$

Efectuando un balance de transferencia de materia encontramos :

$$z (C_{RH}^o - \overline{C_{RH}}) V_2 = (P_{O_2}^o - P_{O_2}) \frac{V_1}{RT} \quad (LIII)$$

De donde :

$$\overline{C_{RH}} = C_{RH}^o + \frac{(P_{O_2} - P_{O_2}^o) \frac{V_1}{RT}}{z V_2} \quad (LIV)$$

Agrupando las constantes :

$$\overline{C_{RH}} = k_I^* + k_I^{\ddagger} P_{O_2} \quad (LV)$$

Reemplazando en la (LII) aparece :

$$r(I) = - k_I P_{O_2} - k_I^* k_I^* - k_I^{\ddagger} k_I^{\ddagger} P_{O_2} \quad (LVI)$$

Que es igual a :

$$r(I) = - K_I P_{O_2} - K_I^* \quad (LVII)$$

En esta situación , las expresiones cuyo cumplimiento deberá estudiarse resultan ser la (XXXVII) y la (LVII).

El análisis de estas expresiones debe efectuarse a dos niveles , por un lado el de las expresiones en sí , como expresiones cinéticas ; y por otro el

de las constantes de velocidad de reacción :

Obviamente el reemplazo efectuado a través de la (LIII) , y que coloca al O_2 como elemento de control , deberá tener su comprobación experimental. La previsión formulable a partir de las expresiones (XXXVII) y (LVII) es que la expresión pseudo-homogénea de la velocidad de reacción , es decir la cinética macroscópica observable , deberá ser de primer orden respecto al oxígeno con una ordenada al origen , ya se tenga velocidad de reacción química de primer orden o no respecto al O_2 a nivel microscópico siempre que exista control difusivo .

III.7.1.- Previsión del comportamiento experimental de los parámetros de una expresión cinética " Pseudo-homogénea " con relación a los modelos gas-líquido

Las constantes de las expresiones (XXXVII) y (LVII) que son las siguientes :

$$k_{II} = A_v H \sqrt{k D_{O_2}} \quad (LVIII)$$

$$K_I = A_v \left\{ H \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| + \frac{\sqrt{\frac{D_{RH}}{k}} \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right] v_1}{\left[\tanh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| v_L + \left| v_2 - v_L \right| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right] RT} \right\} \quad (LIX)$$

A través de su análisis nos permiten preveer el siguiente comportamiento experimental :

1) Un incremento de la constante de velocidad de reacción con el área específica . Esto implica una disminución de dicha constante con el aumento de la compactación .

2) El comportamiento frente a la temperatura sera de difícil predicción , dado que los parámetros dentro de las constantes varían en forma disímil con la temperatura . De acuerdo al modelo propuesto (con control difusional) sería de esperar pequeñas variaciones de la constante con la temperatura (bajos valores de la energía de activación aparente) .

Este comportamiento de la constante aparente de velocidad de reacción , de comprobarse experimentalmente , resultará un buen indicio probatorio de la postulación general de este trabajo ; en el sentido de que la oxidación de la harina de pescado no puede tratarse en base a las consideraciones de oxidación homogénea .

III.8.- Programación de experiencias .

La programación de experiencias es de importancia por cuanto los ensayos que se efectuen deben orientarse hacia la confirmación o rechazo de los modelos propuestos en función de los datos experimentales .

En nuestro estudio deberá orientarse en dos planos , que en la práctica pueden ser complementarios ; uno respecto a la velocidad de reacción en si , y otro respecto a la constante específica de velocidad de reacción .

II.8.1.- Velocidad de reacción .

Las experiencias en este caso deben tener un doble objetivo, por un lado comprobar que la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo es de primer orden ; y en segundo lugar determinar que dicha variación no es solo aparente .

El primer objetivo puede cubrirse mediante la aplicación de un método integral para el análisis de los datos de la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo .

En nuestro caso se utilizará el método de Mangelsdorf y Swinbourne (102) (103); cuyas características principales se consignan en el APENDICE II .

Con respecto al segundo objetivo es menester efectuar una aclaración de importancia . El análisis integral descrito en el párrafo anterior, aunque diera de por si un resultado positivo , no es demostración suficiente de que el orden de reacción respecto al oxígeno sea uno . Si la reacción es de primer orden respecto , por ejemplo a los compuestos insaturados , el análisis de la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo , para cada experiencia , sería también de primer orden ; pero este orden sería ficticio en razón de que experimentalmente podría comprobarse (variando la presión inicial para un mismo tipo de muestra de harina) que la velocidad de reacción no aumenta .

Por esta razón se decidió efectuar experiencias variando la concentración (presión) inicial de oxígeno y medir en cada una de ellas la velocidad de reacción a tiempo cero .

Quast y Karel (116) emplearon un método diferente para estudiar este último punto , que fue el de reajustar la presión al valor inicial pasado un cierto tiempo , y dentro de una misma experiencia . En este caso si con cada reajuste se vuelve a tener la misma velocidad de reacción , es que la concentración de insaturados no influye sobre la velocidad de reacción ; pero el oxígeno si .

Este método , que es aceptable , puede ser discutido , sobre todo en razón de las bajas presiones que emplearon Quast y Karel . En tal situación puede darse el caso hipotético de que el oxígeno sea una cantidad pequeña respecto a los insaturados y la repetición de la velocidad inicial signifique unicamente que la reacción prosigue al poseer el sistema nuevamente oxígeno .

Ademas , en la práctica las reacciones de orden cero no lo son usualmente en

todo el rango de concentraciones ; y en el caso específico de oxidación de insaturados , es trabajar a bajas concentraciones implicaría reacción de primer orden respecto al oxígeno , es decir , con la condición experimental podría estar introduciéndose lo que se quiere probar .

Para ser más claro , si la reacción química homogénea es de primer orden la velocidad de reacción heterogénea será siempre de primer orden .

Por lo tanto resulta aconsejable trabajar a presiones superiores a la empleada por Quast y Karel (0.2 atm) a fin de asegurar sin lugar a dudas que no se está introduciendo la situación de reacción química de primer orden respecto al oxígeno , por carencia de este .

III.8.2.- Constante aparente de velocidad de reacción .

Las experiencias programadas en el punto anterior pueden corresponder indistintamente a sistemas discontinuos homogéneos o heterogéneos , y no puede determinarse únicamente en base a ellas , si el sistema puede inscribirse en uno u otro caso . Es decir dan el orden de reacción , pero no informan si el sistema bajo estudio tiene un comportamiento homogéneo o heterogéneo .

Para determinar esto es necesario analizar el comportamiento de la constante específica de velocidad de reacción .

Es conveniente mencionar que en el trabajo de Quast y Karel (119) citado anteriormente no se efectúa este análisis , y por lo tanto no puede hablarse en términos correctos de una demostración de la existencia de efectos físicos. Dichos autores postulan la existencia de este control , bajo ciertas circunstancias , adaptando el modelo de factor de efectividad y su variación con el módulo de Thiele , de acuerdo a Satterfield y Sherwood (123); pero en la práctica no presentan evidencia experimental de ello .

Las experiencias programables respecto a la constante aparente de velocidad de reacción deben ser de dos tipos :

- 1) Variación respecto a la densidad aparente para un mismo tipo de harina y una misma presión .
- 2) Variación respecto a la temperatura para una misma harina y una misma presión .

Del análisis de experiencias de este tipo podría inferirse la existencia o no de un control físico sobre la etapa de auto-oxidación .

III.9.- Comportamiento experimental .

III.9.1.- Estudio del orden de reacción aparente .

En el método de análisis integral de datos utilizado , la existencia de un comportamiento de reacción de primer orden implica la aparición de una recta en un gráfico lineal . Por lo tanto puede estudiarse numéricamente la regresión lineal ; determinándose fácilmente la correspondiente correlación con el modo

lo a través del valor del coeficiente de correlación , y la incidencia de la técnica empleada a través de la dispersión de resultados .

En la TABLA VIII se consignan los valores obtenidos para un ensayo tipo en la notación aquí empleada , cuya representación gráfica se da en la FIGURA XII . El cálculo de la variancia se ha efectuado siguiendo el procedimiento propuesto por Mandel (120) y por Jaech (121) para el caso de estimaciones cuando los errores en las medidas no son independientes (122) , cuyo análisis y aplicación se efectúan en el APENDICE III .

Es inmediato que este comportamiento se corresponde con el de primer orden . Esta situación debe ser verificada de acuerdo a lo que se analizó previamente, para lo cual se efectuaron experiencias a una misma temperatura y a distinta presión . Computándose en forma diferencial el valor de $(d^{P} O_2 / dt)$ a $t=0$. Los resultados de estas experiencias están consignados en la tabla IX , y para facilitar su análisis se han representado sus valores promedios en la FIGURA XIII. De la inspección de los resultados se concluye que existe un incremento en la velocidad inicial con el incremento de la presión , tal como correspondería a un sistema de primer orden verdadero .

Obviamente en un sistema heterogeneo como el estudiado no puede esperarse una independencia de la constante específica aparente de velocidad de reacción con la presión ; por lo que simultáneamente se estudio su variación en las mismas experiencias con la presión .

Tal como se observa en la FIGURA XIV, donde se ha representado la variación de k con la presión inicial de oxígeno , existe una variación en el sentido de incremento de k con el incremento de la presión .

No puede atribuirse a este incremento el aumento observado en la velocidad de reacción inicial respecto al aumento de presión mostrado en la FIGURA XIII ; dado que mientras k aumento desde 0.002 a 0.003 , el valor de la velocidad inicial se incrementa de 0.078 a 0.239 , en el mismo rango de presiones . Es decir el aumento de k es pequeño respecto del de $(d^{P} O_2 / dt)$ a $t=0$.

La variación de k con la presión es previsible a partir de las expresiones LVIII y LIX , ya que tanto H como los coeficientes de difusión o de película pueden ser afectados en la práctica por la presión .

Dado los errores que se cometen en la determinación gráfica del valor inicial de la pendiente , y la superposición de efectos , aunque sea mínima , puede aceptarse que el efecto mostrado en la FIGURA XIII es solo indicativo ; aún así resulta suficiente para probar la naturaleza de un comportamiento de primer orden verdadero , extendiéndose el resultado así al obtenido por Quast y Karel (119) a presiones inferiores , con aplicación de una distinta metodología .

III.9.2.- Análisis de la constante aparente de la velocidad de reacción .

III.9.2.1.- Variación de k con el área específica .

TABLA VIII .

$C_{O_2}(t)$ (mol/l \cdot t)	$C_{O_2}(t + \Delta Z)$ (mol/l \cdot t)
0,0522	0,0518
0,0518	0,0512
0,0512	0,0505
0,0505	0,0499
0,0499	0,0495
0,0495	0,0490
0,0490	0,0486
0,0486	0,0483
0,0483	0,0480
0,0480	0,0477

$$\Delta Z = 40 \text{ min.}$$

$$r = 0,99 \text{ (coeficiente de correlación)}$$

$$\text{pend} = 1,06616 \pm 0,0004689$$

$$K = 0,0016015 \pm 0,0000110$$

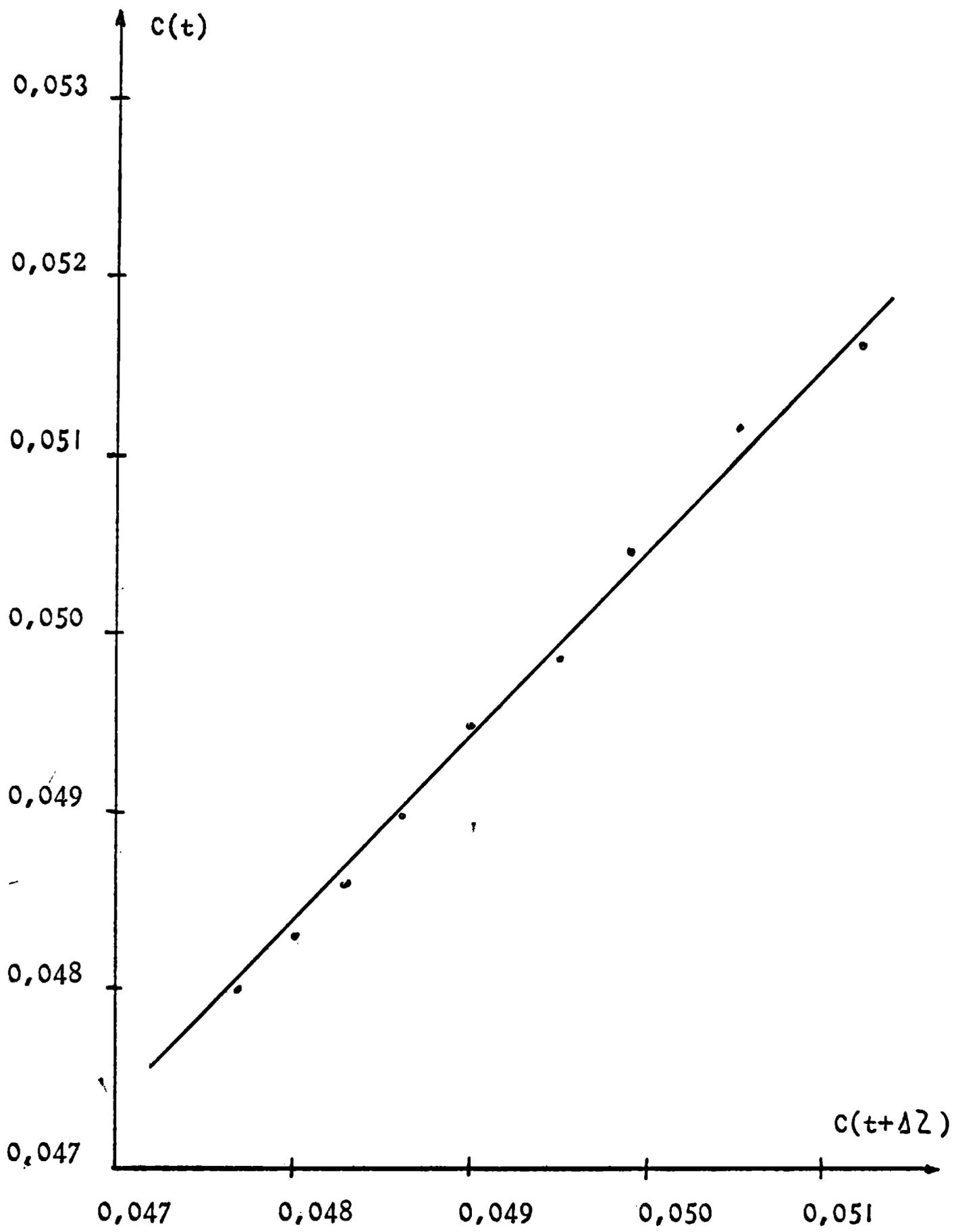
FIGURA XII .

TABLA IX .

Ens	P_{O_2} (Kg/cm ²)	$d P_{O_2} / dt \Big _{t=0}$	K (min ⁻¹)
64	0,68	0,0798	0,0019319 \pm 0,0000083
65	0,68	0,0789	0,0018979 \pm 0,0000061
66	0,67	0,0782	0,0019190 \pm 0,0000109
67	1,04	0,0985	0,0025948 \pm 0,0000010
68	1,04	0,0980	0,0024347 \pm 0,0000109
69	1,04	0,0999	0,0023028 \pm 0,0000093
70	2,56	0,1323	0,0027943 \pm 0,0000097
71	2,55	0,1407	0,0028137 \pm 0,0000077
72	2,55	0,1389	0,0025948 \pm 0,0000139
73	3,32	0,2086	0,0029125 \pm 0,0000007
74	3,33	0,2000	0,0029087 \pm 0,0000101
75	3,32	0,1989	0,0028993 \pm 0,0000087
76	4	0,2400	0,0031039 \pm 0,0000077
77	4	0,2308	0,0028722 \pm 0,0000109
* 78	4	0,2471	0,0030332 \pm 0,0000094

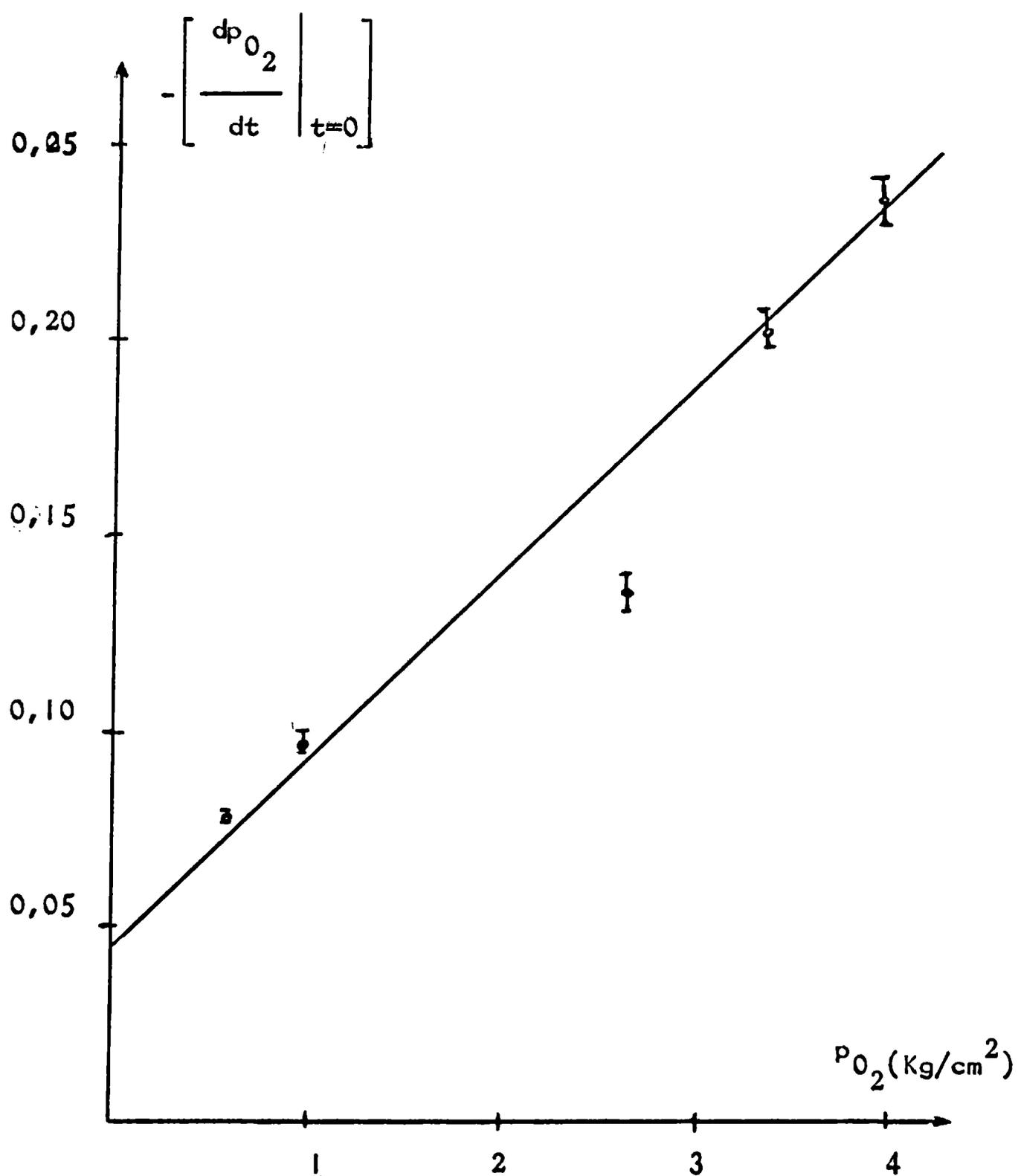
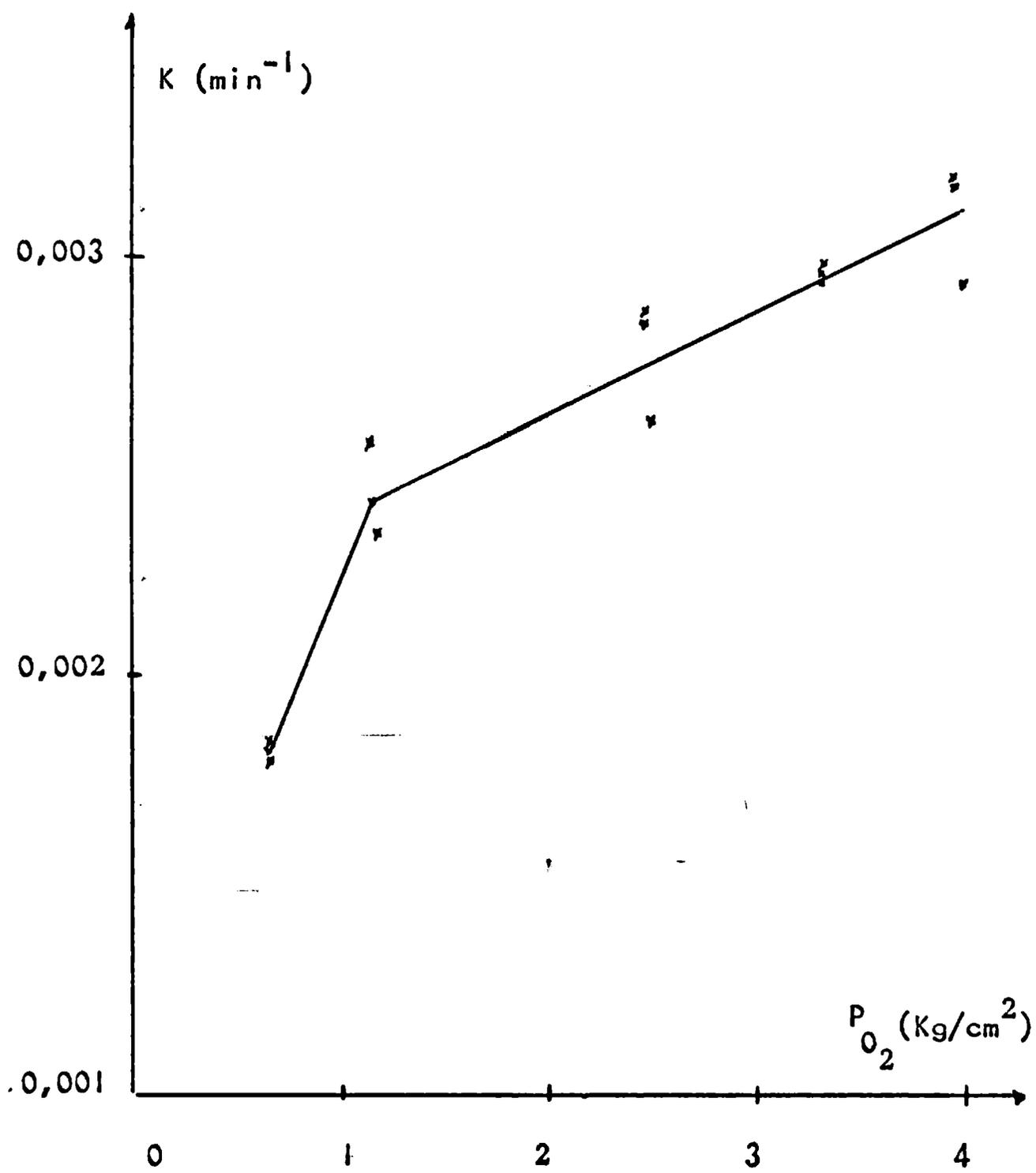
FIGURA XIII .

FIGURA XIV .

Se efectuaron una serie de ensayos por triplicado , a una misma temperatura y presión inicial , pero variando la compactación de las pastillas , y utilizando dos tipos distintos de harina ; una proveniente de recortes de fileteado de merluza y otra de anchoita .

En la TABLA X se dan los valores obtenidos para estas experiencias a los que se les ha efectuado el calculo de error (APENDICE III) y el correspondiente coeficiente de correlación .

Puede preverse a partir de la (LVIII) (LIX) que la constante específica de velocidad de reacción disminuirá con el aumento de la compactación de la pastilla , por una lógica disminución en el área específica .

Esta previsión se vio confirmada tal como aparece en la FIGURA XV donde para mayor claridad se han representado los valores de la TABLA X .

III.9.2.2.- Variación de k con la temperatura .

No hay una forma clara de prever el comportamiento de k con la temperatura , ya que esta afectara diversos términos en las expresiones (LVIII)(LIX) En general puede estimarse que si existe un control difusional el comportamiento sera distinto del clásico de Arrhenius .

Se efectuaron una serie de experiencias por triplicado con harina sin compactar proveniente de recortes de fileteado de merluza , manteniendo constante la presión inicial de oxígeno de la bomba , pero variando la temperatura . Los resultados de estas experiencias se observan en la TABLA XI , junto con el límite de error (APENDICE III) .

Para una mayor claridad se han representado estos valores en la FIGURA XVI. El análisis por separado de las posibles variaciones de los términos involucrados en (LVIII) (LIX) tampoco aporta elementos de juicio , ya que se bien es previsible un incremento en k con la temperatura ; se encuentra que es de esperar una drástica disminución en el valor de H , en el rango de temperaturas estudiado , de acuerdo a los resultados de Ke y Ackman (99) sobre solubilidad de oxígeno en aceites de pescado .

De todas formas es dable esperar , para el caso de control difusional una variación pequeña con la temperatura , aunque ello no siempre ha sido observado para el caso de harina de pescado (81) .

Los resultados mostrados en la FIGURA XVI confirman , con las limitaciones antedichas , el comportamiento difusional de k frente a la temperatura .

III.9.3.- Comparación de modelos .

Los resultados expuestos en los puntos III.9.1 y III.9.2. pueden referirse indistintamente al modelo proveniente de las ecuaciones (XXX) (XXXI) (modelo I) , o bien al que se deriva de las expresiones (XXXVI) (XXXVII) (modelo II) .

TABLA X .

Ens.	Harina	Comp. (Kg/cm ²)	K (min ⁻¹)
37	Rec. Merl.	s/C	0,0024347 ± 0,0000109
38	"	"	0,0023028 ± 0,0000093
39	"	"	0,0022928 ± 0,0000012
40	"	408,16	0,0019937 ± 0,0000137
41	"	"	0,0020102 ± 0,0000092
42	"	"	0,0019993 ± 0,0000102
43	"	612,2	0,0018635 ± 0,0000005
44	"	"	0,0017930 ± 0,0000079
45	"	"	0,0017883 ± 0,0000104
46	"	816,3	0,0016247 ± 0,0000022
47	"	"	0,0015106 ± 0,0000012
48	"	"	0,0016015 ± 0,0000110
49	"	1020,4	0,0012989 ± 0,0000017
50	"	"	0,0012623 ± 0,0000004
51	"	"	0,0012970 ± 0,0000140
52	Anchoita	s/C	0,0047531 ± 0,0000143
53	"	"	0,0048021 ± 0,0000091
54	"	"	0,0048323 ± 0,0000132
55	"	612,2	0,0042817 ± 0,0000075
56	"	"	0,0043103 ± 0,0000122
57	"	"	0,0043331 ± 0,0000098
58	"	816,3	0,0041041 ± 0,0000101
59	"	"	0,0041704 ± 0,0000091
60	"	"	0,0041303 ± 0,0000149
61	"	1020,4	0,0039010 ± 0,0000083
62	"	"	0,0038989 ± 0,0000172
63	"	"	0,0038799 ± 0,0000087

FIGURA XV .

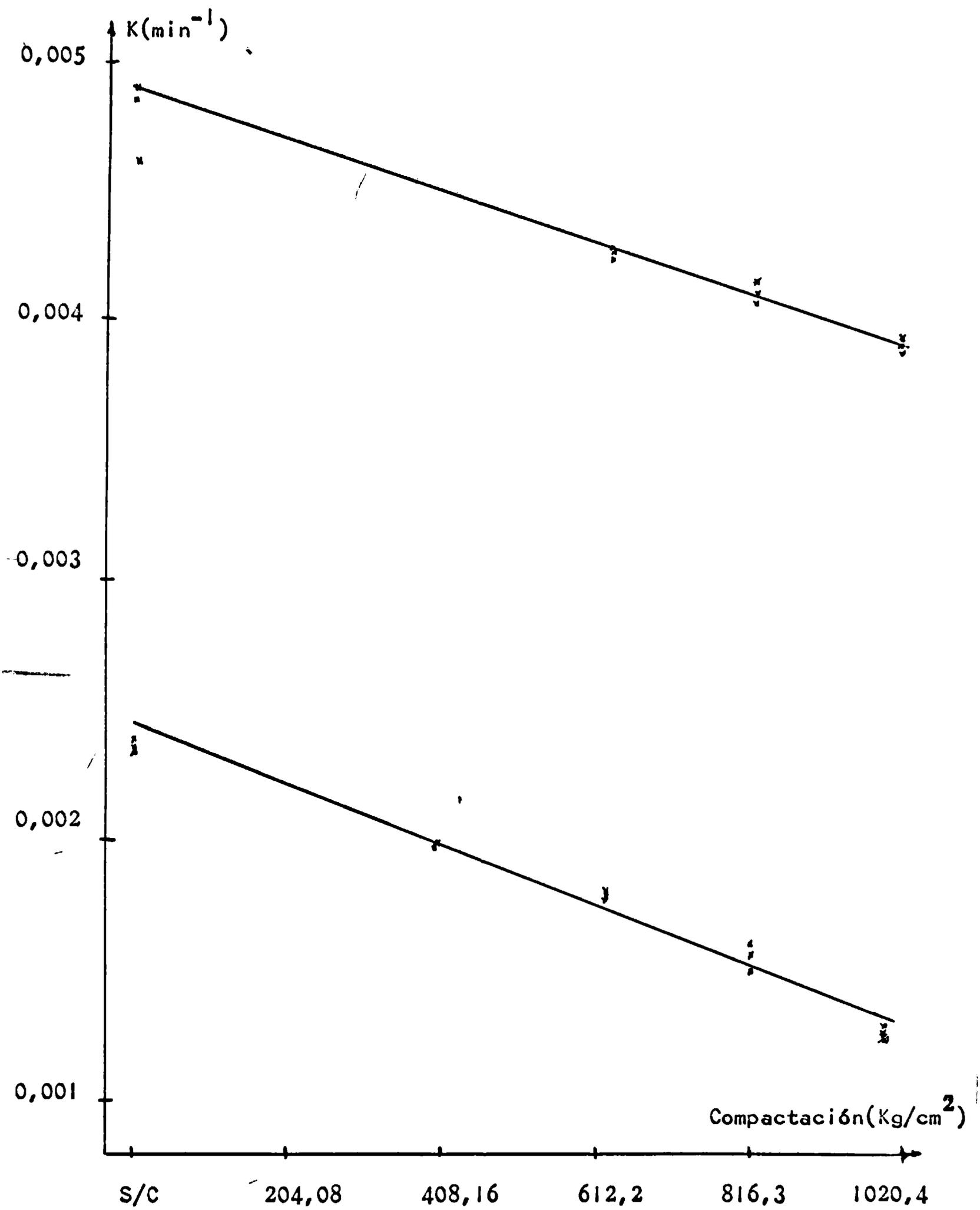
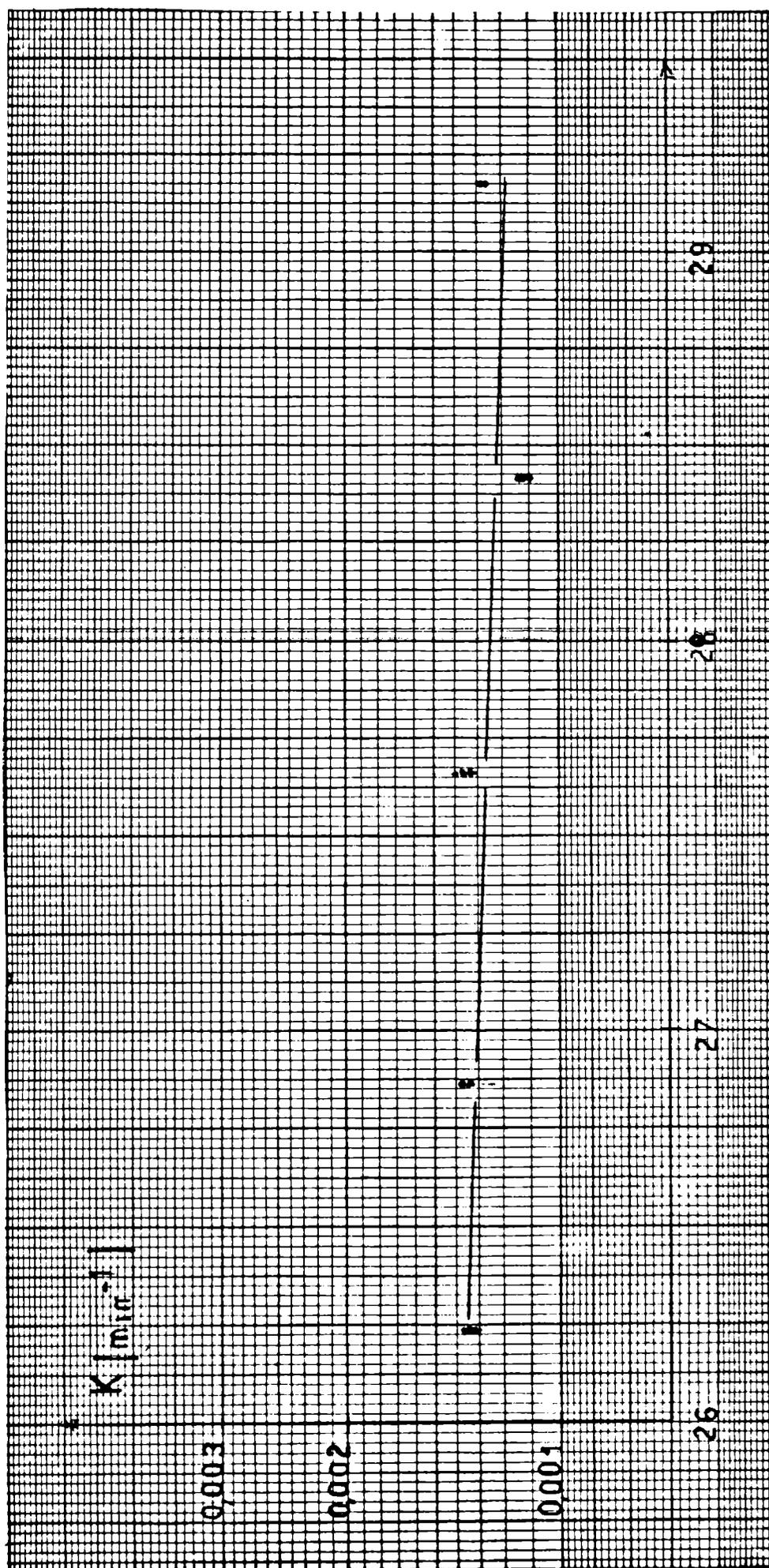


TABLA XI .

Ens.	Temp. °K	K (min ⁻¹)
79	343,16	0,0012989 ± 0,0000017
80	343,16	0,0012895 ± 0,0000032
81	343,16	0,0012932 ± 0,0000100
82	353,16	0,0011008 ± 0,0000016
83	353,16	0,0011201 ± 0,0000022
84	353,16	0,0011114 ± 0,0000081
85	363,16	0,0013836 ± 0,0000021
86	363,16	0,0013531 ± 0,0000052
87	363,16	0,0013331 ± 0,0000110
88	373,16	0,0013635 ± 0,0000105
89	373,16	0,0013633 ± 0,0000038
90	373,16	0,0013593 ± 0,0000083
91	383,16	0,0013200 ± 0,0000018
92	383,16	0,0013392 ± 0,0000019
93	383,16	0,0013533 ± 0,0000081

FIGURA XVI .

Recordando las limitaciones que se tienen en este caso al hablar de modelos es posible intentar aplicar un criterio de selección para escoger entre uno u otro .

Las expresiones de la velocidad de reacción aparente para los modelos II y I son :

$$r(I) = - \frac{K_I}{2} P_{O_2} - K_I' \quad (LVII)$$

$$r(II) = - k_{II} P_{O_2} \quad (XXXVII)$$

Una de las posibilidades de diferenciar entre ellas es empleando las experiencias en las cuales se evalúo la velocidad de reacción inicial , en ese caso :

$$r(I)_0 = - \frac{K_I}{2} P_{O_2}(0) - K_I' \quad (LX)$$

$$r(II)_0 = - k_{II} P_{O_2}(0) \quad (LXI)$$

De acuerdo a (LX) y (LXI) sería posible construir una representación como la que se esquematiza en la FIGURA XVII .

Recordando la FIGURA XIII vemos que nuestro caso será mejor representado por una expresión como la (LVIII) .

Es menester tener en cuenta que cuando se da control difusional resultara difícil inferir la cinética química de la reacción homogénea , dado que la velocidad de reacción observable (heterogénea) será proporcional a la fuerza impulsora de la diferencia de concentraciones .

En este caso la situación puede ser más compleja , ya que hay posibilidades de cambio en la expresión de la cinética química . En este sentido debe entenderse que la extrapolación señalada en la FIGURA XVII se refiere estrictamente al cumplimiento de un dado modelo sobre el rango de valores experimentales que se tengan . Bien podría ser que la situación real fuera la que se esquematiza en la FIGURA XVIII , es decir una zona I donde existiesen simultáneamente un bajo tenor de oxígeno y una resistencia a la difusión ; una zona II intermedia ; y una zona III donde el problema se centra únicamente en la resistencia a la difusión .

Quast y Karel (119) postulan , sin demostrarlo , un comportamiento que se correspondería con el caso de la zona I , es decir con el modelo II ; para sus experiencias de oxidación de harina de pescado a bajas presiones de oxígeno .

FIGURA XVII .

(I) = - r(I)_o . Modelo I

(II) = - r(II)_o . Modelo II .

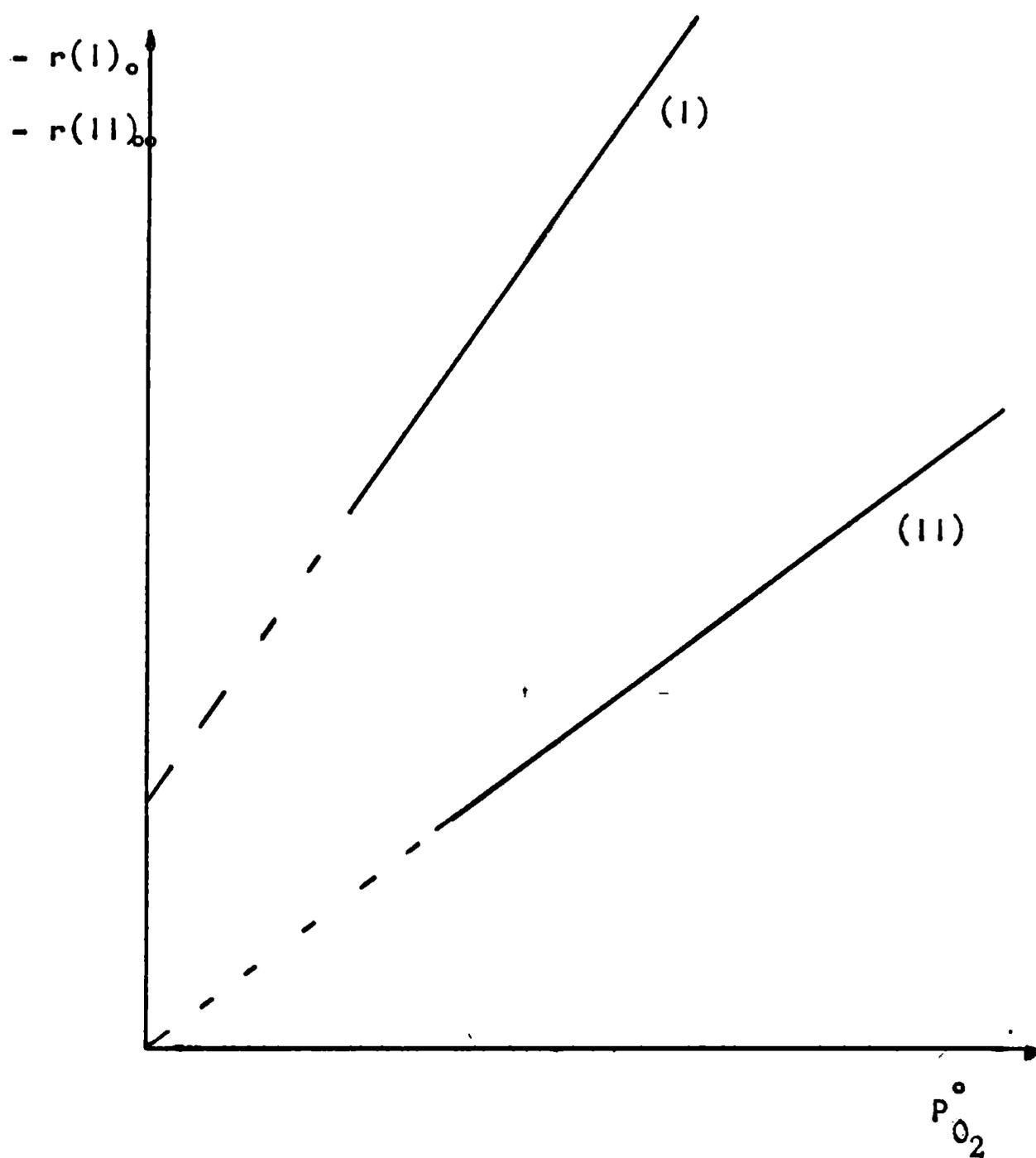
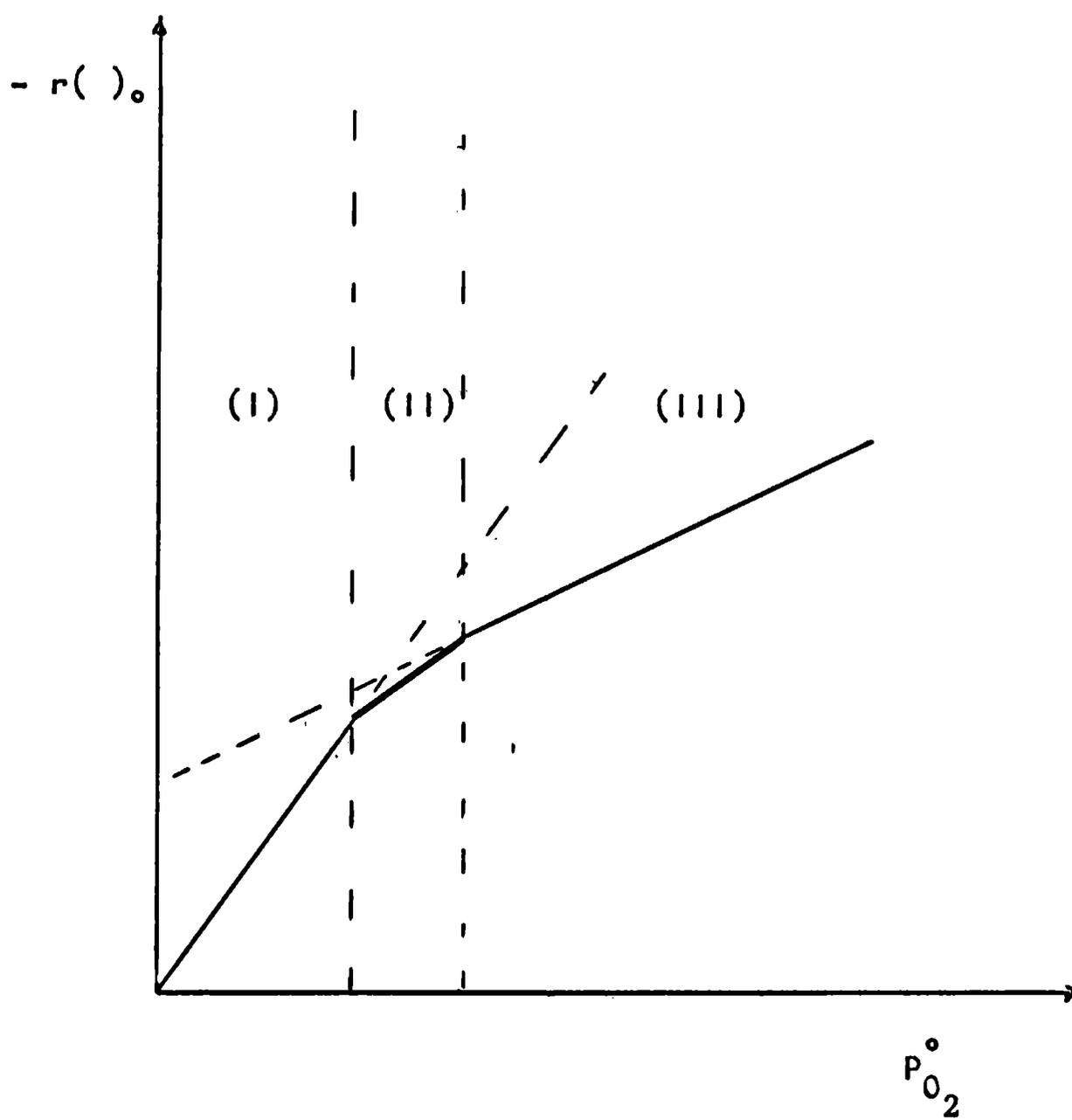


FIGURA XVIII .

Por otro lado existen numerosas expresiones cinéticas de oxidación que corresponden a expresiones del tipo de la (LX) (ver por ejemplo Scott(79)) , por lo que la forma de la misma no resulta extraña en este campo .

Como es natural al estudiarse un sistema de este tipo resulta obvio pensar en el cumplimiento de un modelo con control por difusión en una zona de bajas concentraciones de oxígeno (zona I de la FIGURA XVIII) ; lo que no resulta inmediato es el comportamiento heterogeneo en condiciones de alta concentración de oxígeno .

CAPITULO IV

" CONCLUSIONES "

IV.1.- CONCLUSIONES .

Durante el desarrollo de este trabajo se extrajeron las siguientes conclusiones :

1) Se puede utilizar el método de la bomba modificado en la forma descrita , para el estudio de la oxidabilidad de la harina de pescado .

Las experiencias permiten determinar un periodo de inducción aparente . El método muestra repetibilidad de resultados y permite diferenciar harinas elaboradas con materias primas distintas y en distinto estado de oxidación .

2) El método se puede aplicar al estudio de los factores que afectan la oxidabilidad de harina de pescado (por ejemplo el pastillado) .

3) Se demuestra la existencia de una resistencia difusional que afecta el periodo de inducción aparente , tanto para harinas magras como grasas .

4) Se demuestra la existencia de un óptimo de presión de compactación válido para los dos tipos de harina , que se corresponde a un periodo de inducción aparente máximo .

5) Para el óptimo de compactación el incremento producido en el periodo de inducción aparente es del doble en el caso de harinas de recortes de merluza y de ocho veces en el de anchoita .

6) Se determinó asimismo que la presión de compactación aconsejable es de $811 \text{ Kg} / \text{cm}^2$.

7) Se determinó que para el caso de oxidación de harinas de pescado existe control difusional en la etapa de franca oxidación .

8) Se desarrolló un modelo para la expresión de la velocidad de reacción aparente basado en la teoría de las reacciones gas-líquido .

En este modelo se encontró que la reacción química homogénea sería de orden cero respecto al oxígeno , y de primer orden respecto a los lípidos insaturados .

Las principales previsiones del modelo son :

A) Si existe control difusional el orden de reacción observable será uno respecto al oxígeno (aunque el orden de la reacción química homogénea sea cero) .

B) La constante específica aparente de velocidad de reacción debe presentar variación con la variación del área interfasial .

Se comprobaron experimentalmente ambos puntos .

9) Respecto a la variación de la velocidad de reacción observable con la temperatura puede decirse que será función de varios parámetros de comportamiento de difícil previsión y generalización . En el caso de las experiencias bajo estudio , no se encontró prácticamente variación con la temperatura en el rango de trabajo ; lo que en principio está de acuerdo con lo previsible con sistemas bajo control difusional .

APENDICE I.

El sistema diferencial que representa una reacción como la esquematizada en la ecuación (XXIX), representada en la FIGURA XI , es el siguiente :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{O_2} \frac{d^2 c_{O_2}}{dx^2} = z k c_{RH} \quad (XXX) \\ D_{RH} \frac{d^2 c_{RH}}{dx^2} = k c_{RH} \quad (XXXI) \end{array} \right.$$

Donde las respectivas condiciones de contorno son :

$$\text{para } x=0 \quad c_{O_2} = c_{O_2,i} \quad (XXXII) ; \quad \left. \frac{d c_{RH}}{dx} \right| = 0 \quad (XXXIII)$$

$$\text{para } x=L \quad c_{RH} = c_{RH}(L) \quad (XXXIV) ; \quad c_{O_2} = 0 \quad (XXXV)$$

Siendo una suposición del modelo que L se mantiene constante durante todo el proceso .

Aplicando transformada de Laplace a la (XXXI) y dividiendo por D_{RH} ambos miembros tenemos :

$$c_{RH}(s) s^2 - s c_{RH}(0^+) - \left. \frac{d c_{RH}}{dx} \right| = \frac{k}{D_{RH}} c_{RH}(s)$$

Donde s es la variable en el campo imaginario y $c_{RH}(0^+)$ es la concentración de lípidos insaturados en la superficie , pero del lado del líquido .

Si aplicamos la condición de contorno (XXXIII) queda :

$$c_{RH}(s) \left[s^2 - \frac{k}{D_{RH}} \right] = s c_{RH}(0^+)$$

De donde podemos despejar $c_{RH}(s)$

$$c_{RH}(s) = c_{RH}(0^+) \frac{s^2}{s^2 - \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^2}$$

Integrando para llevar la variable al campo real queda :

$$c_{RH}(x) = c_{RH}(0^+) \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} x \right| \quad (\text{LXII})$$

Para encontrar el valor $c_{RH}(0^+)$ podemos aplicar la condición de contorno (XXXIV) resultando :

$$c_{RH}(L) = c_{RH}(0^+) \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|$$

De donde

$$c_{RH}(0^+) = \frac{c_{RH}(L)}{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}$$

Que por reemplazo en la (LXII) da :

$$c_{RH}(x) = c_{RH}(L) \frac{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} x \right|}{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \quad (\text{LXIII})$$

Esta expresión (LXIII) nos da el perfil de concentración de lípidos insa

turados , y la podemos utilizar para resolver la (XXX) , obteniendo así el perfil de concentración de O_2 . Para ello podemos reemplazar $c_{RH}(x)$ en la (XXX) por la expresión (LXIII) y queda :

$$\frac{d^2 c_{O_2}}{dx^2} = \frac{z k}{D_{O_2}} c_{RH}(L) \frac{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} x \right|}{\cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|}$$

A la cual aplicamos transformadas de Laplace dando :

$$c_{O_2}(s) s^2 - c_{O_2}(0^+) s - \left. \frac{dc_{O_2}}{dx} \right|_{x=0} = \frac{z k c_{RH}(L)}{D_{O_2} \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \frac{s}{s^2 - \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^2}$$

De donde

$$c_{O_2}(s) = \frac{c_{O_2}(0^+)}{s} + \frac{1}{s^2} \left. \frac{dc_{O_2}}{dx} \right|_{x=0} + \frac{z k c_{RH}(L)}{D_{O_2} \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \frac{1}{s \left[s^2 - \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^2 \right]}$$

y en el campo real

$$c_{O_2}(x) = c_{O_2}(0^+) + x \left. \frac{dc_{O_2}}{dx} \right|_{x=0} + \frac{z k c_{RH}(L) \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^{-2}}{D_{O_2} \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \left[- \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} x \right| + 1 \right]$$

Si le aplicamos las condiciones de contorno resulta :

$$0 = c_{O_2} + L \left. \frac{dc_{O_2}}{dx} \right|_{x=0} + \frac{z k c_{RH}(L) \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^{-2}}{D_{O_2} \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \left[- \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| + 1 \right]$$

De donde podemos despejar $\left. \frac{d c_{O_2}}{d x} \right|_{x=0}$ quedando :

$$\left. \frac{d c_{O_2}}{d x} \right|_{x=0} = - c_{O_2,1} L^{-1} - \frac{z k c_{RH}(L) \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^{-2}}{L D_{O_2} \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \left[- \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| + 1 \right] \quad (LXIV)$$

De (LXIV) se puede obtener directamente la velocidad de transferencia media

$$N_{O_2}(x) = - D_{O_2} \left. \frac{d c_{O_2}}{d x} \right|_{x=0}$$

$$N_{O_2}(x) = \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| c_{O_2,1} + \frac{z k c_{RH}(L) \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} \right|^{-2}}{L \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right|} \left[1 - \cosh \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| \right]$$

Ordenando queda :

$$N_{O_2}(x) = \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| c_{O_2,1} + z c_{RH}(L) \left| \frac{D_{RH}}{L} \right| \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right]$$

El factor de reacción será :

$$F_R = \frac{N_{O_2}(x)}{N_{O_2}^{\circ}}$$

Siendo $N_{O_2}^{\circ} = \left| \frac{D_{O_2}}{L} \right| c_{O_2,1}$

Queda $F_R = 1 + \frac{z D_{RH} c_{RH}(L)}{D_{O_2} c_{O_2,1}} \left[\cosh^{-1} \left| \sqrt{\frac{k}{D_{RH}}} L \right| - 1 \right]$

APENDICE II .

El método de tratamiento de datos cinéticos de Mangelsdorf (102) y Swinbourg (103), es uno de los denominados métodos integrales y se lo conoce también como del tiempo desfasado .

Si tenemos en cuenta que la expresión (LVII) se puede expresar como :

$$c_{O_2}(t) = \left(c_{O_2}^0 + K_I^e \right) e^{-K_I t} - \frac{K_I^e}{K_I} \quad (LXV)$$

Para un tiempo $t + \Delta Z$ donde ΔZ es un cierto intervalo constante de muestreo será :

$$c_{O_2}(t + \Delta Z) = \left(c_{O_2}^0 + K_I^e \right) e^{-K_I(t + \Delta Z)} - \frac{K_I^e}{K_I} \quad (LXVI)$$

De (LXV) podemos obtener :

$$e^{-K_I t} = \frac{c_{O_2}(t) + \frac{K_I^e}{K_I}}{\left(c_{O_2}^0 + K_I^e \right)} \quad (LXVII)$$

De igual forma de (LXVI) se obtiene :

$$e^{-K_I(t + \Delta Z)} = \frac{c_{O_2}(t + \Delta Z) + \frac{K_I^e}{K_I}}{\left(c_{O_2}^0 + K_I^e \right)} \quad (LXVIII)$$

Dividiendo miembro a miembro la (LXVII) y la (LXVIII) tendremos :

$$e^{-K_I \Delta Z} = \frac{c_{O_2}(t) + \frac{K_I^e}{K_I}}{c_{O_2}(t + \Delta Z) + \frac{K_I^e}{K_I}}$$

De donde :

$$c_{O_2}(t) = e^{K_I \Delta Z} \left[c_{O_2}(t + \Delta Z) + \frac{K_I^e}{K_I} \right] - \frac{K_I^e}{K_I}$$

O lo que es igual :

$$c_{O_2}(t) = e^{K_I \Delta Z} c_{O_2}(t + \Delta Z) + \frac{K_I^e}{K_I} \left| e^{K_I \Delta Z} - 1 \right| \quad (\text{LXIX})$$

Es inmediato que la ecuación (LXIX) en un plano $c_{O_2}(t)$ vs $c_{O_2}(t + \Delta Z)$ es una recta .

Si los valores experimentales se corresponden con ello , se verifica el modelo .

Por otro lado la pendiente de dicha recta será $e^{K_I \Delta Z}$ de donde podemos obtener K_I puesto que :

$$K_I = \frac{\ln(\text{tang } \alpha)}{\Delta Z}$$

El periodo de muestreo no puede ser demasiado pequeño , pues en ese caso podría resultar que :

$$K_I \Delta Z \longrightarrow 0 \quad \text{lo que implica} \quad e^{K_I \Delta Z} \longrightarrow 1$$

Y es evidente que en esas condiciones cualquier curva de reacción será, representada en la forma de la FIGURA XII , una recta con pendiente de 45° y que pasa por el origen .

Tampoco puede ser muy grande , pues en ese caso extremo $e^{K_I \Delta Z} \longrightarrow \infty$ y obtendríamos una recta de pendiente 90° paralela al eje $c(t)$; en este caso cualquier curva de reacción cumpliría el modelo .

Por otro lado se tiene el problema de recuperación de la información , es decir tener los puntos suficientes como para reconstruir la información inicial .

Se ha demostrado que en los procesos muestreados el periodo de muestreo óptimo debe estar en relación con la velocidad específica de cambio. En forma aproximada una buena recuperación se obtiene con 10-12 puntos que cubran todo el cambio, es decir toda la curva de reacción en nuestro caso.

Como a priori se desconoce el valor de K_I , es necesario efectuar ensayos previos para ubicarse en una situación favorable. No obstante es posible si se tiene una curva de reacción completa, precalcular un valor de Δz en la forma siguiente: de la curva de reacción se toma el 63,2% de la variación total, y con ello se determina un valor de tiempo T (se puede demostrar que T para el caso de curvas de reacción de primer orden es K^{-1}).

De allí se puede calcular el valor de Δz mediante la expresión: $\Delta z = 0,22 T$. Este procedimiento obvia el calcular sobre el tiempo al cual se llega con el valor final; como es sabido, si bien los valores finales pueden ser bien determinados, llega un momento en el cual la variación que el sistema tiene cae dentro del error del método experimental. Esta influencia del error del método comienza ciertamente antes de llegarse al valor final, y por lo tanto la especificación de un tiempo final sobre una curva del tipo de la de la FIGURA VI esta sujeta a error. En cambio siempre será fácil ubicar el 63,2% de la variación total.

APENDICE III .

En la forma en que se efectuaron nuestras experiencias , usando un reactor tipo Batch , tratandose los datos segun Mangelsdorf (102) y Swinbourne (103) donde cada dato que se toma $c_0(t + \Delta Z)$ depende del anterior $c_0(t)$; por lo que si el error en la primera² medida es ϵ_1 , en la segunda observación² el error ϵ_2' incluye ϵ_1 más el componente de azar introducido despues de Es decir $\epsilon_2' = \epsilon_1 + \epsilon_2$ y así sucesivamente .

Mandel (120) distingue entre el tipo de medidas con error independiente de la variable dependiente ; y los acumulativos o errores de intervalo , en los cuales cada nueva observación incluye el error de las observaciones previas . Bajo este tratamiento , la variancia para la pendiente , cuando la relación funcional presentada es $y = a x + b$, resuelta por cuadrados mínimos (como en nuestro caso) esta dada por :

$$\text{Var} (a) = \frac{\sigma^2}{\sum_i (x_j - x_{j-1})^2}$$

Donde
$$\sigma^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum (x_j - \bar{x})^2$$

Siendo σ = desviación estandar
 \bar{x} = valor medio de x

Para el caso del ejemplo dado en la pagina 58 , TABLA VIII , para un $\Delta Z = 40$ ° $a = 1,06616$, y $K = 0,0016015$ 1/min ; el cálculo ilustrativo se da en la TABLA XII ; siendo el valor de la variancia = 0,0004689 , de manera que en ese caso se puede afirmar que :

$$a = 1,06616 \pm 0,0004689$$

$$K = 0,0016015 \pm 0,0000110$$

TABLA XII .

y	x_j	$x_j - x_{j-1}$	$(x_j - \bar{X})^2$
0,0522	0,0518	0,0006	$5,5225 \times 10^{-6}$
0,0518	0,0512	0,0007	$3,0625 \times 10^{-6}$
0,0522	0,0505	0,0006	$1,1025 \times 10^{-6}$
0,0505	0,0499	0,0004	$0,2025 \times 10^{-6}$
0,0499	0,0495	0,0005	$0,0025 \times 10^{-6}$
0,0495	0,0490	0,0004	$0,2025 \times 10^{-6}$
0,0490	0,0486	0,0003	$0,7225 \times 10^{-6}$
0,0486	0,0483	0,0003	$1,3225 \times 10^{-6}$
0,0483	0,0480	0,0003	$2,1025 \times 10^{-6}$
0,0480	0,0477	0,0003	$3,0625 \times 10^{-6}$
	$\bar{X} = 0,04945$	$\xi = 0,0041$	$\xi = 17,305 \times 10^{-6}$

$$\text{Var}(a) = \frac{17,305 \times 10^{-6}}{9 \times 0,0041} = 0,0004689$$

BIBLIOGRAFIA .

- (1).- Norma COPANT . " Definición Marina de Pescado " .
- (2).- Stansby . M . E . ; with editorial assistance of Dassow . J . A .
1963 . " Industrial Fishery Technology " . Reinhold Publishing Corp.
N. Y .
- (3).- Polo . M . " The Travels of Marco Polo " . (M. Komsoffel) . Garden
City . Publ. Garden City . N.Y.
- (4).- Fielding . J . B . 1918 . " Utilization of fish waste in Canada " .
Comm. Conserv. Spec. Publ. 15 pp.
- (5).- Woodman . 1937 . " Whitefish meal as a food in livestock feeding " .
Ministry Agr. Fisheries (Engl.) Bull. 63 . 24 pp.
- (6).- Butler . C . 1956 . " Fish reduction processes " . U . S . Fish and
Wildlife Service . Fishery Leaflet N° 126 .
- (7).- Creach . P . V . 1950 . " Les proteides des farines de poissons et
leur utilisation dans l'alimentation animale " Office Scientifique
et technique des peche maritime . (Paris) . Notes et Rapportes . 8 .
244-249 .
- (8).- Ford . 1960 . " A microbiological method for assessing the nutritig
nal value of proteins " . Brit. J . Nutrition . 14 . 485-497 .
- (9).- Almquist . 1941 . " Chemical determination of quality in animal prg
teins concentrates " . J . Nutrition 21 . 347-350 .
- (10).- March.B . E . ; Stupich . D . and Biely . J . 1949 . " The evaluation
of the nutritional value of fishmeal and meat meals " . Poultry Sci.
28 . 718-724 .
- (11).- Tau . H . L . ; Biely . J . and March . B . E . 1954 . " The nutriti
ve value of Herring meals " . Poultry Sci. 33 . 242-250.
- (12).- Schiller . K . 1957 . " Uber deu Ergänzungswert von Eiweinsträgen vers
chiedener Herkunft in der tierischen Ernährung " . Arch. Tierenwäk . 7 .
(4) . 244-249 .
- (13).- Evans . R . E . 1959 . " The minimun amount of whitefish meal required
to supplement the proteins in some vegetable protein concentrates " .
J . Agr. Sci. 53 . 230-246 .
- (14).- Borgstrom . 1962 . " Fish as Food " . II . pg. 384-385 . Acc. Press .
N . Y .
- (15).- Allardycø . W . J . ; Henderson . W . and Asmundson . V . S . 1933 .
" Fish meal supplements for chicks III . Comparative growth on rations
with piächard meals " . Poultry Sci. 12 . 163-166 .
- (16).- Oshima and Sugawara . 1936 . " The cause of decrease of the ether ex

- tract of fish meal and scrap " . J . Agr. Chem. Soc. Japan . 12 .
1152-1162 .
- (17).- Takano . 1937 . Bull. Japan Sci. Fisheries . 6 . 201-208 .
- (18).- Harrison . R . W . 1939 . " Report on fat in fish meal " . J . Assoc.
Offic. Agr. Chem. 22 . 661-662.
- (19).- Stansby and Clegg . 1955 . " Determination of oil in fish meal " .
Comm. Fisheries Rev. 17(5) . 16-19.
- (20).- Almquist . H . J . 1956 . " Changes in fat extractability and protein
digestibility in fish meal during storage " . J . Agr. Food Chem. 4 .
638-639.
- (21).- Banks . 1939 . " Rancidity in fats " . Food Investigational Report .
pg. 49 . H . M . Stationery Office . London . 1949 .
- (22).- Anónimo . 1958 . " Oxidation research shows reasons for quality dete-
rioration of certain foods " . Comm. Fisheries Rev . 20(5) . 18 .
- (23).- Lassen . S . Bacon E . K . and Dumn . H . J . 1949 . " The digestibi-
lity of polymerized oils " . Arch. Biochem. 23 . 1-7.
- (24).- Fraser . A . C . ; French . J . M . and Sammons . H . G . " The rela-
tionship of the chemical structure of dietary triglycerides to their
absorption in the small intestine " . Proc. 1^o Intern Cong. Biochem.
pp 12-13 .
- (25).- Crampton . E . W . ; Farmer . F . A . and Benyhill . F . M . 1951 .
" The effect of heat treatment on the nutritional value of some ve-
getable oils " . J . Nutrition 43 . 431-440 .
- (26).- Venolia . A.W. ; Tappel . A . L . and Stansby . M . E . 1957 . " Oxi-
dative deterioration in fish and fishery products " . Part III. Progress
investigations concerning reaction resulting in Brown discoloration .
Comm. Fisheries Rev. 19(5 a) . 32-34 .
- (27).- Lea . C . H . ; Pau . L . and Carpenter . K . J . 1958 . " Chemical and
nutritional changes in stored Herring meals " . Brit . J . Nutrition .
12. 297-312.
- (28).- Newell . J . M . and Mc Colum . E . V . 1931 . " Spectrographic analy-
sis of marine products " . U.S. Bur. Fisheries Invest. Rept. N^o 5. 9 pp.
- (29).- Morrison . A . B . ; Scott . M . D . and Norris . L . C . 1955 . " Eviden-
ce for an unidentified mineral required by chick " . Poultry Sci. 34 .
738 - 740 .
- (30).- Camp . A . A . ; Reid . B . L . and Couch . J . R . 1956 . " Growth
promoting activity of ash when fed in practical diets to chicks " . Poultry
Sci. 35 . 621-627 .
- (31).- Nehring . K . 1956 . " Das Fischmehl seine Zusammensetzung und sein Ein-

- setz in der fütterung " . Deut. Fischerei . Ztg. 3(7) . 211-220 .
- (32).- Bird . H . R . 1958 . " Fish by-products in feeds " . Feedstuffs 30 (37) . 79-81 .
- (33).- Evans . R . J . ; Cawer . J . S . and Hannus . W . S . 1944 . " The influence of storage on the supplementary protein nutritive value of certain fish meals " . Poultry Sci. 23 . 491-494 .
- (34).- Biely J . ; March B . E . and Tau . H . L . 1951 . " The nutritive value of fish meal condensed fish solubles . III . Effect of heating fat containing and hexane extracted meal " . Progr. Rept. Pacific Coast St. Fisheries Research Board Can. N° 89 . 79-81.
- (35).- Lea . C . H . ; Pau L . and Carpenter K . J . 1958 . " Chemical and nutritional changes in stored Herring meals " . Brit. J . Nutrition . 12 . 297-312 .
- (36).- Tappel . A . L . 1955 . " Studies of mechanical of vitamine E action III. In vitro copolymerization of oxidized fats with protein " . Arch. Biochem. Biophys . 54 . 266 - 280 .
- (37).- Harrison . R . W . 1939 . " Some chemical and biological aspect of the manufacture and distribution of fish meal " . Proc. 6 " Pacific Sci. Cong. III. 309-315.
- (38).- Dreosti and Rowan . 1958 . " Spontaneous heating of fish meal " . Ann. Rept. Fishing Ind. Research Inst. Cape Town S. Africa . 11 . 39-45 .
- (39).- Bird . 1959 . " Effect of processing and storage on the content of unknowns factors in fish meal " . Comm. Fisheries Rev. 21 (2 a) . 4-5 .
- (40).- Einset . E . ; Olcott . H . S . and Stansby . M . E . 1957 . " Progress on studies concerning oxidation of extracted oils " . Comm. Fisheries Rev. 19 (5 a) . 35-37 .
- (41).- Olcott and Van der Veen . 1963 . " Role of individual phospholipids as antioxidants " , J . Food Sci. 28 . 313-315 .
- (42).- Williams . W . 1961 . New Summary . I . A . F . M . M . 5 . 32-40.
- (43).- Dreosti and Tait . 1961 . New Summary I . A . F . M . M . 5 . 40-51.
- (44).- Wiecher . Einsman and Fowles . F.I.R.I. 18" Ann. Rep. 52-55 .
- (45).- Waldromp . Douglas . Mc Calls and Haning . Poultry Sci. 39. 1313 .
- (46).- Gassner . Buss . Hopwood and Tompson . Poultry Sci. 38 . 524 .
- (47).- Hill and Eldon . J . of Nutrition 89 . 143 .
- (48).- Waissbluth . M . ; Heiss . J . and Krasuk . J . 1969 . " Estudio del curado de la harina de pescado " . I.F.O.P. Sgo. Chile .
- (49).- Van Zyl and Saadien . F.R.I. 17" ANN. Rep. pp53 .
- (50).- Nachenius and Bender . 1964 . F.I.R.I. 18" Ann. Rep. pp 44 .
- (51).- Tait . 1961 . News Summary . I.A.F.MM. 5 .51-55 .

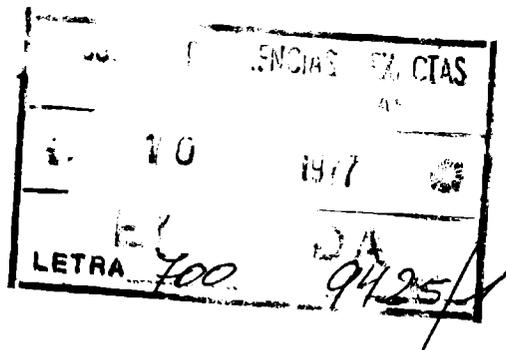
- (52).- Nachenius and Bender . 1964 . F.I.R.I. 18th Ann. Rep. pp 50 .
- (53).- Memoria y balance general . 1968 . E.P.E.R.V.A. Chile .
- (54).- Lea . C . H . 1938 . " Rancidity in edible fats " . Food Investiga
tion Special Report . N° 46 . 108 .
- (55).- Stuffins and Weatherall . 1945 . Analyst . 70 . 403 .
- (56).- American Oil Chemist's Society . Cd. 8 . 53 .
- (57).- British Standard . 1958 . 684 .
- (58).- Hirschenbauer . H . G . 1964 . " Grasas y Aceites . Química y Tec
nología " C.E.C.S.A. pp 75 .
- (59).- Kirschenbauer . H . G . 1964 . " Grasas y Aceites . Química y Tecno
logía " C.E.C.S.A. pp 76 .
- (60).- Tafel and Thaler . 1932 . Chem. Z . 56 . 269 .
- (61).- Standart German Test . DGF . Einkeits Methoden . C-V 18/53 .
- (62).- Koning and Silk . 1963 . J . A . O . C . S . 40 . 165 .
- (63).- Monsanto . 1965 . " Santoquin in Fishmeal " . A Research Report Tech
nical Bulletin .
- (64).- " Standard Method of Test for oxidation Stability of gasoline " .I.P.M.
A.S.T.M. D 525-55 .
- (65).- Gearhart . W . M . ; Stuckey . B . N . and Austin . J . J . 1957 .
J . A . O . C . S . 34 . 427- 430 .
- (66).- Stuckey . B . N . ; Sherwin . E . R . ; and Hannah . 1958 . J . A . O .
C . S . 35 . 581-584 .
- (67).- Lewkowitsch J. 1921 . " Chemical Technology and Analysis of Oils ,Fats
and Waxes " . 6th ed. Vol. I . pp 478 . The Macmillan Co. London .
- (68).- Chatteiji . N . G . and Finch . G . I . 1926 . J . Soc. Chem. Ind. 45 .
333 .
- (69).- Tafel . K. and Müller J . Z . Untersuch der Lebensmittel . 60. 473 .
1930.
- (70).- Lea . C . H . 1939 . " Rancidity in Edible Fats " Chem. Publ. Co. N.Y.
- (71).- Olcott . H . S . and Einset . E . 1958 . " A weighing method for measu
ring the induction period of marine and other oils " . J . A . O . C . S .
35 . 161-162 .
- (72).- Sylvester . N . D. ; Lampitt . L . H . and Ainsworth . A . N . 1942 .Soc.
Chem. Ind. LXI . 165 .
- (73).- Joyner . N . T . and Mc Intyre . J . E . 1938 . " Método del horno Schaal "
Oil and Soap . 15 . 184 .
- (74).- King ; Roaschen and Irwin . 1933 . " Swift stability test " . Oil and
Soap . 10 . 1 .
- (75).- Bolland . J . L . 1949 . Quat. Revs. 3 . 1 .

- (76).- Bateman . L . 1954 . Quat. Revs. 8 . 11.
- (77).- Maloney . J . L . ; Labuza . T . P . ; Wallace . D . H . and Karel M . 1966. J . Food Sci. Vol. 31 . pp 878-884 .
- (78).- Marcuse . R . and Fredrickson . P. 1968 . J.A.O.C.S. 45 . 5 . pp 400 407 .
- (79).- Scott . G. 1965 . " Atmospheric oxidation and antioxidants " . Elsevier Publ. Co.
- (80).- Schultz ; Day ; Sinhuber (Editors) . 1962 . " Lipids and their oxidation " The AVI Publ. Co.
- (81).- Waisbluth ; Guzman and Plackco . 1971 . J.A.O.C.S. 48 . 420-424 .
- (82).- Zirlin . A . and Karel . M . 1969 . J . Food Sci. 34 . 160-164 .
- (83).- Van der Broeck . C . J . H . 1960 . News Summ. I.A.F.M.M. 2 . 16 .
- (84).- Koning . A . J . 1960 . F.I.R.I. 14th Ann. Rep. pp 34 .
- (85).- Hine . J. 1962 . " Physical Organic Chemistry " . Mc Graw Hill pp 464 .
- (86).- Brescia ; Arent ; Meislich ; Turk . " Quimica " pp 235 .
- (87).- Cartmell E . and Fowles . " Valencia y Estructura Molecular " Ed. Reverte pp 61-69 .
- (88).- Bolland . J . J . 1948 . Trans. Faraday Soc. 44 . 669 .
- (89).- Bateman . L. 1946 . Trans. Faraday Soc. 42 . 226 .
- (90).- Bateman . L . ; Gee . G . 1951 . Proc. Royal Soc. 376-391 .
- (91).- Farmer . E . H . ; Kock . H . P . and Sutton . D . A . 1943 . J . Chem. Soc. pp 541 .
- (92).- Turney . T . A . 1965 . " Oxidation Mechanisms " . Butterworth . London .
- (93).- Van der Vusse . J . C . 1961 . Chem. Eng. Sci. 16 . 21 .
- (94).- Arnersen . E . ; Sanchez J . and Lam . R . 1962 . " Nuevo embalaje para proteccion y conservacion de la calidad de la harina de anchoveta " . Inst. Inv. Rec. Marinos . Callao . Peru . Inf. N° 6 .
- (95).- Alexander . A . P. 1965 . F.I.R.I. 19th Ann. Rep. pp 52 .
- (96).- Marcuse . R . " The technology of fish utilization " . Int. Symp. F.A.O. pp. 261-264 .
- (97).- Danckwerts . P . V . 1970 . " Gas-liquid reaction " . Mc Graw Hill .
- (98).- Astarita . G . 1967 . " Mass transfer with chemical reaction " . Elsevier Publ. Co.
- (99).- Ke . P . J . and Ackman . R . G . 1973 . J.A.O.C.S. 50 . 429.
- (100).- Jhaveri . A . S . and Sharma . M . M . 1971 . Chem. Eng . Sci. 26 . 1489 .
- (101).- Hikita . H . and Asai . S . 1963 . Chem. Eng. (Japon) . 27 . 823 .
- (102).- Mangelsdorf . P . C . 1959 . J . Appl. Phys. 30 . 442.
- (103).- Swinbourne . E . S . 1960 . J . Chem. Soc. pp2371 .
- (104).- Bissett . H . M . and Tau . H . L . A . 1954 . " The nutritive value of

- Herring meals . 2 . Effect of heat on availability of essential amino acids " . Poultry Sci. 33 . 250-254 .
- (105).- Ney . P . ; Deas . C . P . and Tau . H . L . 1950 . " Aminoacid composition of fishery products .II . " . J . Fisheries Res. Board Can. Z . 563-566.
- (106).- Lyman . C . N . ; Kniken . K . A . and Hale . F . 1956 . " Essential aminoacid content of farm feeds " . J . Ag. Food Chem. 4 . 1008-1013.
- (107).- Laksessvela . B . 1958 . " Protein value and aminoacid balance of condensed Herring solubles and spontaneously heated Herring meal . Chick experiments " . J . Ag. Sci. 51 . 164-176 .
- (108).- Williams . H . H . 1950 . " Studies of aminoacid composition of feeds tuffs " . Fish Meal and Oil Ind. 2(12) . 11 .
- (109).- Block . R . J . and Mitchell . H . H . 1946 . " The correlation of the aminoacid composition of proteins with their nutritive value " . Nut. Abst. Rev. 16 . 249-278 .
- (110).- Kelley . E . G . and Baum . R . R . 1953 . " Protein aminoacid content of vegetable leaf proteins " . J . Ag. Food Chem. 1 . 680-683 .
- (111).- Snyder . D . G . 1958 . " Aminoacid composition of the protein and inorganic constituents of ash of pollacks fish scales " . Com. Fish Rev. 20 (8) . 4-9 .
- (112).- Anonimo . 1954 . " Vitamin content and nutritive value of fishery by-products " . Com. Fisheries Rev . 16 (2) . 11 .
- (113).- Tau . H . L . 1952 . " The nutritive value of fish meal and condensed fish solubles . The vitamin B₁₂ content of Herring meals " . Prog. Rep. Coast Stas. Fisheries Res. Board Can. 90 . 14-15 .
- (114).- Bakken . K . 1952 . " Analysis of whole meal " . Fiskeridirektoratets Sknifter II . N° 6 . 3-7 .
- (115).- Kawada . H . ; Kataya . K . ; Takahashi . T . and Kuriyama . H . 1955 . " Complete utilization of whole fish " . Bull. Japan Soc. Sci. Fisheries 21 . 503 .
- (116).- Tau . H . L . ; Southcott . B . A . and Ney . P . W . 1950 . " Vitamine B₁₂ active substances in fish products " . Food Technol. 4 (9) . 354-357 .
- (117).- Pritchard . H . and Wraige . D . R . 1953 . " The vitamin B group in white fish meal " . J . Sci. Food Ag. 4 . 172-176.
- (118).- Pritchard . H . and Wraige . D . R . 1952 . " The value of whale-liver meal and whale meat meal as source of the vitamin B complex in the ration of farm animals " . J . Sci. Food Ag. 3 . 74-77.
- (119).- Quast . D . and Karel . M . "1971 . " Effects of oxygen diffusion on

- oxidation of some dry foods " , J . of Foods Techn. 6 N° 1 . 95-106.
- (120).- Mandel . J . 1957 . Am. Stat. Ass. 52 . 552 .
- (121).- Jaech . J . L . 1964 . J . AM. Stat. Ass. 59 1963 .
- (122).- Hirnebblau . D . M . " Process Analysis by Statistical Methods " . J. Wiley and Sons . Inc. pp 130-131 .
- (123).- Satterfield . C . and Sherwood . T . " The Role of Diffusion in Cataly sis " . Addison Wesley Publ. Co. Inc. Reading Mass. Palo Alto . London.
- (124).- Soule . C . L . 1976 . Comunicación privada .
- (125).- Sherwood . T . K . and Pigford . R . L . 1952 . " Absorption and Ex traction " . 2° Ed. Mc Graw Hill . Book Co. N . Y .

Handwritten signature or initials



FE DE ERRATAS.

- .- En la página 9, renglón 5, donde dice "... es variable...", debe decir "... son variables ...".
- .- En la página 10, renglón 4, donde dice "... método Kjemdhal," debe decir "...método Kjeldahl...".
- .- En la página 12, renglón 11, donde dice "... prescencia de hemata tina...", debe decir "... presencia de hematina...".
- .- En la página 27, renglón 8, se ha omitido: " Esta selección se efectuó a través del desarrollo de 70 experiencias."
- .- En la página 27, renglón 14, donde dice "... un transductor presión/mV Philips.", se ha omitido: "... DG 17/10K, que posee una sensibilidad de 1 mV/V \pm 0,5, y una reproducibilidad de 0,1%. Calibrado sobre un registrador potenciométrico con un Calibrador Neumático Penwalt Wallace y Tiernan serie 1500, que tiene una precisión de 0,066% y una sensibilidad de 0,01%. Dado que la precisión de este instrumento es muy superior a la del conjunto transductor-registrador, se puede suponer que el máximo error que se comete es el correspondiente al de lectura del registrador."
- .- En la página 27, renglón 20; y en la página 35, renglón 34, donde dice "...Philips P 118010.", debe decir "...Philips PM 8010."
- .- En la página 27, renglón 20, donde dice "...Philips P 118010.". , se ha omitido: "... con un rango de escala variable entre 1mV y 5V y cero variable entre -200% y +100%, que permitió una precisión en las lecturas de 3 por mil."
- .- En la página 35, renglón 37, se ha omitido: "Los ensayos se efectuaron por triplicado, sumando un total de aproximadamente 50 experiencias, incluyendo los ensayos en blanco."
- .- En la página 36, en la figura IX; y en la página 38, en la figura X, en abscisas, donde dice "...presión de compactación (Kgr/cm²).. debe decir "...presión de compactación (Kg/cm²)..."
- .- En la página 41, renglón 9, donde dice "... ha sido reportado ...", debe decir "... ha sido informado ..."
- .- En la página 41, renglón 11, donde dice "...estequimetria de ...", debe decir, "... estequiometria de ...".