

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA ACADÉMICA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL



**“Optimización de la temperatura de secado y presión
de vacío en la decoloración del aceite crudo de
pescado”**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERA AGROINDUSTRIAL**

AUTORA:

BACH. Ashley Kiara Campos Grijalva

ASESOR:

Ms. Williams Castillo Martínez

**NUEVO CHIMBOTE - PERU
2017**



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERIA AGROINDUSTRIAL



“Año del Buen Servicio al Ciudadano”

HOJA DE CONFORMIDAD DE ASESOR

El presente trabajo de tesis titulado: **“OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SECADO Y PRESIÓN DE VACÍO EN LA DECOLORACIÓN DEL ACEITE CRUDO DE PESCADO”**. Ha contado con el asesoramiento de quien deja constancia de su aprobación. Por tal motivo, firmo el presente trabajo en calidad de Asesor. Designado por RESOLUCION DECANATURAL N° 097 – 2016 – UNS – FI.

Ms. WILLIAMS CASTILLO MARTINEZ
ASESOR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERIA AGROINDUSTRIAL



“Año del Buen Servicio al Ciudadano”

TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO AGROINDUSTRIAL

*“Optimización de la temperatura de secado y presión de vacío en
la decoloración del aceite crudo de pescado”*

TESISTA

Bach. Ashley Kiara Campos Grijalva

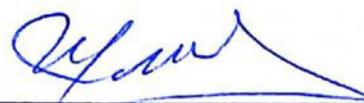
Revisado y Aprobado el día 19 de Abril de 2017 por el siguiente
Jurado Evaluador, designado mediante Resolución Decanatural N°
332 – 2016 – UNS – CCFI:



Dr. Augusto Castillo Calderón
Presidente



Ms. Williams Castillo Martínez
Secretario



Ing. Elizalde Carranza Caballero
Integrante

DEDICATORIA

*A las personas que siempre están conmigo
apoyándome y motivándome a dar siempre
más del máximo, mi Familia.*

*A quien motivó este proyecto e impulsó su
realización brindándome su apoyo
incondicional.*

RESUMEN

El objetivo general de la investigación fue determinar la temperatura de secado y presión de vacío óptimos para obtener aceite semirrefinado de pescado de calidad aceptable; se tuvo como variables independientes la presión de vacío, con los siguientes niveles: 0.13, 0.21, 0.41, 0.61 y 0.70 bar y la temperatura de secado con los siguientes niveles: 95.86, 100, 110, 120 y 124.14 °C, la metodología superficie respuesta con un diseño compuesto central rotacional fue empleado para su determinación; las variables dependientes fueron el % de ácidos grasos libres (%AGL) y color del producto terminado, parámetros decisivos en la aceptación de lotes del producto en la industria. Asimismo se caracterizaron físico-químicamente la materia prima así como también el producto terminado óptimo, el cual fue obtenido bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura de secado de 110°C y 0.13 bar de vacío. El producto terminado indicó un % de ácidos grasos libres de $0.27 \pm 0.01\%$ y color CieLab con coordenadas L: $48,69 \pm 0.88$, a: $-4,28 \pm 0,26$ y b: $35,03 \pm 0,85$, el cual es equivalente a color 6 -7 en escala Gardner, cumpliendo así con las especificaciones industriales.

ABSTRACT

The general objective of the research was to determine the drying temperature and pressure optimal for semi-refined fish oil vacuum acceptable quality; 0,13, 0,21, 0,41, 0,61 and 0,70 bar and drying temperature with the following levels: 95.86, 100, 110, 120 and 124.14 ° vacuum pressure, with the following levels as independent variables had C, response surface methodology with a central rotational composite design was employed for determination; the dependent variables were the% of free fatty acids (% FFA) and color of the finished product, decisive parameters in accepting batches of the product in the industry. Also they were characterized physico-chemically raw material as well as the optimum finished product, which was obtained under the following operating conditions: drying temperature 110 ° C and 0.13 bar vacuum. The finished product indicated a% free fatty acids of $0.27 \pm 0.01\%$ and CIELAB color coordinates with L: 48.69 ± 0.88 , to: 4.28 ± 0.26 b: 35.03 ± 0.85 , which it is equivalent to -7 6 color in Gardner scale, thus meeting industrial specifications.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:.....	15
2.1. Aceite crudo de pescado:	15
2.2. Características generales del aceite crudo de pescado:.....	17
2.3. Componentes del aceite crudo de pescado:	22
2.4. Tecnología del aceite:.....	24
a. Desgomado:	28
b. Neutralizado:	29
c. Lavado y secado:	32
d. Blanqueado o decoloración:	33
e. Filtrado:.....	41
2.5. Características del aceite Semirrefinado de Pescado:	44
2.6. Metodología Superficie Respuesta.....	49
a. Factores.	50
b. Respuesta.....	50
c. Función de respuesta.	50
d. Función de respuesta predicha.	50
e. Superficie de respuesta.....	51
f. Gráfica de contornos.	52

g.	Región experimental.....	52
h.	Diseños experimentales para ajustar Superficies de Respuesta .	53
i.	Diseños para ajustar modelos de primer orden	53
j.	Diseños para ajustar modelos de segundo orden	54
k.	Diseño central compuesto (DCCR).....	55
3.	MATERIALES Y MÉTODOS:.....	56
3.1.	Materiales	56
a.	Materia Prima:	56
b.	Materiales:	56
c.	Equipos:.....	57
d.	Reactivos y soluciones:	57
3.2.	Metodología:.....	59
3.2.1.	Esquema experimental:	59
3.2.2.	Diseño Experimental	60
3.2.3.	Análisis estadístico:	63
3.2.4.	Metodología para el análisis fisicoquímico:.....	65
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES:.....	69
4.1.	Caracterización de la materia prima.....	69
4.3.	Modelo matemático y Superficie Respuesta para el % de ácidos grasos libres:	76
4.4.	Modelos matemáticos y Superficie Respuesta para Color:	82
□	Superficie Respuesta.....	93

4.5. Caracterización del producto terminado:	96
4.6. Balance de materia y Energía:	100
4.6.1. Balance de Materia:	100
4.6.2. Balance de Energía:	102
5. CONCLUSIONES:	103
6. RECOMENDACIONES:	105
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Evaluación de Calidad del aceite crudo de pescado	16
Tabla 2: Características del aceite crudo de pescado.....	18
Tabla 3: etapas del pre refinado.....	27
Tabla 4: Cálculo de vacío/ presión	33
Tabla 5: Propiedades físico-químicas de los aceites crudos, blanqueado	41
Tabla 6:Características del aceite de pescado refinado.....	44
Tabla 7: Especificaciones industriales de calidad para el aceite decolorado (semirrefinado)	45
Tabla 8: Valores α de según número de variables	60
Tabla 9: Diseño codificado para la evaluación	61
Tabla 10: Valores utilizados en DCCR para dos factores	62
Tabla 11: Matriz de simbolización de resultados.....	62
Tabla 12: ANOVA para las respuestas Y1 y Y2.....	64
Tabla 13: Caracterización fisicoquímica de la materia prima	69
Tabla 14: Perfil de ácidos grasos de la materia prima	73
Tabla 15: Matriz de respuestas a los tratamientos.....	74
Tabla 16: ANOVA para la variable respuesta % AGL	76
Tabla 17: Coeficiente de regresión para la variable respuesta %AGL	78
Tabla 18: Valores estimados de % AGL empleando el modelo ajustado.....	79
Tabla 20: Coeficiente de regresión para la variable respuesta color-Luminosidad.....	86
Tabla 21: Valores estimados de la Luminosidad empleando el modelo ajustado	87
Tabla 22: ANOVA para la variable respuesta color, Cromaticidad.....	89

Tabla 23: Coeficiente de regresión para la variable respuesta color, Cromaticidad.....	91
Tabla 24: Valores estimados de la Cromaticidad, empleando el modelo ajustado	92
Tabla 28: Valores óptimos la variable respuesta color.....	95
Tabla 30: Perfil de Ácidos Grasos del aceite decolorado de pescado	98
Tabla 31: Balance de materia del proceso de decoloración del aceite crudo de pescado	101
Tabla 32: Balance de energía del proceso de decoloración del aceite crudo de pescado	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales ácidos grasos poli insaturados	20
Figura 2: Ácido docosahexanoico	21
Figura 3: Ácido eicosapentanoico	22
Figura 4: activación ácida de las tierras de blanqueo	35
Figura 5: Vías de oxidación b-caroteno utilizando tierra activado (ABE) y natural (NBE)	38
Figura 6: Cambio de color del aceite crudo de pescado durante el proceso....	42
Figura 7: Proceso de decolorado (semirrefinado) de aceite crudo de pescado	43
Figura 8: Espacio de color CieLab	46
Figura 9: Carta de color a y b.....	47
Figura 10: Luminosidad contra Cromaticidad.....	49
Figura 11: Superficie respuesta en dos dimensiones.....	51
Figura 12: Gráfica de contornos.....	52
Figura 13: Superficie de respuesta tridimensional	53
Figura 14: secuencia experimental	59
Figura 15: Muestra de materia prima	70
Figura 16:Cromatograma de materia prima	72
Figura 17: Gráfica de Efectos principales para % ácidos grasos libres.....	77
Figura 18: Gráfica de superficie respuesta para el % ácidos grasos libres	80
Figura 19: Gráfica de contornos para el % de ácidos grasos libres	80
Figura 20: Gráfica de Efectos principales para la Luminosidad	84
Figura 21: Gráfico de Superficie respuesta para la Luminosidad.....	88
Figura 22: Gráfico de Contornos para la Luminosidad.....	88
Figura 23: Gráfico de Efectos principales para Cromaticidad	90

Figura 24: Gráfico de Superficie respuesta para la Cromaticidad	93
Figura 25: Gráfico de Contornos para la Cromaticidad	93
Figura 26: Colores obtenidos a diferentes valores de temperatura de secado y presión de vacío.....	95
Figura 27: Apariencia del producto terminado óptimo	99
Figura 28: Flujograma de balance de materia.....	100
Figura 29: Recepción de materia prima	111
Figura 30: Desgomado.....	112
Figura 31: Neutralizado	113
Figura 32: Lavado	114
Figura 33: Secado.....	115
Figura 34: Decolorado.....	116
Figura 35: Despacho.....	117
Figura 36: Análisis de % ácidos grasos libres.....	118
Figura 37: Análisis de Índice de anisidina	119
Figura 38: Espectrofotómetro UV-VIS.....	120
Figura 40: Análisis de Índice de Yodo.....	122
Figura 41: Determinación de color Escala Gardner	123
Figura 42: Colorímetro Escala Gardner	123
Figura 43: Determinación de color CieLab.....	124
Figura 44: Determinación de Perfil de ácidos grasos.....	126
Figura 45: Cromatógrafo de gases Perkin Elmer, Clarus 400.....	128

ÍNDICE DE APÉNDICES

APÉNDICE 1: proceso de decoloración del aceite crudo de pescado	111
APÉNDICE 2: análisis fisicoquímicos	118
APÉNDICE 3: cálculos para balance de materia y energía	129

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento que sufren las grasas se realizan con el fin de su utilización en la fabricación de jabón, cosméticos, pinturas, elaboración de compuestos para la industria textil, lubricantes, etc.

Décadas atrás comenzó a utilizarse el aceite de pescado hidrogenado para la fabricación de mantecas y margarinas de mesa, y también en forma no hidrogenada en la fabricación de pinturas y barnices por sus propiedades secantes (fijar el oxígeno y formar una consistencia tensa y dura en contacto con el aire), de tal manera que el aceite de pescado pasó de ser un segundo producto a materia prima de otros productos terminados. (Valenzuela, 2012)

Los aceites son sometidos a refinación ya sea química o física con la finalidad de que cumplan con ciertas características para consumo humano tales como: color claro, sabor suave y estabilidad oxidativa. El blanqueo, es la operación más crítica en ambas refinaciones, ya que en esta etapa son removidos parcialmente impurezas (peróxidos, clorofilas, carotenoides, jabones, metales traza, compuestos poliaromáticos y fosfolípidos) y compuestos deseables nutrimentalmente (tocoferoles y esteroides). (Gonzales *et al*, 2005)

La concentración de pigmentos se reduce considerablemente por efecto de las condiciones extremas durante las etapas de blanqueo y desodorización. Los adsorbentes activados como los aluminosilicatos hidratados, son comúnmente denominados tierras de blanqueo. Estos minerales son purificados y activados por medio de tratamientos ácidos

originando un cambio en la estructura cristalina y un aumento en su área superficial y capacidad de adsorción. (Gonzales *et al*, 2005)

En este trabajo de investigación se ha planteado la siguiente pregunta:
¿Cuál es la temperatura de secado y presión de vacío óptimos para la decoloración del aceite crudo de pescado?

Los objetivos considerados en el presente trabajo de investigación fueron:

- ❖ Optimizar la temperatura de secado y presión de vacío en la decoloración del aceite crudo de pescado.
- ❖ Evaluar las características fisicoquímicas del aceite crudo.
- ❖ Caracterizar el producto final que posea las condiciones óptimas de operación.
- ❖ Realizar el balance de materia y energía del proceso decoloración del aceite crudo de pescado.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:

2.1. Aceite crudo de pescado:

Los productos crudos son rechazados desde un punto de vista de aceptabilidad como alimentos grasos debido al aroma, gusto y color que ellos dan al aceite o debido a que reducen su estabilidad vida propia al producto.

La calidad de aceite de pescado crudo se ve afectada por los siguientes factores: tipo de aceite (de capelán, lacha, anchoa), condición de la materia prima en el momento de extracción, del proceso de extracción, de la historia de almacenamiento del aceite. (F.V.K. Young, 1986)

Los aceites crudos presentan una serie de componentes no deseables para el consumo humano, tales como: fosfátidos (lecitinas), pigmentos colorantes, ácidos grasos, peróxidos, jabón, impurezas en estado coloidal (gomas). Éstos deberán ser eliminados por los procesos subsiguientes, permitiendo así que el producto final pueda ser consumido (Arroyo R. J., s.f.). Los parámetros que se miden a la materia prima de entrada son:

Tabla 1: Evaluación de Calidad del aceite crudo de pescado

Evaluación	Significado
Humedad %	A efectos contractuales y rendimiento
Impurezas insolubles %	A efectos contractuales y rendimiento
Ácidos grasos libres (FFA) %	A efectos contractuales, rendimiento & calidad general
Índice de peróxidos (PV) mEqO ₂ /Kg	Mide compuestos de oxidación primaria
Índice de Anisidina (AV)	Mide compuestos de oxidación secundaria (determina insaturación de compuestos carbonilo)
Índice de Yodo (IV)	Para identificar el tipo de pescado para hidrogenación
Color	Indicador de calidad
Hierro (Fe) pg/g	Catalizador de autooxidación
Cobre (Cu) pg/g	Catalizador de autooxidación
Fósforo H g/g	Tratamiento de refinación. Catalizador
Azufre Hg/g	Tratamiento de refinación/ catalizador
Jabón Hg/g	Indica la adulteración con aceite de álcali refinado

Fuente: F.V.K. Young, 1986

2.2. Características generales del aceite crudo de pescado:

Todos los aceites y grasas crudas que se utilizan para fines comestibles o no contienen triglicéridos. Estas sustancias, con la excepción de tales origen natural antioxidantes como tocoferoles, algunos compuestos de sabor natural y vitaminas o provitaminas, en detrimento de la aceptabilidad del aceite o grasa como un producto alimenticio, por el sabor o color que dan a el aceite, o porque reducen su estabilidad o vida útil. El propósito de refinación es para eliminar los componentes no deseados a fin de lograr una especificación nacional o internacional, conservando, en la medida de lo posible, las características deseables mencionadas anteriormente (*F.V.K. Young, 1986*).

Los análisis significativos para evaluar la calidad del aceite crudo de pescado se observan en la siguiente tabla:

Tabla 2: Características del aceite crudo de pescado

Humedad e Impurezas	Usualmente entre 0.5% - 1%
AGL (como ác. oleico)	2 - 5%
V. A.	4 -60
V. I.	Capelin 95 – 160
	Herring 1 15 – 160
	Menhaden 150 200
	Sardine 160 – 200
	Anchoveta 180 - 200 up
Color	Gardner 14
Hierro	0.5 - 7.0 pg/g
Cobre	Menos que 0.3 g/g
Fósforo	5- 100 pg/g
Azufre	Niveles sobre 30 pg/g dará lugar generalmente a dificultades con la hidrogenación

Fuente: F.V.K. Young, 1986

El aceite crudo de pescado tiene una composición química compleja que depende de diversos factores, como la estructura de ácidos grasos, los cuales varían considerablemente en función de la especie de pescado y, en cierta medida, de la composición del plancton con que éste se alimentó y de la época del año. Todo

ello influye en las propiedades del aceite tanto para sus aplicaciones comestibles como en las técnicas para elaborarlo. Los aceites de pescado se prestan a una fácil oxidación y se puede alterar hasta rancidez durante la extracción y el almacenamiento; esta oxidación se acelera por el calor, la luz y la presencia de catalizadores y puede ser contrarrestada administrando antioxidantes, o almacenándolos en lugares oscuros. Debido a sus propiedades nutritivas, entre ellas su gran valor energético, los aceites resultan elementos indispensables en el régimen de alimentación de hombres y animales, además de que contienen vitaminas solubles A, D y E. Los aceites de pescado tienen multitud de aplicaciones; se utilizan principalmente en la industria de la margarina, grasas de pastelería y aceites comestibles, y para esto se decoloran; además, gracias a la diversidad de sus propiedades resultan útiles para otros procesos, en particular para elaborar barnices y aceites secantes. Actualmente se emplean sus ácidos grasos de tipo Omega en farmacia y medicina y con fines de investigación científica. (Arroyo R. J.,s.f.)

Los ácidos grasos Omega-3 y omega-6 son conocidos como ácidos grasos esenciales debido a que son importantes para la buena salud, pero el cuerpo no puede producirlos por sí solo, de tal manera que los debe obtener de los alimentos, tales como pescado de agua fría, incluyendo el atún, el salmón y la caballa. También se encuentran en los vegetales de hoja verde, aceite de

semillas de linaza y ciertos aceites vegetales. Se ha demostrado experimentalmente que el consumo de grandes cantidades de omega-3 aumenta considerablemente el tiempo de coagulación de la sangre, lo cual explica por qué en comunidades que consumen muchos alimentos con omega-3 (esquimales, japoneses, etc.) la incidencia de enfermedades cardiovasculares es sumamente baja. Algunas experiencias sugieren también que el consumo de omega-3 tiene efectos benéficos sobre el cerebro. El omega-3 es un objetivo añadido a ciertos alimentos funcionales que son enriquecidos artificialmente con omega-3 como puede ser la leche, la leche de soya, los huevos, etc. (Primo Y. E., 1995)

La relación de los principales ácidos grasos poli insaturados presentes en los aceites de pescado son los siguientes:

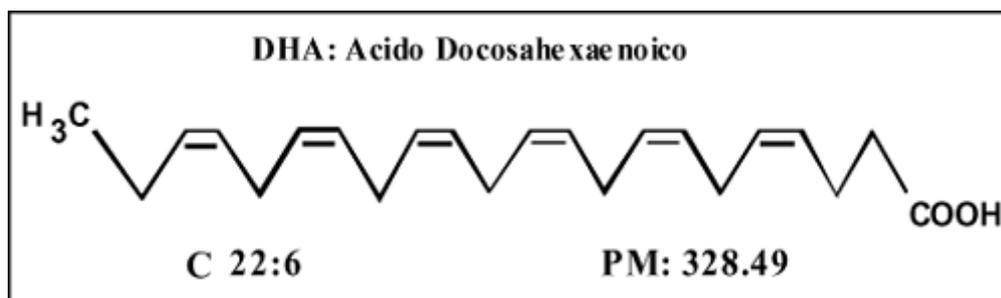
Nombre común	Nombre químico	Fórmula global	Omega
Oleico	9-octodecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	$\omega 9$
Linoleico	9,12-octodecadienoico	$C_{18}H_{34}O_2$	$\omega 6$
Linolénico	9,12,15-octadecatrienoico	$C_{18}H_{34}O_2$	$\omega 3$
EPA	5,8,11,14,17-eicosapentanoico	$C_{20}H_{30}O_2$	$\omega 3$
Araquidónico	5,8,11,14-eicosatetraenoico	$C_{20}H_{32}O_2$	$\omega 6$
DHA	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	$C_{22}H_{32}O_2$	$\omega 3$
Clupanodónico	4,8,12,15,19-docosapentaenoico	$C_{22}H_{34}O_2$	$\omega 3$

Fuente: Roldán A. D., (s.f.)

Figura 1: Principales ácidos grasos poli insaturados

❖ **Ácido docosahexaenoico (DHA)**

La importancia de este ácido graso radica en que es componente de los tejidos cerebrales del hombre y de la retina de los ojos, además ayuda en la transmisión de impulsos nerviosos al sistema nervioso central. Las investigaciones realizadas sobre el uso de ácidos grasos de tipo omega en la alimentación humana, indican que el consumo de algún ácido graso omega en especial no es suficiente para mostrar efectos positivos a la salud, al parecer ello se lograría por la proporción o relación que presentan los contenidos de ácidos grasos omega-6 respecto a los omega-3, en los alimentos. (Roldán A. D., rev. 2015)



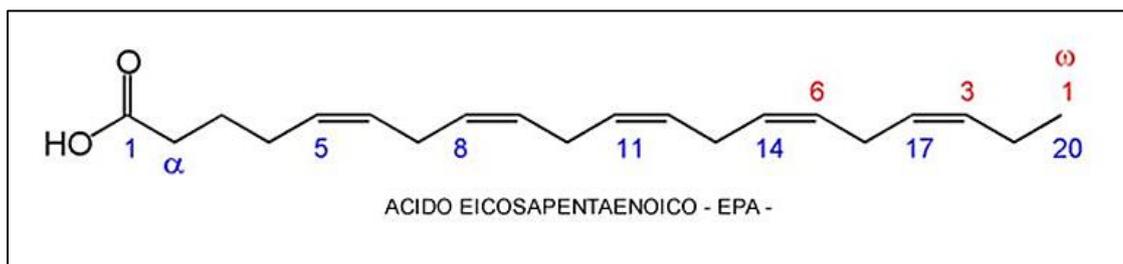
Fuente: Roldán A. D., (s.f.)

Figura 2: Ácido docosahexanoico

❖ **Ácido eicosapentaenoico (EPA)**

Es miembro de la familia de ácidos grasos omega-3 y se origina de la prostaglandina, la cual controla la circulación de la sangre al igual que otras funciones arteriales. Por otro lado ayuda a reducir el colesterol de baja densidad y ayuda a elevar los niveles de colesterol de alta densidad. Por otro lado, la prostaglandina es

directamente responsable de la producción de plaquetas en la sangre, las cuales actúan como “parches” reforzando las arterias y venas que permiten una buena circulación de la sangre, particularmente en los pequeños capilares del corazón, combate la trombosis y enfermedades del sistema circulatorio. (Roldán A. D., s.f.)



Fuente: Roldán A. D, (s.f.)

Figura 3: Ácido eicosapentanoico

2.3. Componentes del aceite crudo de pescado:

- Aceite crudo:*
- Glicéridos
 - Otras sustancias o “impureza”

❖ Impurezas:

Las impurezas que se encuentran en los aceites crudos pueden ser agrupadas de acuerdo a su efecto.

a) Hidrolítica por ejemplo la humedad, la materia insoluble, ácidos grasos libres, mono y diglicéridos, enzimas, jabón.

b) oxidativo, por ejemplo, trazas de metales, productos de oxidación, pigmentos, tocoferoles, fosfátidos.

c) Catalizadores-inhibidores de sustancias es decir, que inhiben la reacción de hidrogenación por ejemplo fosfátidos, productos de oxidación y compuestos que contienen nitrógeno, azufre y halógenos.

Los efectos de un cuarto grupo que incluye hidrocarburos, terpenos, resinas, esteroides, ceras y azúcares son menos conocidos, pero algunos de los compuestos insaturados en este grupo se sabe que tienen gustos y olores desagradables. (F.V.K. Young, 1986)

También pueden ser agrupados según su estado:

a. Partículas insolubles:

Se incluyen: Restos de materia prima, mucílago, polvo, materias minerales y trazas de humedad. Son separadas del aceite por medios mecánicos, sedimentación, filtración o centrifugación.

b. Materias en suspensión coloidal:

Se incluyen: Fosfolípidos (cefalina y lecitina), hidratos de carbono, mucílago y complejos proteicos. Son separados con vapor, agua caliente o electrolitos, seguidos de una sedimentación, centrifugación o filtración. Se pueden utilizar adsorbentes u otros agentes depuradores.

c. *Materias solubles:*

Se incluyen: ácidos grasos libres, mono y diglicéridos, materias colorantes (carotenoides y clorofila), cetonas y aldehídos, esteroides y otras todavía no bien conocidas. Son separados con procedimientos de neutralización, lavado, decoloración con sustancias adsorbentes y winterización (Roldán A. D., s.f.)

2.4. **Tecnología del aceite:**

Se refinan las grasas para eliminar en mayor o menor medida las sustancias extrañas que perjudican el color, el olor y el sabor (acidez) del aceite (F.V.K. Young, 1986). Estas sustancias extrañas aparecen por factores tales como el estado de conservación de la materia prima, muy propicia a la fermentación y consiguiente alteración de sus constituyentes, el sistema de extracción utilizado y el grado de agotamiento alcanzado en el mismo.

A continuación se presentan cuáles son estas sustancias extrañas y el modo de eliminarlas:

- *Materias sólidas libres:* pequeñas partículas de semillas, si es el caso, y harinas muy finas, insolubles.

Eliminación: se separan (desfangando) antes del almacenamiento del aceite a tratar mediante una centrifuga con descarga intermitente de las impurezas.

- *Sustancias sólidas en estado coloidal:* mucílagos, fosfátidos, pectinas, proteínas, resinas, etc.

Eliminación: son responsables de la turbiedad del aceite. Su eliminación se lleva a cabo por coagulación de la dispersión coloidal con ayuda o no de un floculante. Superados los métodos discontinuos con H_2SO_4 , que en ocasiones daban lugar a la sulfonación irreversible del aceite, HCl o vapor de agua en presencia de NaCl en disolución, el desgomado se realiza en continuo a 65-75°C con agua o disoluciones sumamente diluídas de ácidos (fosfórico, oxálico, cítrico, etc.) como agentes floculantes. El procedimiento se completa con la decantación o centrifugación del sólido precipitado. El aceite se lava con agua hasta neutralidad. Cuando la separación de ácidos libres es de tipo químico, la neutralización del aceite resultante del desgomado se efectúa por saponificación con hidróxido sódico. Es importante respetar el intervalo de temperaturas citado para esta operación; por debajo de 65°C la viscosidad del aceite es demasiado elevada, mientras que por encima de 75°C se favorece la solubilidad de las gomas que se pretenden separar.

- *Sustancias colorantes: clorofilas y otros pigmentos.*

Eliminación: La decoloración de las sustancias requiere una deshidratación previa del aceite. Para ello, se trata, ya sea en continuo o por cargas, a 60-80°C y 50-70 mm de Hg,

para luego proceder a su decoloración a 100-110°C, por adsorción sobre tierras o carbón activo durante aproximadamente 30 minutos. (Las grasas como materia prima). (Primo Y. E., 1995)

La operación de refinado convencional consiste en los siguientes pasos. El primer paso es el desgomado para eliminar fosfolípidos. En segundo lugar, se neutralizaron AGL con hidróxido de sodio (NaOH) para producir un jabón que luego puede ser eliminado con el resto de fosfolípidos por centrifugación. Los pigmentos son luego adsorbidos por las arcillas de blanqueo activadas con ácido. Por último, el aceite se destila a vapor de alta vacío para retirar de él trazas de ácidos grasos libres, aldehídos, cetonas y otros compuestos volátiles (Özlem Tokuşoğlu, 2008). El propósito de cada etapa se observa en la siguiente tabla:

Tabla 3: etapas del pre refinado

ETAPA	PROPÓSITO
DESGOMADO	Modificación de fosfolípidos, metales traza, pigmentos, proteínas, para la extracción en fase acuosa.
NEUTRALIZACIÓN	La reducción o eliminación de los ácidos grasos, fosfolípidos, metales traza. Pigmentos, azufre, compuestos insolubles de aceite. Solubles en agua.
LAVADO	Eliminación de jabón.
SECADO	Evaporación de agua.
BLANQUEO	Reducción de pigmentos. Productos de oxidación, metales traza. Azufre: la eliminación de restos de jabón.
FILTRADO	La eliminación de tierra de blanqueo gastado.

Fuente: F.V.K. Young, 1986

a. Desgomado:

Uno de los métodos más antiguos y efectivos es el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado a temperaturas bajas o moderadas, pero se requiere cuidado y experiencia para lograr resultados satisfactorios. Recientemente se han usado los ácidos cítrico o fosfórico, o una combinación de los dos. El ácido tiene el efecto de precipitar y carbonizar las proteínas, pigmentos colorantes, etc. Es importante tener una agitación intensa durante la mezcla para evitar reacciones (*Tecnologías limpias*). La separación de los mucílagos y fosfátidos se puede realizar utilizando agua y ácido fosfórico. (Roldán A. D., rev. 2015)

Procedimiento más utilizado a nivel local utiliza un tanque con agitación mecánica y sistemas de vapor. El aceite crudo es calentado hasta aproximadamente 80 °C y se mezcla con solución de ácido cítrico o fosfórico (100 ppm). Las gomas lleguen a ser hidratadas (flóculos) y apartadas del aceite.

Relación 5:1, aceite: solución, a la misma temperatura.

Agitación durante 10 a 15 minutos

Durante el proceso ocurre la siguiente reacción:

*Fosfátidos + Ácido Fosfórico Esteres de ácido Fosfórico + Ácido
Graso*

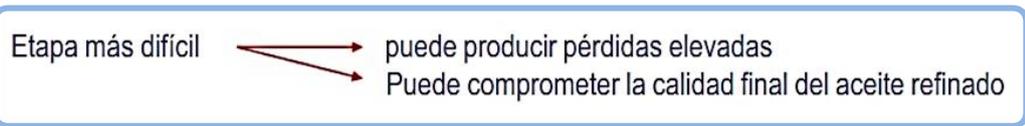
b. Neutralizado:

Se conoce que por hidrólisis el aceite se desdobra en



Neutralizado es un proceso realizado para retirar ácidos grasos libres del aceite depurado, tiene por finalidad reducir la acidez del aceite hasta los límites aceptados para aceites refinados (0,05% AGL).

Proceso químico también conocido como saponificación La reacción permite la formación de una sal conocida como jabón Agentes neutralizantes: Álcalis cáusticos, mixtos Carbonatos Sustancias amoniacales y sódicas



Actualmente la neutralización con soda cáustica es el método más usado por:

- ❖ Sencillez de su procedimiento.

- ❖ Sencillez de la instalación.
- ❖ Reducido costo operativo.
- ❖ Neutralización con álcalis cáusticos.

El álcali más empleado es el hidróxido de sodio o soda cáustica. Neutraliza y decolora simultáneamente. Puede saponificar parte del aceite neutro. En sistemas continuos se utiliza carbonato y bicarbonato de sodio. Reacción química de la saponificación es reversible. Las condiciones de presión y temperatura, determinan la dirección de la reacción:



Presión atmosférica y temperatura de 60 – 80°C =
saponificación

Presión alta (30 atmósferas) y elevada temperatura (>200°
C) = hidrólisis

Por ser reversible la saponificación, es influenciada por:

- ❖ La pureza del aceite o grasa.
- ❖ La temperatura del proceso de neutralización.
- ❖ Concentración de la solución alcalina.
- ❖ Tiempo de saponificación.

Industrialmente la neutralización puede realizarse según tres procedimientos:

- ❖ Empleando soluciones cáusticas fuertes o concentradas.
- ❖ Empleando soluciones cáusticas débiles.
- ❖ Empleando soluciones cáusticas mixtas.

Normalmente la cantidad estequiométrica de lejía no es suficiente para neutralizar toda la acidez orgánica presente en el aceite porque parte de dicha lejía se utiliza para extraer las gomas residuales, sustancias colorantes y saponificación parcial de los glicéridos. En la práctica se agrega una cantidad mayor que la calculada (Roldán A. D., rev. 2015). La concentración de soda cáustica utilizado para el neutralizado es usualmente fuerte debido a que los ácidos grasos libres es mayor que 1.5% y también debido al efecto o acción de disolución de la soda concentrada en los pigmentos del aceite. (*F.V.K. Young, 1986*).

Es frecuente encontrar que las unidades de la concentración de las lejías para neutralizar aceites estén dadas en: densidad (d), grados Baumé (°Be), Normalidad (N) o porcentaje en solución (%). Es común utilizar una de las series de lejías entre 12° y 20°Be clasificadas de dos en dos grados. Es recomendado emplear lejías de 12° o 14°Be para aceites de baja acidez. (Roldán A. D., s.f.)

Un aceite neutralizado típico, debe tener las siguientes características (*F.V.K. Young, 1986*):

- ❖ Acidez libre: <0.1%,
- ❖ Fosfolípidos: < 10 ppm,
- ❖ Jabón: < 50 ppm,
- ❖ Humedad: < 0,1 %,
- ❖ Impurezas: ausencia

c. Lavado y secado:

Después de la neutralización el aceite es lavado y secado. Permite eliminar restos de jabón residual Se utiliza agua blanda y sistema de vacío en el secado (22 mm de Hg).

Procedimiento de lavado:

Se carga el tanque de lavado con una cantidad establecida de aceite neutro y se calienta hasta unos 90°C con vapor indirecto Posteriormente, se adiciona, mediante ducha, agua blanda caliente a 100°C y se agita de forma simultánea por varios minutos.

Es frecuente utilizar la proporción 5:1, aceite: agua

Se detiene la agitación y se retira el agua de lavado por decantación o centrifugación. (Roldán A. D., s.f.)

Aceite + Acetona + Azul de bromofenol al 1%

→ Titulación HCl 0,01 N

La presión de vacío minimiza la interacción del aceite y el aire que resulta en bajos índices de peróxidos, valores de anisidina y color del aceite decolorado (Brooks *et al*, 2013)

La presión de vacío puede expresarse como se indica a continuación:

Tabla 4: Cálculo de vacío/ presión

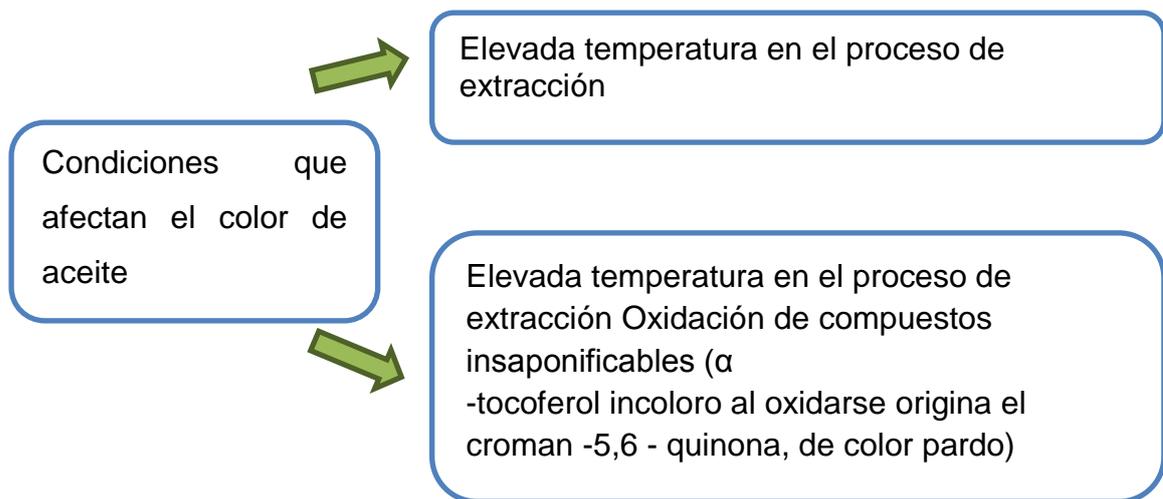
Tabla de cálculo de vacío/presión					
Presión absoluta	Vacío relativo	bar	Kpa	atm	mmhg
900	10%	-0,101	-10,1	-0,103	-76
800	20%	-0,203	-2,03	-0,207	-152
700	30%	-0,304	-3,04	-0,31	-228
600	40%	-0,405	-4,05	-0,413	-304
500	50%	-0,507	-5,07	-0,517	-380
400	60%	-0,608	-6,08	-0,62	-456
300	70%	-0,709	-7,09	-0,723	-532
200	80%	-0,811	-8,11	-0,823	-608
100	90%	-0,912	-9,12	-0,93	-684

Fuente: Técnicas de vacío en la manipulación

d. Blanqueado o decoloración:

El blanqueo se efectúa de varias maneras, pero el método más importante en la industria es la decoloración por adsorción, en la que materiales con alta actividad superficial, tales como tierras blanqueantes o carbón activado, retienen las sustancias colorantes por adsorción; otro tipo de blanqueo, es mediante calor y es efectivo en carotenoides para lo cual se usa en gran escala en combinación con el blanqueo por adsorción y el proceso de desodorización. (Gonzales *et al.*, 2005)

Tiene por finalidad eliminar materias colorantes muy solubles en el aceite como: Caroteno, Xantofila, Clorofila, otras no definidas y atribuidas al proceso inadecuado, oxidación, almacenamiento, etc. Se conoce: Las coloraciones comunes son amarillo, anaranjado o verduzco característico. (Edward, Bailey, 1961)



El blanqueado del aceite se basa en el proceso de adsorción. Se realiza en un tanque con agitación y sistema de secado, con frecuencia es el mismo tanque de lavado. Se utilizan tierras o arcillas adsorbentes naturales o activadas. (Roldán A. D., rev. 2015)

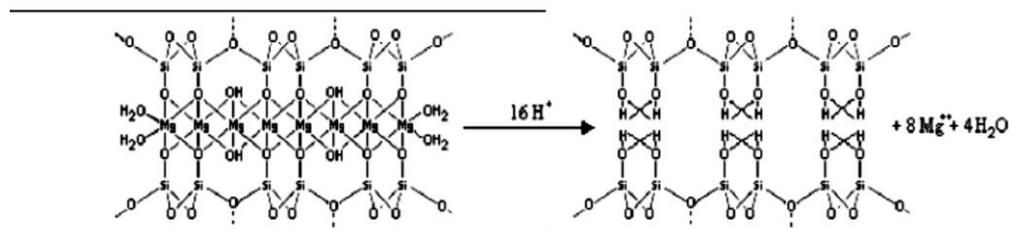
Tierras activadas: 100 a 121° C

Tierras naturales: 90 a 99° C

❖ TIERRA ACTIVADAS DE BLANQUEO:

Las tierras de blanqueo poseen los siguientes componentes: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO y MgO , otros Mn_2O , K_2O y CO_2 .

Su activación mediante ácidos elimina iones de Mg^{2+} dejando un gran número de grupos silanol de gran actividad (Si-OH) en los sitios absorbentes. Esta activación también imparte cambios en la estructura del poro y las propiedades físico-químicas de la estructura de la arcilla, como se puede ver en la siguiente Figura:



Fuente: Sabahet al, 2007

Figura 4: activación ácida de las tierras de blanqueo

La heterogeneidad de su superficie (diferentes centros ácidos) y presencia de poros hace que las moléculas de pigmentos (beta carotenos) sean absorbidos a temperaturas superiores de $100\text{ }^\circ\text{C}$, ya que a esa temperatura se abren los poros con mayor facilidad (Sabahet al, 2007)

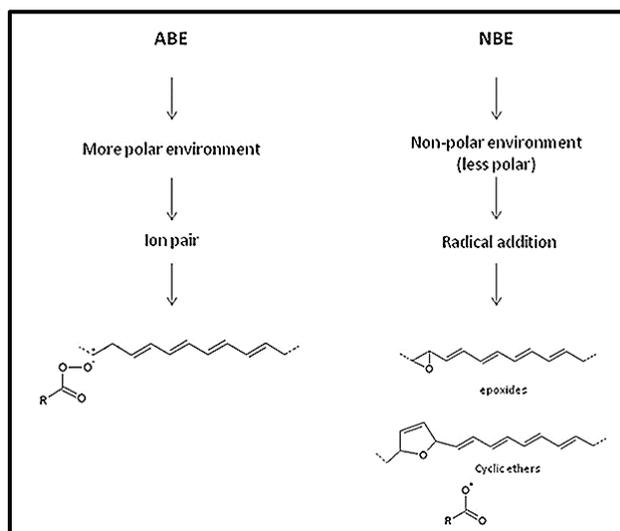
El tamaño muy pequeño de las partículas y la fina estructura capilar de las tierras activadas son causa, generalmente, de que éstas absorban y retengan una elevada proporción de grasa en la torta de prensa.

Estos porcentajes son considerados como pérdidas.

El mecanismo de adsorción está dominado por condiciones de temperatura, tiempo de contacto y presión. Esta operación se realiza a una temperatura promedio de 70-80° C y con una presión de vacío cercana a los 60-70 mmHg. En estas condiciones el agua se evapora y condensa separadamente. Luego del blanqueo del aceite con tierras decolorantes, ésta presenta un aumento en la acidez debido al tratamiento con ácidos minerales que se le habían aplicado a las tierras. Cuando el proceso de decoloración con tierras adsorbentes ha terminado, éstas arrastran entre 20 y 30 % en peso de aceite, convirtiéndose en el mayor residuo sólido del proceso. Esta es la denominada torta. (Edward, Bailey, 1961)

Durante el blanqueo, compuestos tales como fosfolípidos, colorantes, jabones, contaminantes y productos de peroxidación de lípidos se eliminan para obtener características deseables en aceites comestibles. El blanqueo de adsorción es principalmente afectada por la temperatura y la humedad, pero la estructura y el tipo de tierra de blanqueo también juega un papel importante. La tierra decolorante activada es el adsorbente más utilizado en el blanqueo de aceite. Se adsorbe preferencialmente aquellos componentes que son catiónicos o polar en la naturaleza. En algunos procesos de refinación, sólo el 20%

del color relacionado carotenoide es eliminado durante el blanqueo (Silva *et al*, 2013). La polaridad del medio determina las vías de oxidación que sufre el β -caroteno: Los radicales se forman, por su parte, en los radicales polares carotenoides se forman cationes. Para ambos disolventes, el primer producto se forma un radical de adición entre el acilperoxil radical y la carotenoide. No obstante, en disolventes polares, un par ion compuesto por un anión peroxilo (ROO) y se forma un catión, que absorbe la radiación del infrarrojo cercano y después, se transforma en carotenoides catión radical. Aunque el aceite es no polar, poseer sitios negativos puede hacer una capa polar cerca de su superficie, el apoyo a las reacciones asociadas con ambientes polares. Los sitios cargados negativamente de la tierra de blanqueo activada, pueden absorber fácilmente aquellos cationes. De hecho, los compuestos catiónicos se adsorben preferentemente por centros de tierra ácida blanqueante. Las diferentes vías de la oxidación de los carotenos por efecto del ambiente que crea el tipo de tierra se observa en la siguiente Figura:



Fuente: Silva, 2013

Figura 5: Vías de oxidación *b*-caroteno utilizando tierra activado (ABE) y natural (NBE)

La capacidad de adsorción de minerales absorbentes depende de su estructura y propiedades de adsorción mineralógicas, como el área superficial, la distribución de tamaño de partícula, porosidad, y la acidez de la superficie. Requieren tratamiento químico por ácidos para crear el área de superficie y la porosidad necesaria. Los beneficios de tener una mayor actividad adsorbente y / o eliminación de impurezas (es decir, la eficiencia de blanqueo) mejorar a medida que aumenta la acidez de arcilla de un mineral base (pH disminuye con límite de acercarse pH 2). Sin embargo, el empleo de arcillas activadas por ácido puede tener efectos secundarios perjudiciales en el aceite; estos

incluyen el aumento de los niveles de ácidos grasos libres y la formación de ésteres indeseables (Brooks et al, 2013).

Las tierras activadas al tener mayor superficie para la retención de los pigmentos (carotenos), debido a su activación con ácido, generan un aceite decolorado más claro que las tierras naturales, sin embargo pruebas con otros tipos de aceites han demostrado que luego de la desodorización (si se desea obtener aceite refinado) se produce un color más claro usando las tierras naturales. (Silva et al, 2014)

Tiempo de decoloración de 25 a 30 minutos, hasta un color determinado.

Las tierras o arcillas blanqueadoras son retiradas con un filtro prensa. La medida de decoloración se realiza utilizando unidades Gardner, Lovibond y la densidad óptica a una longitud de onda específica, todas permiten cumplir con especificaciones de color en aceites de pescado. (Roldán A. D. s.f.)

El blanqueo es una de las etapas de este proceso que más genera cambios al aceite, aquí ocurre la disminución de tocoferoles y esteroides de manera significativa, debido a que son más sensibles a la luz, temperatura, alcalí y metales. (Torres et al, 2009). Asimismo durante la neutralización se puede llegar a reducir el valor total de oxidación, el cual se calcula $VT = 2V.P. + V.A$, donde V.P.

es el valor de índice de peróxidos y V.A. es el valor de índice de anisidina, debido a la adición de la tierra activada, sin embargo se debe mantener la agitación para así evitar la oxidación del aceite, el cual ocurre cuando la tierra deja de estar en suspensión (F.V.K. Young, 1986)

Plantas de procesamiento de semi-continuas son los preferidos para este tratamiento. La filtración eficaz para la eliminación de la arcilla es esencial porque las impurezas se adhieren a las partículas de arcilla que quedan en el aceite como catalizadores de autooxidación.

La arcilla activada, fabricada por tratamiento ácido de arcilla natural, es más eficaz en el blanqueo. La arcilla activada puede causar un aumento del contenido en ácidos grasos libres del aceite decolorado. (F.V.K. Young., 1982). Egbuna S.O.(2014) estudio los cambios fisicoquímicos de la decoloración del aceite crudo de palma, los cuales se pueden observar en la siguiente:

Tabla 5: Propiedades físico-químicas de los aceites crudos, blanqueado

Properties	Raw Palm Oil	Bleached oil
Colour (Physical Appearance)	Deep Orange	Orange yellow
Odour	...of Palm Oil	Palm fruit odour
Taste	...of Palm Fruit	Bland taste
Specific Gravity	0.9182	0.9025
Melting Point(°C)	38	40
Moisture (%)	1.3	0.3
Refractive Index	1.4514	1.4562
Free Fatty Acid (%)	3.80	2.80
Lovibond Red Unit (1" Cell)	23	5.8
Anisidine Value (M.eq/kg)	8.2	6.40
Peroxide Value (M.eq/kg)	5.8	4.20
Phosphorous (Ppm)	9.0	0.5
Iron (Ppb)	350	20
Saponification Value	200	205
Iodine Value	45	45.2

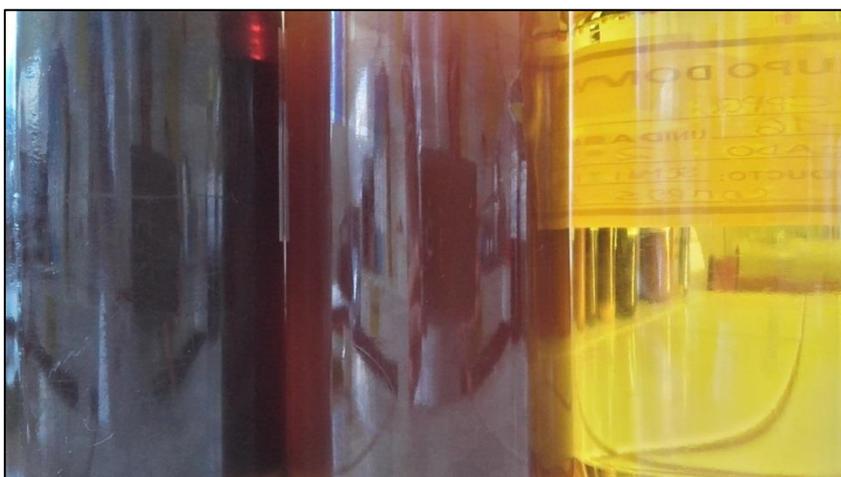
Fuente: Egbuna S.O., 2014

e. Filtrado:

Sistema de medición con unidades de color Gardner. Este sistema utiliza una serie de tubos llenados y sellados con soluciones de Cloruro de Cobalto y Platino de diferentes concentraciones, las cuales se corresponden a los conocidos valores de los números 1 al 18 de la escala de colores de amarillamiento Gardner. Las soluciones son estandarizadas a 25 °C (77 °F). Las evaluaciones visuales realizadas entre 20 y 30 °C (68 y 86 °F) son sustancialmente correctas. Ej. Color Gardner 9.

El Sistema Lovibond determina el color por comparación entre el color de la muestra de aceite y los estándares de

vidrios coloreados de amarillo y rojo del colorímetro. La escala del Lovibond consiste de lecturas en los colores rojo, amarillo, azul y neutro, aunque las lecturas en el rojo y en el amarillo son las más usadas. Este método es aceptado internacionalmente para la medición del color en aceites y grasas vegetales y animales. Ej. Color Lovibond 45 (rojo); Lovibond 51/4 (rojo/amarillo). (www.tecnologíaslimpias.org)



De izquierda a derecha: aceite crudo de pescado, aceite neutralizado, aceite decolorado (semirrefinado)

Figura 6: Cambio de color del aceite crudo de pescado durante el proceso

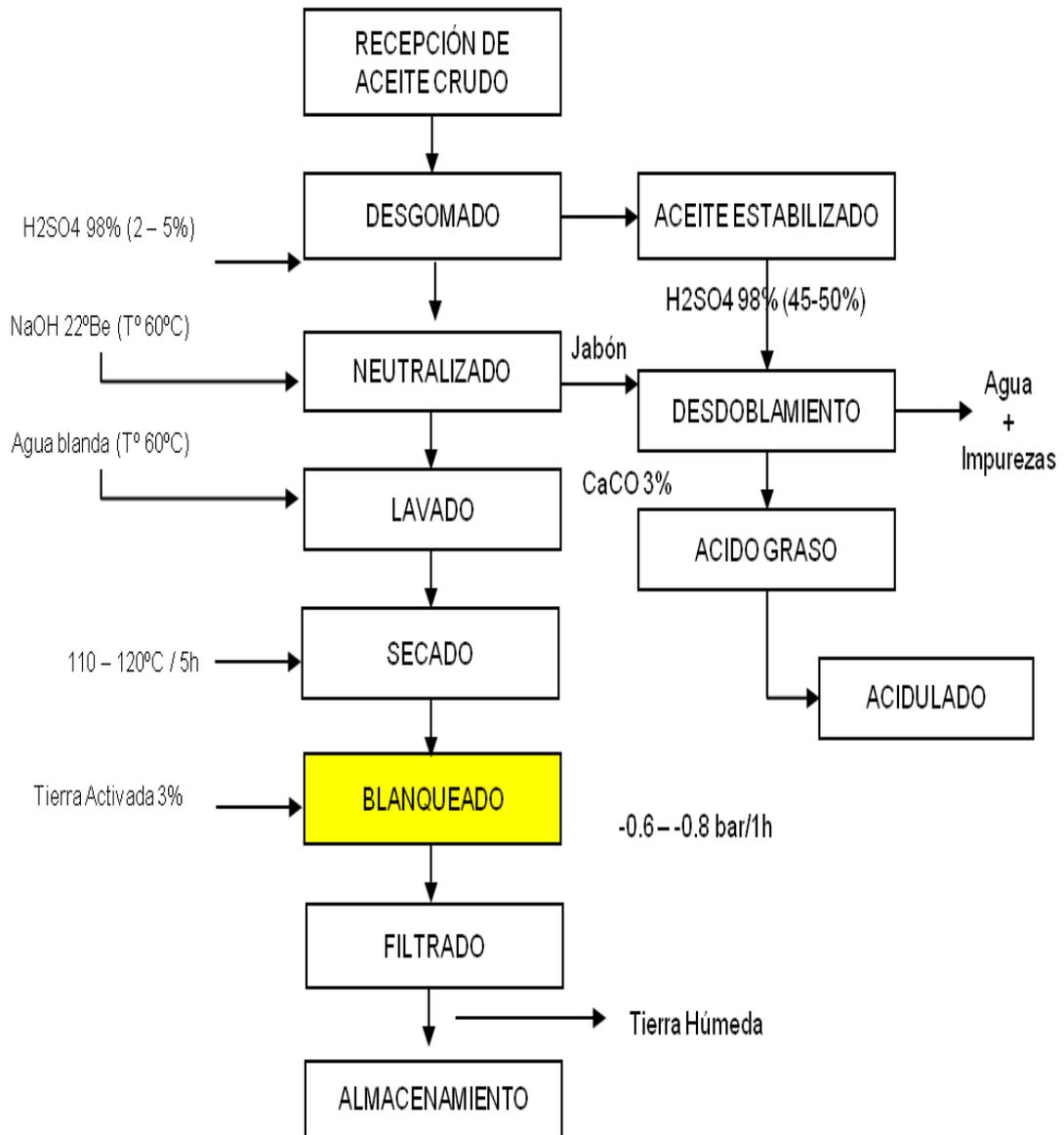


Figura 7: Proceso de decolorado (semirrefinado) de aceite crudo de pescado

2.5. Características del aceite Semirrefinado de Pescado:

El conocimiento de las características de los aceites de pescado semirrefinado o refinado es muy importante, ya que determina los usos y precio. De acuerdo con las directrices de calidad indicados por Hamm (2009), Bimbo (1998) y la Norma del Codex (1981) algunas características se indican en la Tabla 6. En cuanto al índice de peróxidos, muy a menudo los valores más altos se refieren a los aceites refinados. Bimbo (1998) utiliza como referencia 5 o 10 meq. Los valores de O₂ / kg indicados en el Codex (no específico para los aceites de pescado - generales para las grasas y aceites) y el Mundial Organización para la EPA y DHA omega-3 (GOED, 2006) se refiere a un valor de 5. Sin embargo, un producto con un índice de peróxidos de 5 tendría algún olor que lo hace inadecuado para la adición en los alimentos productos. (European Food Safety Authority, 2010). En la tabla 7 se observa las especificaciones de calidad para la industria.

Tabla 6: Características del aceite de pescado refinado

Parameter	Quality guidelines
Colour	<3.0 Red, 30 Yellow
Odour and taste	Bland
Matter volatile at 105°C	<0.2 %
Insoluble impurities	<0.05 %
Soap content	<0.005 %
Iron	<0.12 mg/kg
Free fatty acids	<0.10 % (as oleic acid)
Copper	<0.05 mg/kg
Peroxide value	<0.1 meq O ₂ /kg
Nickel	<0.20 mg/kg

Fuente: European Food Safety Authority, 2010

Industrialmente existen especificaciones para los productos, como se observa en la tabla 7, las cuales rigen las operaciones del proceso. Una de ellas es el % de ácidos grasos libres y color, que si bien a nivel de planta este último es medido en la escala Gardner, en el presente proyecto se empleará el Sistema CieLab por ser objetiva y continua a diferencia del primero, que es subjetivo.

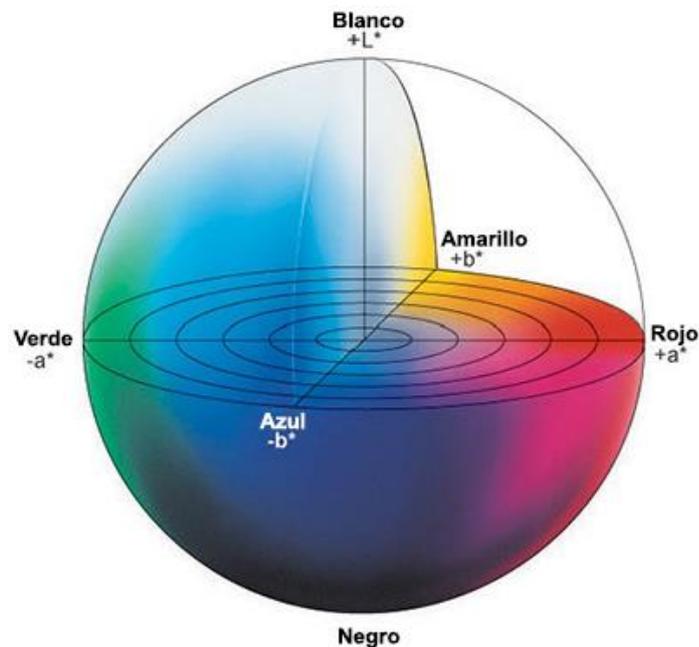
Tabla 7: Especificaciones industriales de calidad para el aceite decolorado (semirrefinado)

PROPIEDADES	UNIDADES	RANGO
Apariencia	--	Líquido amarillo c/s estearina
Acidez	%	0 - 0.5
Color	Gardner	6 – 7
Color a altas temperaturas	Gardner	0 – 7
Índice de Yodo	mgKOH/g	175 – 200
Punto de fusión	°C	Máx. 24
Estearina en Aceite de pescado	%	0.0 – 8.0

Fuente: Corporación Peruana de Productos Químicos (CPPQ)

❖ **Sistema CieLab:**

La Comisión Internacional de Iluminación (CIE – “CommissionInternationale de l’Eclairage”) propone diversos sistemas que permiten definir el color,siendo el más reciente el espacio CIELAB, que se representa en coordenadas rectangulares como claridad o luminosidad, L^* , y cromaticidad, a^* y b^* , como se observa en la Figura 8.Los componentes de cromaticidad presentan valores desde $(-a^*)$ a $(+a)$ y $(-b^*)$ a $(+b^*)$,donde a^* va de verde a rojo y b^* de azul a amarillo. (Gonzales, 2010)

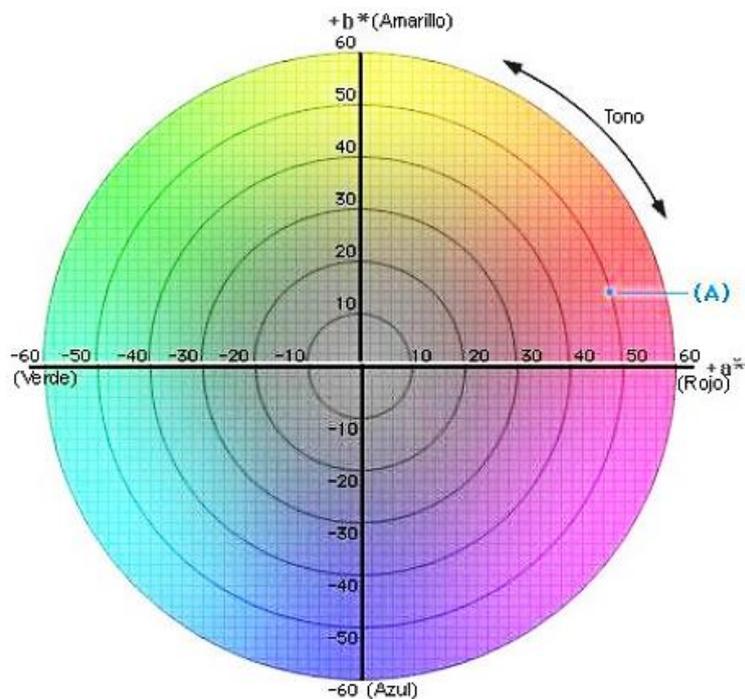


Fuente: Gonzales, 2010

Figura 8: Espacio de color CieLab

La coordenada L^* recibe el nombre de Claridad y puede tomar valores entre 0 y 100, para estímulos independientes toma siempre el valor 100 y no sirve para su especificación.

Las coordenadas colorimétricas a^* y b^* forman un plano perpendicular a la Claridad. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la Claridad, hacia el rojo si $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$, hacia el azul si $b^* < 0$. (Konica Minolta)



Fuente: Konica Minolta

Figura 9: Carta de color a y b

La CIE ha definido y recomendado las siguientes características para especificar el color percibido:

Luminosidad (brillo): atributo de la sensación visual según la cual una superficie parece emitir más o menos luz.

Matiz (tono): atributo de la sensación visual que corresponde a las denominaciones de los colores como azul, amarillo, etc. El matiz está relacionado con la longitud de onda o frecuencia dominante de las radiaciones visuales.

Saturación: atributo visual que permite estimar la proporción de color cromático pero contenido en la sensación visual. Una saturación nula corresponde a una ausencia de color, a un color acromático. La escala de grises (blanco y negro incluidos) posee una saturación alta. El matiz y la saturación definen las características colorimétricas de un estímulo de color y reciben, en conjunto, el nombre de cromía o cromaticidad. (Ortiz, 2002)

SE puede obtener la gráfica saturación (cromaticidad) contra Luminosidad (claridad) donde se identifican a los colores más vívidos a mayor distancia del centro en horizontal y mayor claridad de dichos colores a mayor distancia del centro en el eje vertical; como se muestra en la Figura 10:

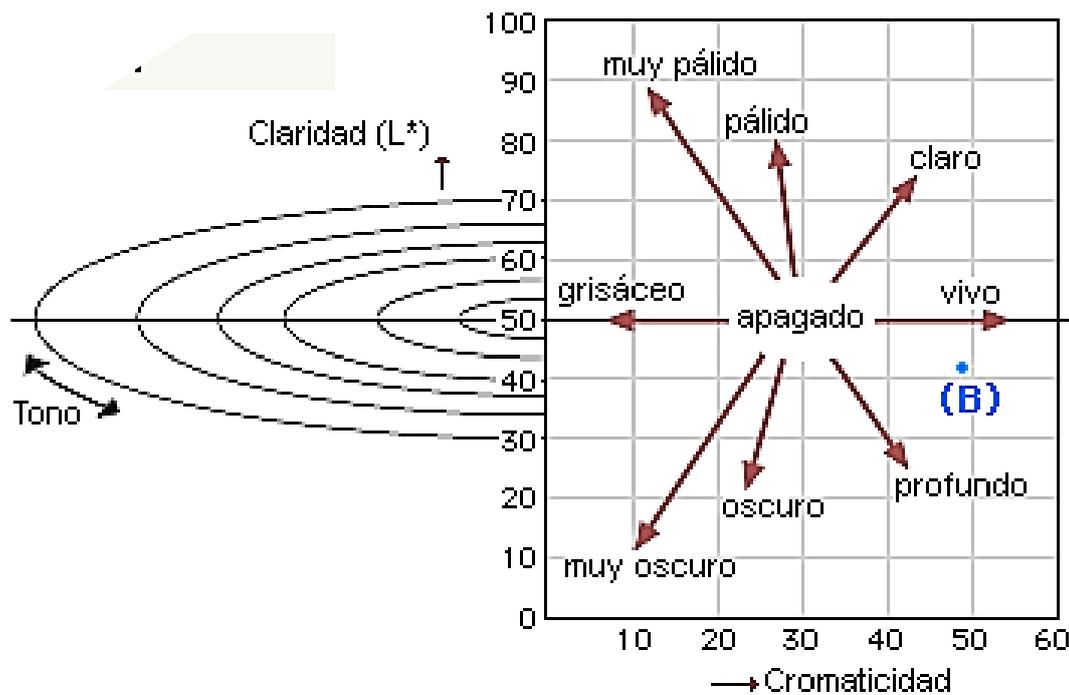


Figura 10: Luminosidad contra Cromaticidad

Fuente: Konica Minolta

2.6. Metodología Superficie Respuesta

La metodología superficie respuesta, en términos generales, es una técnica estadística que consiste en hallar qué combinación de tratamientos causa un máximo (o un mínimo) en la respuesta analizada. Al mismo tiempo, mediante dicha técnica es posible explorar el área o la superficie de respuesta que se halla cerca del valor óptimo (o pésimo). (Arnau Gras, 1996)

A continuación se presenta la terminología que se utilizará en la metodología:

a. Factores.

Son las condiciones del proceso que influyen la variable de respuesta. Estos pueden ser cuantitativos o cualitativos.

b. Respuesta.

Es una cantidad medible cuyo valor se ve afectado al cambiar los niveles de los factores. El interés principal es optimizar dicho valor.

c. Función de respuesta.

Al decir que un valor de respuesta Y depende de los niveles x_1, x_2, \dots, x_k de factores, $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$, estamos diciendo que existe una función matemática de x_1, x_2, \dots, x_k cuyo valor para una combinación dada de los niveles de los factores corresponde a Y , esto es $Y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$.

d. Función de respuesta predicha.

La función de respuesta se puede representar con una ecuación polinomial. El éxito en una investigación de una superficie de respuesta depende de que la respuesta se pueda ajustar a un polinomio de primer o segundo grado.

Supongamos que la función de respuesta para los niveles de dos factores se puede expresar utilizando un polinomio de primer grado:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$$

Donde $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ son los coeficientes de regresión a estimar, x_1 y x_2 representan los niveles de x_1 y x_2 respectivamente.

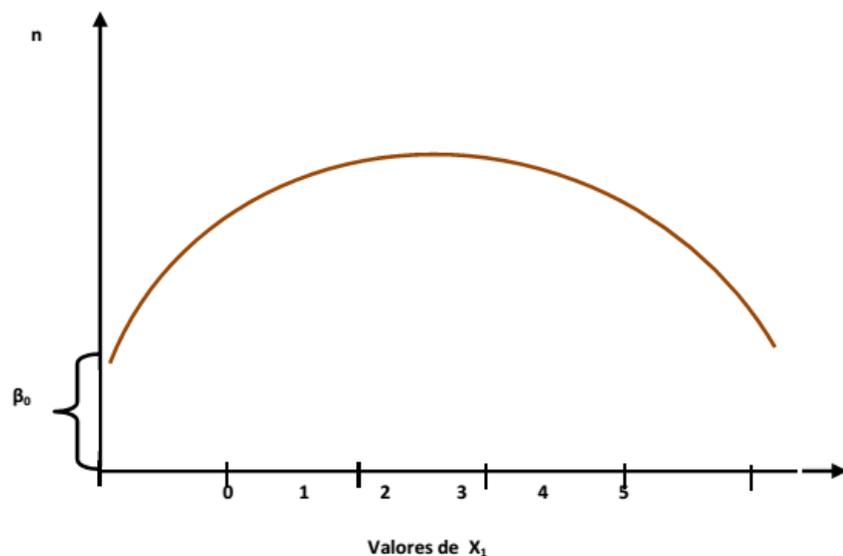
Suponiendo que se recolectan $N \geq 3$ valores de respuesta (Y), con los estimadores b_0 , b_1 y b_2 se obtienen β_0 , β_1 y β_2 respectivamente. Al remplazar los coeficientes de regresión por sus estimadores obtenemos:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1x_1 + b_1x_2$$

Donde \hat{Y} denota el valor estimado de Y dado por x_1 y x_2 .

e. Superficie de respuesta

La relación $Y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ entre Y y los niveles de los k factores x_1, x_2, \dots, x_k representa una superficie. Con k factores la superficie está en $k+1$ dimensiones. Por ejemplo cuando se tiene $Y= f(x_1)$ la superficie esta en dos dimensiones como se muestra, mientras que si tenemos $Y=f(x_1, x_2)$ la superficie está en tres dimensiones. (Cornell, 1990).



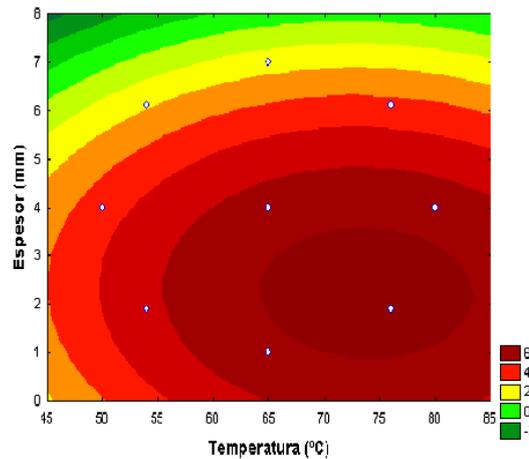
Fuente: Cornell, 1990

Figura 11: Superficie respuesta en dos dimensiones

f. Gráfica de contornos.

La gráfica de contornos facilita la visualización de la forma de una superficie de respuesta en tres dimensiones. En ésta las curvas de los valores iguales de respuesta se grafican en un plano donde los ejes coordenados representan los niveles de los factores.

Cada curva representa un valor específico de la altura de la superficie, es decir un valor específico de \hat{Y} . Esta gráfica nos ayuda a enfocar nuestra atención en los niveles de los factores a los cuales ocurre un cambio en la altura de la superficie.



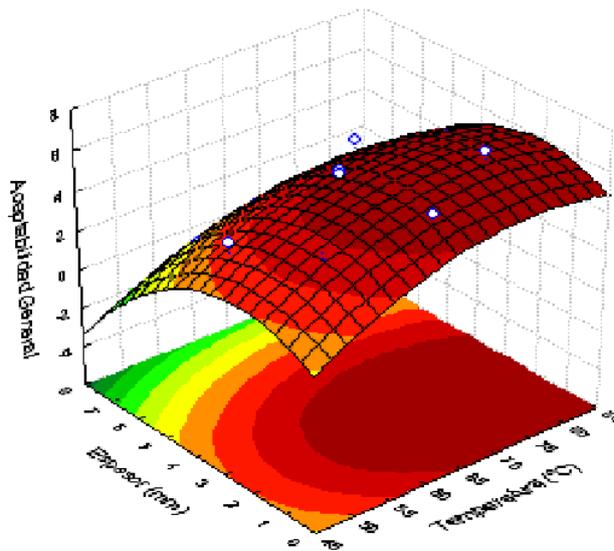
Fuente: Aquino, 2012

Figura 12: Gráfica de contornos

g. Región experimental.

La región experimental especifica la región de valores para los niveles de los factores. Esto se puede hacer empleando los niveles actuales de operación para cada factor; si se

desea explorar el vecindario se incrementa y decrece el valor del nivel en una cantidad determinada.



Fuente: Aquino, 2012

Figura 13: Superficie de respuesta tridimensional

h. Diseños experimentales para ajustar Superficies de Respuesta

El ajuste y análisis de una superficie de respuesta se facilita con la elección apropiada de un diseño experimental. Un diseño es el conjunto específico de combinaciones de los niveles de las k variables que se utilizará al llevar cabo el experimento (Cornell, 1990).

i. Diseños para ajustar modelos de primer orden

Una clase de diseños que minimizan la varianza de los coeficientes de regresión (β) son los diseños ortogonales de primer orden. Por ortogonal se entiende que los elementos

fuera de la diagonal de la matriz $(x^T x)$ son iguales a cero, lo cual implica que los productos cruzados de las columnas de la matriz x es igual a cero (Cornell, 1990).

En esta clase de diseños ortogonales se incluyen diseños factoriales, fracciones de serie, simples y de Placket-Burman.

j. Diseños para ajustar modelos de segundo orden

Un diseño experimental para ajustar un modelo de segundo orden debe tener tres niveles de cada factor (-1, 0,+1). Así como en el diseño de primer orden se desea la ortogonalidad, en éste se desea que sea un diseño rotatable. Se dice que un diseño es rotatable cuando la varianza de la respuesta predicha en algún punto es función sólo de la distancia del punto al centro y no es una función de la dirección (Cornell, 1990).

La rotabilidad es una propiedad importante, dado que la finalidad de la

Metodología de Superficie de Respuesta es optimizar y desconocemos la localización del óptimo, tiene sentido utilizar un diseño que proporción de estimaciones precisas en todas direcciones.

Dentro de los diseños rotables de segundo orden se incluyen los Diseños Central Compuesto, Equirradial, Box-Behnken.

k. Diseño central compuesto (DCCR)

Este diseño central compuesto rotacional consiste en un factorial o factorial fraccionado 2^k , donde los factores son codificados de tal manera que el centro sea $(0, 0, \dots, 0)$, aumentado por 2^k puntos axiales $(\pm a, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm a, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm a, \dots, 0)$, $(0, 0, 0, \dots, \pm a)$, y n puntos centrales $(0, 0, \dots, 0)$, según Montgomery (1991) este diseño es el más usado. Este diseño se convierte en rotatable mediante la elección de α , ésta se calcula de la siguiente manera:

$$\alpha = (nf)^{1/4}$$

Dónde: f es el número de puntos en la porción factorial del diseño.

Otra propiedad útil del diseño es que puede “crecer” a partir de un diseño 2^k de primer orden, agregando puntos axiales y quizá algunos puntos centrales. Con la elección del número de puntos centrales (n), el diseño puede hacerse ortogonal o se puede transformar en uno de precisión uniforme (Cornell, 1990).

3. MATERIALES Y MÉTODOS:

Para la realización del presente proyecto se emplearon los siguientes materiales:

3.1. Materiales

a. *Materia Prima:*

- ❖ Aceite crudo de pescado adquirido de la planta productora Pesquera Exalmar S.A.A. (Tambo de Mora)

b. *Materiales:*

- ❖ Vasos de precipitación de 100 mL
- ❖ Matraces de 125, 250 mL
- ❖ Pipetas de 1, 2, 5, 10 mL
- ❖ Fiolas de 25 mL
- ❖ Tubos de ensayo con tapa de 20 mL
- ❖ Tubo cónico graduado de vidrio de 10 mL
- ❖ Viales de tapa roscada
- ❖ Septas para viales de tapa roscada.
- ❖ Bureta de 5, 25 mL
- ❖ Probeta de 100 mL
- ❖ Pera de succión.
- ❖ Caja oscura para análisis de índice de Yodo, peróxido y anisidina.
- ❖ Tapas para matraces de jebe.
- ❖ Rejillas para tubos de ensayos.

c. Equipos:

- ❖ Estufa
- ❖ Colorímetro Escala Gardner.
- ❖ Termómetro digital (0 – 150°C)
- ❖ Cocina eléctrica
- ❖ Equipo de baño maría.
- ❖ Centrífuga.
- ❖ Colorímetro KONIKA MINOLTA.
 - Modelo: CR - 400
- ❖ Espectrofotómetro UV-VIS:
 - Marca: T-80 doble as
- ❖ Cromatógrafo de gases
 - Marca: Perkin Elmer.
 - Modelo: Clarus 400GC
- ❖ Balanza analítica
 - Marca: Mettler Toledo
 - Modelo MS204S/01
 - División de escala: 0,0001 g

d. Reactivos y soluciones:

- ❖ Agua destilada.
- ❖ Alcohol etílico al 95 %
- ❖ Ácido acético glacial PA 99% MERCK
- ❖ N-Hexano PA 98% MERCK
- ❖ Cloroformo PA 99% MERCK

- ❖ Isooctano HPLC 99% MERCK
- ❖ Solución Wijs. MERCK
- ❖ Solución de Tiosulfato de sodio 0.1, 0.01N
- ❖ Solución de almidón 1%
- ❖ Solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 0.25N, 0.1N
- ❖ Solución de fenolftaleína al 1%
- ❖ Solución de p-Anisidina (0.25g/100mL)
- ❖ Solución de trifloruro de boro en metanol al 20%
- ❖ Solución saturada de NaCl
- ❖ Solución saturada y al 15% de Ioduro de potasio.
- ❖ Soda Caústica en escamas.
- ❖ Tierra decolorante TonsilSupreme169Clariant con las siguientes especificaciones técnicas:
 - Acidez residual 0.41%
 - Humedad 12.5%
 - pH 4
 - Densidad aparente 500 g/L

3.2. Metodología:

3.2.1. Esquema experimental:

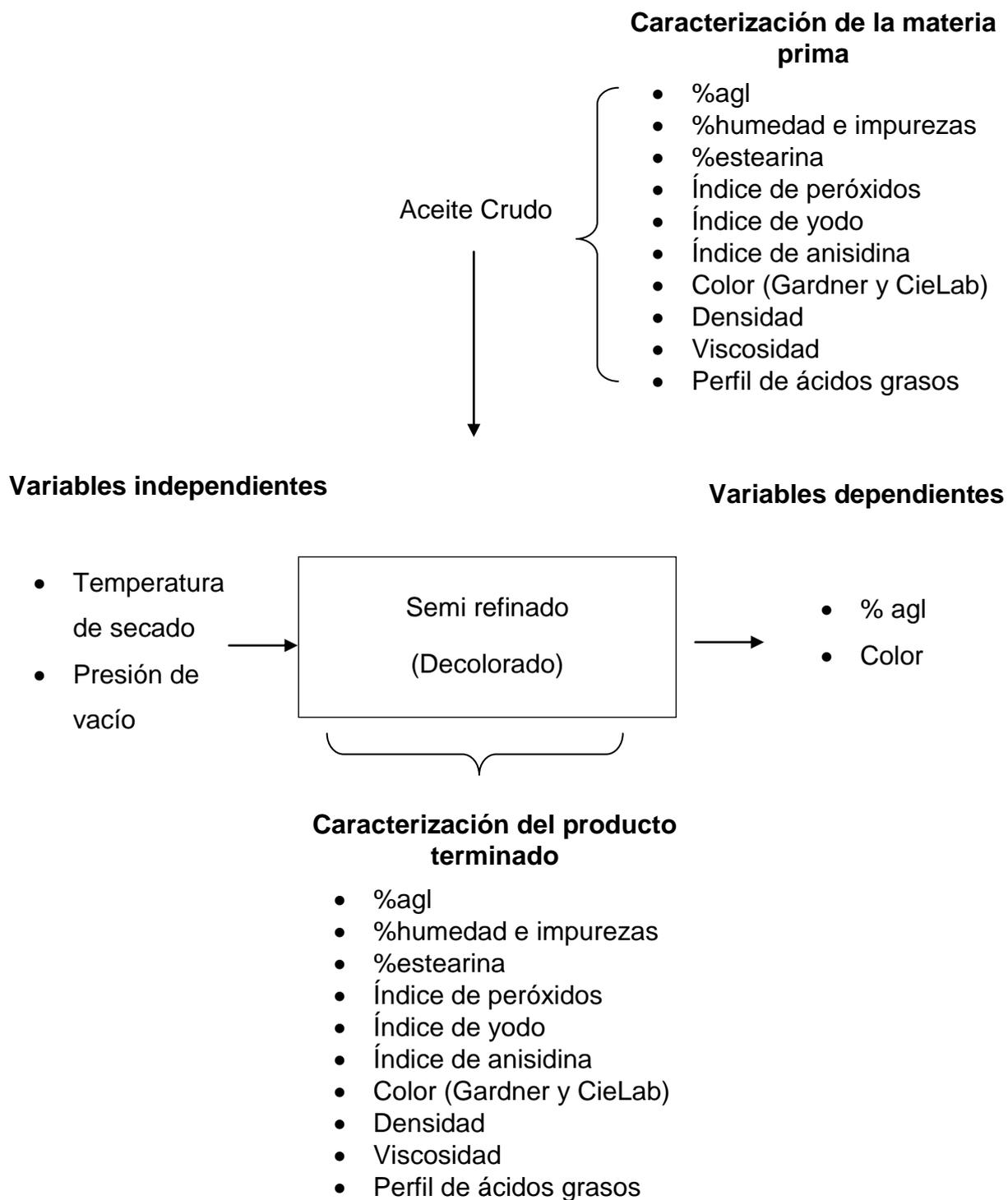


Figura 14: secuencia experimental

3.2.2. Diseño Experimental

Se realizó un diseño compuesto central rotacional (DCCR) con $4(2k)$ puntos exponenciales + $4(2k)$ puntos axiales y 3(t) repeticiones en el punto central, lo que dio un número total de 11 ensayos realizados, donde $k=2$ es el número de variables independientes (temperatura de secado y presión de vacío). Para el cálculo de las variables se utilizó la fórmula (1) como se muestra en el Tabla 7 y los valores codificados de la Tabla 8 (Rodríguez y Lemma, 2005).

Tabla 8: Valores α de según número de variables

A	1.41	1.68	2.00	2.38	2.83
Variables Independientes (k)	2	3	4	5	6

Donde:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \dots\dots\dots (1)$$

Tabla 9: Diseño codificado para la evaluación

Temperatura de secado	Presión de vacío
-1	-1
+1	-1
-1	+1
+1	+1
-1.41	0
+1.41	0
0	-1.41
0	+1.41
0	0
0	0
0	0

Fuente: Rodríguez y Lemma, 2005

En la Tabla 9 se muestran los valores que fueron utilizados en el planeamiento, utilizando la mejor alternativa para dos variables el Diseño Compuesto Central Rotacional (DCCR) donde se consideraron los puntos axiales y centrales (Rodríguez y Lemma, 2005), según nuestras variables siguientes:

Variables independientes:

- Temperatura de secado.
- Presión de vacío.

Variables dependientes:

- % Ácidos grasos libres.
- Color

Tabla 10: Valores utilizados en DCCR para dos factores

Variables	Niveles				
	-1.41	-1	0	+1	1.41
Presión (bar)	0.13	0.21	0.41	0.61	0.7
Temperatura (°C)	95.858	100	110	120	124.142

Tabla 11: Matriz de simbolización de resultados

N° de Ensayo	VARIABLES DEPENDIENTES		VARIABLES INDEPENDIENTES		
	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (bar)	COLOR		%AGL
			L	Cromaticidad	
1	100	0,61	Y _{1.1.1}	Y _{1.2.1}	Y _{2.1}
2	120	0,61	Y _{1.1.2}	Y _{1.2.2}	Y _{2.2}
3	100	0,21	Y _{1.1.3}	Y _{1.2.3}	Y _{2.3}
4	120	0,21	Y _{1.1.4}	Y _{1.2.4}	Y _{2.4}
5	95.86	0,41	Y _{1.1.5}	Y _{1.2.5}	Y _{2.5}
6	124.14	0,41	Y _{1.1.6}	Y _{1.2.6}	Y _{2.6}
7	110	0,13	Y _{1.1.7}	Y _{1.2.7}	Y _{2.7}
8	110	0,70	Y _{1.1.8}	Y _{1.2.8}	Y _{2.8}
9	110	0,41	Y _{1.1.9}	Y _{1.2.9}	Y _{2.9}
10	110	0,41	Y _{1.1.10}	Y _{1.2.10}	Y _{2.10}
11	110	0,41	Y _{1.1.11}	Y _{1.2.11}	Y _{2.11}

3.2.3. Análisis estadístico:

a. Hipótesis estadística

- ❖ Hipótesis nula. H_0 : No existe diferencia significativa entre los tratamientos
- ❖ Hipótesis alterna. H_0 : Al menos un tratamiento posee diferencia significativa

Decisión:

Se rechaza H_0 , si $F_{cal} > F_{tab}$ o su equivalente como lo es $p\text{-valor} \leq \alpha$

Dónde: $\alpha = 0.05$ para ambos casos

Si $p < 0.05$, variables son significativas o,

Si $p > 0.05$, variables no significativas

A través de los resultados en la tabla anterior es posible determinar los coeficientes de regresión que son representados en el Tabla 12, donde se determinan que parámetros son altamente significativos y con lo que se logra elaborar un modelo como el que se muestra a continuación con las variables codificadas tanto para la respuesta Y_1 y Y_2 . (Rodríguez y Lemma, 2005).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

Dónde:

B_0, β_1, β_2 = Coeficiente de regresión.

X_1, X_2 = Variables independientes.

Para validar los modelos matemáticos obtenidos, se realiza un análisis de varianza donde se analiza el valor del F_{calc} , donde la decisión a tomar fue la siguiente:

- ❖ Se rechaza H_0 , si $F_{calc} > F_{tab}$ o su equivalente como lo es p-valor

Tabla 12: ANOVA para las respuestas Y_1 y Y_2

Fuente de variables	Grados de Libertad	Suma de cuadrados (SQ)	Media de cuadrados (QM)	$F_{calc.}$
Regresión Lineal (RL)	k-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (k-1)$	
Residuos (res.)	n-k	$\sum_{i=1}^n [Y_i - \hat{Y}_i]^2$	$\sum_{i=1}^n [Y_i - \hat{Y}_i]^2 / (n-k)$	QM_{RL}/Q_{MRes}
total	n-1	$\sum_{i=1}^n Y_i^2 - n\bar{Y}^2$		

K: coeficiente de regresión lineal

n: número total de ensayos

El diseño compuesto central rotacional (DCCR) fue ejecutado en el programa Statgraphics centurión®.

3.2.4. Metodología para el análisis fisicoquímico:

a. Determinación de % ácidos grasos libres (%AGL):

Método ITINTEC 209.005, Enero 1968. Pesar la muestra correspondiente. Agregar alcohol neutralizado con solución de NaOH 0.25N, 0.1 N. Calentar, homogenizar y titular agitando vigorosamente con solución de NaOH 0.25N, 0.1 N.

$$\% \text{ AGL} = (\text{GASTO} * \text{FACTOR}) / \text{PESO MUESTRA}$$

b. Determinación de color escala Gardner.

Método ITINTEC 312.011 Octubre, 1985. Colocar un tubo de agua destilada por uno de los orificios del bastidor y por el otro colocar un tubo con la muestra a medir previamente filtrada, colocar el bastidor en una fuente de luz natural y girar el disco hasta que uno de los vidrios patrones coincida o se aproxime más con el color de la muestra.

c. Determinación de color por el método CIElab

Fue determinado con la norma UNE 72031.

d. Determinación de impurezas y humedad.

Método ISO 662B: 1998 and ISO 663: 2007 (E), la muestra es calentada hasta los 50°C, posteriormente

se adiciona a un tubo cónico graduado de vidrio 10mL y luego se centrifuga por 3 minutos. Se reporta el porcentaje de impurezas y humedad tomando en cuenta que los 10mL es el 100%.

e. Determinación de índice de anisidina

Método ISO 6885:2012. Se pesa aproximadamente 0.5 g de muestra previamente calentada y filtrada, en una fiola de 25 mL; enrasar hasta 25 mL con N-Hexano y homogenizar. Adicionar en dos tubos de ensayo 5 mL de la solución, a uno de ellos adicionar 1 mL de ácido cético glacial y al otro la solución de p-anisidina (0.25gp-anisidina/ 100mL solución), agitar por 1 minuto exacto y dejar en reposo en oscuridad por 8 minutos, leer las absorbancias a 350 nm, posteriormente reemplazarlos en la siguiente formula;

$$I.A. = 100 * 25 * 1.2 * 0.01 * (Abs_2 - Abs_1 - Abs_0) / \text{peso muestra.}$$

Abs0= absorbancia 5 mL de N-hexano y 1 mL de solución de p-anisidina (blanco)

Abs1= absorbancia de la solución con la muestra con solución de p-anisidina.

Abs2= absorbancia de la solución con la muestra con ácido acético.

f. Determinación de índice de Yodo.

NTE INEN 37 1973-08. Determinación de índice de yodo por el método Wijs. Se somete una cantidad de sustancia a la acción del reactivo de Wijs, se libera el yodo en exceso con yoduro de potasio y se lo titula con tiosulfato de sodio.

$$I.Y. = 12.69*(V-B)*N/muestra$$

g. Determinación de índice de peróxidos.

ITINTEC 209.005, Enero 1968. Pesar aproximadamente 1 g de muestra sin impurezas y adicionar 10 mL de cloroformo, 15 mL de ácido acético glacial y 1 mL de solución de KI saturada, agitar por un minuto exacto y dejar reposar por 5 minutos en la oscuridad, posteriormente agregar 75 ml de agua destilada y titular con solución de tiosulfato de sodio a 0.01 N, adicionar solución de almidón al 1% y seguir titulando hasta que el color en la siguiente ecuación.

$$I.P. = 1000*0.01*(gasto - blanco)/peso muestra$$

h. Determinación del perfil de ácidos grasos.

AOCS Ce 1b-89:2009; 6th Edition. Fatty Acid Composition of Marine Oils by GLC.

i. Determinación de densidad:

NMX-F-075-1987. La densidad es medida mediante el picnómetro pesado en primer lugar vacío, luego con agua y por último se pesa el picnómetro conteniendo la muestra.

$$\text{Densidad Relativa} = (W3 - W1) / (W2 - W1)$$

Dónde:

W1= peso del picnómetro vacío.

W2= peso del picnómetro con agua.

W3= peso del picnómetro con la muestra.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

4.1. Caracterización de la materia prima

Tabla 13: Caracterización fisicoquímica de la materia prima

Característica		Unidad	Resultados
ácidos grasos libres		%	3.51 ± 0.02
Humedad		%	0.01 ± 0.002
Impurezas		%	0.08 ± 0.02
índice de anisidina		-----	25.35 ± 0.11
índice de yodo		mg KOH/g	183.62 ± 0.51
índice de peróxidos		meq O ₂ /kg	1.46 ± 0.05
color Gardner		-----	14
color CieLab	L	-----	23.82 ± 0.54
	a	-----	18.34 ± 1.03
	b	-----	32.22 ± 1.89
Densidad		g/mL	0.93 ± 0.01
Viscosidad		P	44.22 ± 0.68
Perfil de ácidos grasos	linoleico	%	0.99± 0.01
	Epa	%	15.33± 0.02
	Dha	%	13.25± 0.01

La tabla 13 muestra la caracterización de la materia prima empleada en todos los tratamientos.



Figura 15: Muestra de materia prima

La calidad del aceite crudo de pescado depende del método de pesca y almacenamiento de la materia prima antes del proceso, del tipo de pescado, de la eficiencia operacional de la planta procesadora y del almacenamiento del aceite antes de la refinación (F.V.K. Young, 1982), lo que puede contrastarse en los valores de % ácidos grasos libres, índice de peróxidos e índice de anisidina. Estos dos últimos son susceptibles a reflejar valores altos debido a la insaturación del aceite crudo de pescado (F.V.K. Young, 1986)

El aceite de pescado contiene un gran número de ácidos grasos poliinsaturados, que tienen dobles enlaces reactivos entre sus átomos de carbono que facilitan las reacciones químicas que implican oxígeno. Cuanto menor es el valor de p-anisidina, mejor será la calidad de las grasas y aceites analizados. Dependiendo

dela comercialización los valores requeridos varían. Para los aceites de pescado el valor de p-anisidina debe ser inferior a 30 (QcIscientific). El valor inicial de anisidina 25.35 es bastante alto en comparación con otros aceites que incluyen aceite de cártamo (valor de anisidina 1.1), colza (valor de anisidina 3.5) y el aceite de oliva (valor de anisidina 5.1). Un alto valor de anisidina puede sin embargo ser una propiedad del aceite de pescado en vez de proceder dela oxidación del aceite (Chol Su Pak, 2005)

Según F.V.K. Young (1986) los aceites de pescado contienen cantidades significativas de ácidos grasos insaturados, teniendo tres o más dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos. Los ácidos grasos poliinsaturados son ampliamente susceptibles a la oxidación dando lugar a una rápida producción de compuestos químicos responsables del olor a pescado (fishy taste) en el aceite, esta insaturación se ve reflejado en el alto valor de Índice de Yodo obtenido; el cual también es un indicativo de la especie de pescado del cual se produjo el aceite, F.V.K. Young (1986) indicó que dichos valores pueden llegar hasta 200 para el caso de la anchoveta.

El perfil de ácidos grasos del aceite crudo de pescado se ha determinado mediante Cromatografía de gases. El cromatograma puede observarse en la Figura 13. Los de mayor interés se observan en la siguiente tabla:

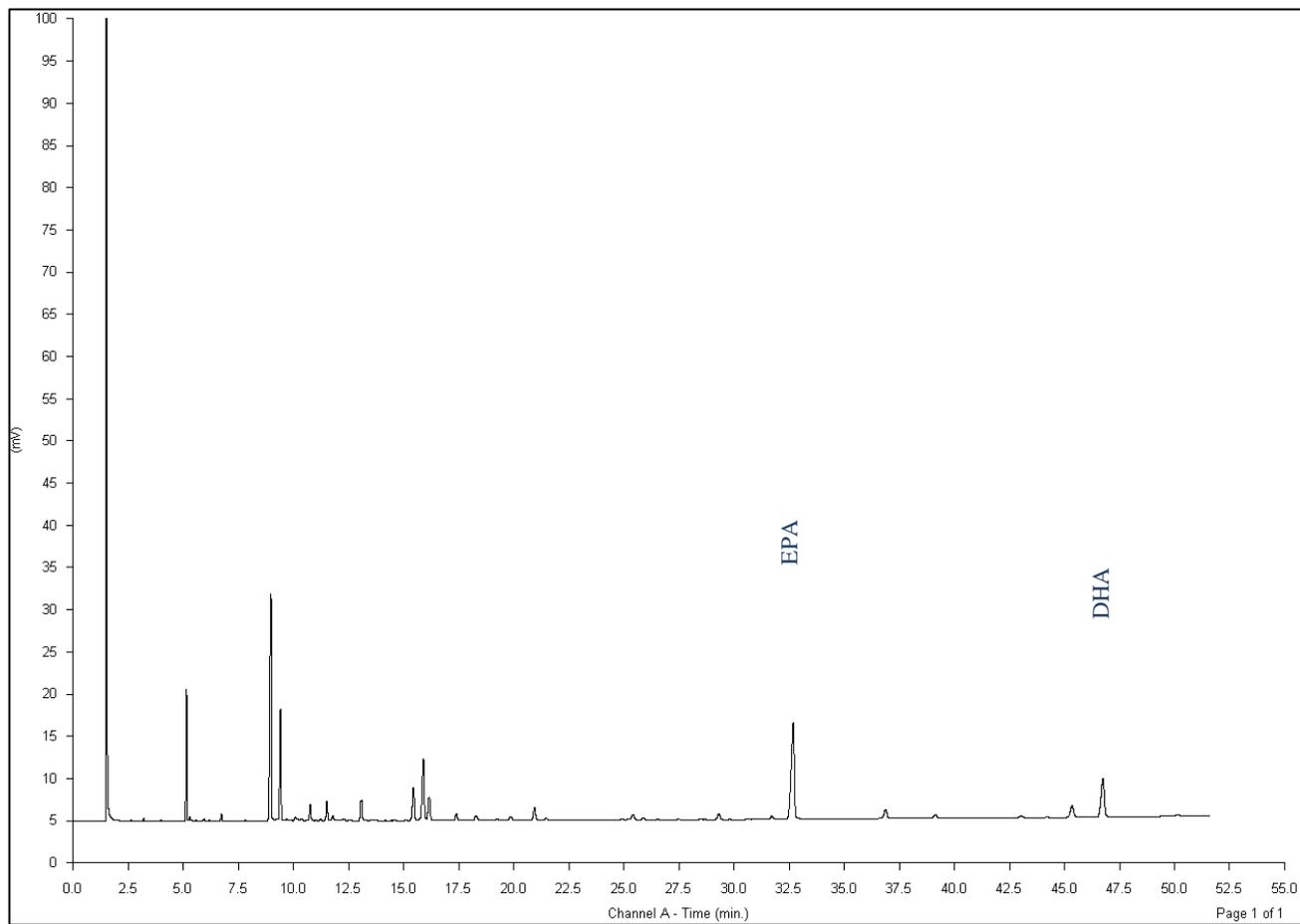


Figura 16: Cromatograma de materia prima

Tabla 14: Perfil de ácidos grasos de la materia prima

Componente		% p/p
<i>ácido mirístico</i>	C14:0	6.4
<i>ácido palmítico</i>	C16:0	17.2
<i>ácido palmitoleico</i>	C16:1	7.2
<i>ácido oleico</i>	C18:1n9t	2.8
<i>ácido linoleico</i>	C18:2n6t	1.2
<i>Ácidolinolénico</i>	C18:3n3t	0.9
<i>Ácidoaraquídico</i>	C20:0	0.4
<i>ácido eicosapentaenoico</i>	C20:5n3t	15.3
<i>ácido docosahexaenoico</i>	C22:6n3t	13.4
<i>Saturados</i>	---	27.9
<i>Monoinsaturados</i>	---	20.8
<i>poliinsaturados</i>	---	42.3
<i>Omega 3 total</i>	---	36.4
<i>EPA + DHA</i>	---	29.3
<i>Omega 6 total</i>	---	3.7

Según F.V.K. Young (1986) la anchoveta del Perú registra valores de ácido oleico de 14%, ácido linoleico 1.9%, ácido eicosapentaenoico (EPA) de 17% y ácido docosahexaenoico (DHA) de 8.8%; sin embargo los valores obtenidos son mayores para estos dos últimos logrando obtener una suma de EPA y DHA de 28.7 %, y un valor

inferior en el caso del ácido linoleico, el cual nos puede dar un indicio del tipo de aceite con el que se trabaja.

4.2. Modelación y optimización

En la Tabla 15 se observan los valores de las variables experimentales obtenidas para cada variable respuesta.

Tabla 15: Matriz de respuestas a los tratamientos

N° de ensayo	VARIABLES DEPENDIENTES		VARIABLES INDEPENDIENTES		
	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (bar)	COLOR		%AGL
			L	Cromaticidad	
1	100	0,61	32.6	47,80	0.63
2	120	0,61	37.87	49,84	0.71
3	100	0,21	43.8	54,21	0.58
4	120	0,21	46.52	32,25	0.48
5	95.86	0,41	31.9	47,16	0.73
6	124.14	0,41	38.09	50,47	0.75
7	110	0,13	48.69	48,09	0.27
8	110	0,70	32.81	36,26	0.76
9	110	0,41	44.84	27,15	0.41
10	110	0,41	45.12	26,73	0.43
11	110	0,41	45.34	27,33	0.39

En la tabla se puede observar que el efecto que ejerce la presión de vacío sobre el color y la relación directamente proporcional, siendo de igual manera para el % agl.

Brooks et al (2013) indica que la temperatura de secado debe ser la adecuada para eliminar el exceso de humedad, la arcilla de blanqueo tiene una atracción / afinidad por compuestos polares como el agua; en presencia de un exceso de humedad, por encima del punto de saturación del agua con el agua libre presente en el aceite (<0,15% en peso), las temperaturas bajas (<20 ° C por encima del punto de fusión) y la falta de un buen vacío, la eficiencia del blanqueo puede y lo más probable disminuirá debido al efecto de apagado de agua en la estructura de agregados de las partículas de arcilla cuando el agua está en exceso. El apagado de arcilla es el resultado de la acción humectante en el gránulo de arcilla causando que tenga características de "lodo". Disminuyendo la concentración de agua en el aceite por debajo del punto de saturación (en algún lugar entre 0,06% y 0,1%, dependiendo de la temperatura y el nivel de contaminantes), el agua se disuelve completamente en el aceite y menos probable que cause ese efecto, es por ello que a bajas temperaturas de secado no se obtiene eficiencia en el blanqueo ya que existe reacción con el agua aún presente.

4.3. Modelo matemático y Superficie Respuesta para el % de ácidos grasos libres:

Tabla 16: ANOVA para la variable respuesta % AGL

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:TEMPERATURA DE SECADO	0,00000859116	1	0,00000859116	0,00	0,9678
B:PRESIÓN DE VACÍO	0,118333	1	0,118333	24,73	0,0042
AA	0,141196	1	0,141196	29,51	0,0029
AB	0,0081	1	0,0081	1,69	0,2499
BB	0,0117549	1	0,0117549	2,46	0,1778
Error total	0,0239216	5	0,00478432		
Total (corr.)	0,291564	10			

R-cuadrada = 91.80 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 83.59%

La validez del modelo de %AGL del producto terminado se puede corroborar por el análisis del coeficiente de determinación (R^2), ya que se obtuvo un valor de $R^2 = 91.80$ %; con un R^2 ajustado = 83.59 % según Gutiérrez y De la Vera (2004) indican que modelos adecuados son aquellos que presentan R^2 ajustado mayores a 70 %.

En la tabla 16 se puede observar ejercen significancia sobre el %agl son la presión de vacío y la interacción de la temperatura. Lo cual también puede observarse en la siguiente gráfica:

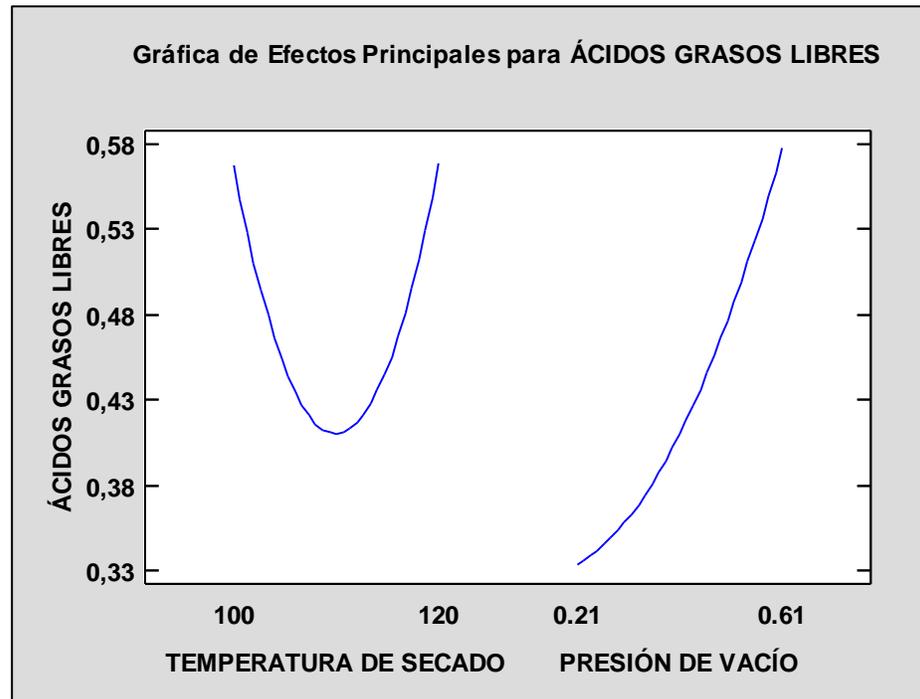


Figura 17: Gráfica de Efectos principales para % ácidos grasos libres

En la Figura 17 se puede observar que a menos presión absoluta, es decir mayor vacío, el % ácidos grasos libres es menor; así es como para la presión de 0.13 bar (-0.88 bar de vacío) se obtuvo 0.27 % agl. Para el caso de la temperatura se observa que se obtiene el menor % de agl a 110 °C y valores mayores a temperaturas inferiores y superiores a esta.

Tabla 17: Coeficiente de regresión para la variable respuesta %AGL

Coeficiente	Estimado
Constante	20,489
A:TEMPERATURA DE SECADO	-0,356999
B:PRESIÓN DE VACÍO	-2,8022
AA	0,00158126
AB	0,0225
BB	1,14061

El modelo matemático para el % AGL se denota por la siguiente ecuación cuadrática:

$$\%AGL = 20,489 - 0,357*T - 2,802*P + 0,002*T^2 + 0,023*T*P + 1,14*P^2$$

Dónde:

T= temperatura de secado

P= presión de vacío

Empleando esta ecuación del modelo ajustado obtenemos los siguientes valores estimados para esta variable respuesta:

A partir de la ecuación anterior se pueden obtener los valores estimados, los cuales se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 18: Valores estimados de % AGL empleando el modelo ajustado

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	0.63	0.690	0.547	0.833
2	0.71	0.782	0.640	0.925
3	0.58	0.536	0.393	0.679
4	0.48	0.448	0.305	0.591
5	0.73	0.724	0.582	0.867
6	0.75	0.727	0.585	0.870
7	0.76	0.671	0.530	0.813
8	0.27	0.330	0.188	0.471
9	0.41	0.411	0.306	0.515
10	0.431	0.411	0.306	0.515
11	0.39	0.411	0.306	0.515

❖ Superficie Respuesta

Tal como se encontró en el análisis de varianza, los modelos son significativos, por tanto valida la construcción de sus respectivas superficies de respuestas y de esa manera definir las regiones de interés.

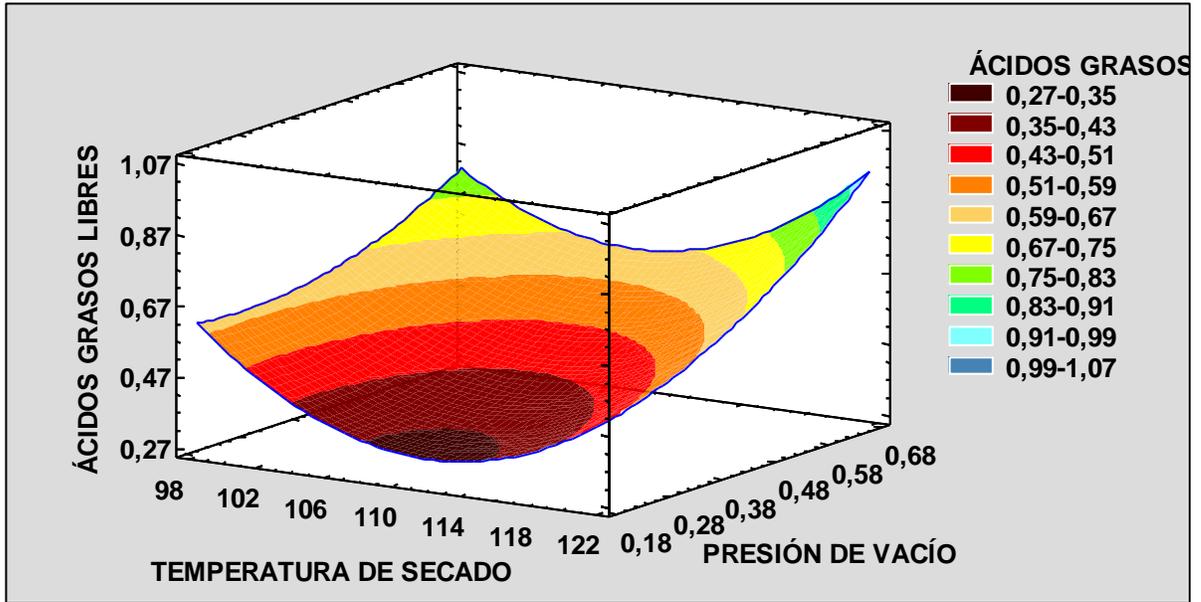


Figura 18: Gráfica de superficie respuesta para el % ácidos grasos libres

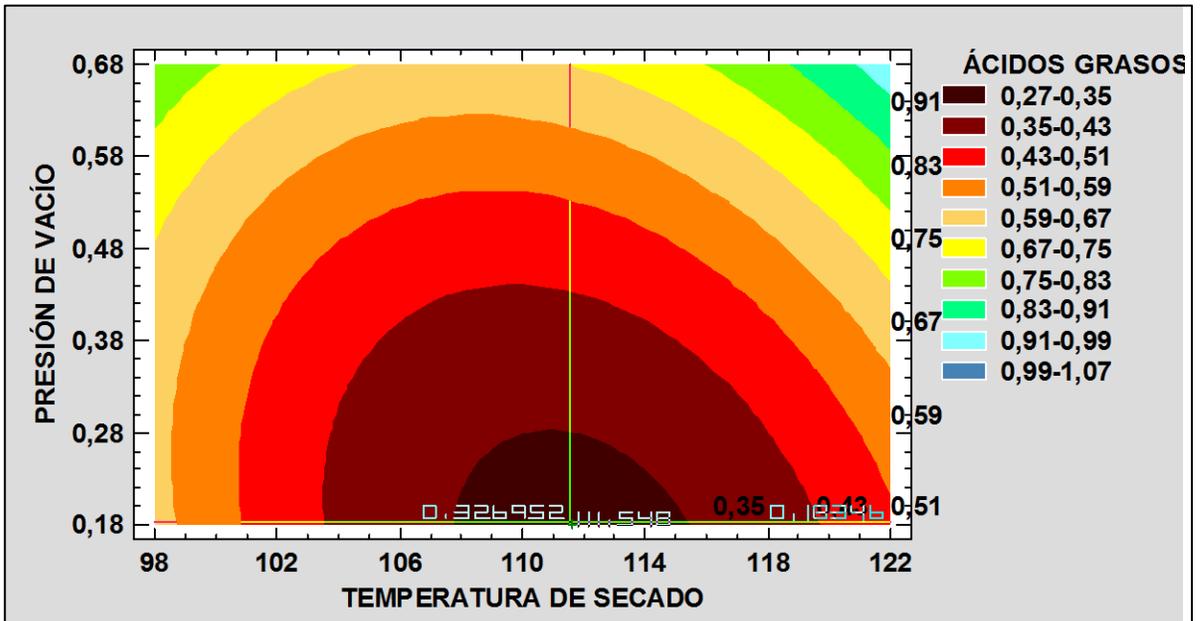


Figura 19: Gráfica de contornos para el % de ácidos grasos libres

De los gráficos se observa que a medida que la presión absoluta disminuye el % de ácidos grasos libres también disminuye, esto puede deberse a que a mayor vacío el efecto de la temperatura sobre el aceite es menor.

La eficiencia del blanqueo mejora cuando la presión de funcionamiento en el blanqueador se ejecuta entre 50 a 125 mm de Hg (absolutos); ésta presión reducida también minimiza la interacción del aceite y el aire, que resulta en bajos índices de peróxidos, los valores de anisidina, y el color del aceite decolorado (Brooks et al, 2013), Otros autores señalan diferentes presiones de vacío como Silva et al (2014), 50 mbar absolutos; Torres et al. (2009), $26.7 \times 10^2 \text{Pa}$; F.V.K. Young (1986), 50-125 mmHg absolutos.

Con el aumento de la temperatura se aceleran todos los procesos químicos. Por lo tanto, una grasa o aceite calentados se degradan con bastante rapidez, sobre todo si hay residuos que potencian las reacciones de alteración actuando como catalizadores. Uno de las principales alteraciones es la hidrólisis que provoca la ruptura del enlace éster de los triglicéridos, lo que conlleva a un aumento de ácidos grasos libres. (Lecker & Carrasco, 2010)

El mecanismo de hidrólisis de las sustancias grasas, como decimos, lleva consigo la liberación de ácidos grasos, dado que la acidez es capaz de catalizar la hidrólisis en sí misma. Los

ácidos grasos libres provocan una aceleración de la degradación oxidativa a causa de la acción de los grupos carboxílicos sobre los hidroperóxidos de los ácidos grasos, que se descomponen así produciendo radicales. La acidez acorta en tiempo de conservación del aceite por el efecto hidrolítico promotor de la acción oxidante. (Lecker & Carrasco, 2010)

4.4. Modelos matemáticos y Superficie Respuesta para Color:

Para el caso de la segunda variable respuesta, color, se ha analizado las tres coordenadas obtenidas por el método CieLab, Para ello se ha analizado la Coordenada L (luminosidad) y la Cromaticidad (tono), a partir de la siguiente fórmula:

$$C = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

Se observa el análisis estadístico en la Tabla 19 para la coordenada L

Tabla 19: ANOVA para la variable respuesta color, coordenada L

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:TEMPERATURA DE SECADO	35,0444	1	35,0444	14,77	0,0121
B:PRESIÓN DE VACÍO	223,743	1	223,743	94,32	0,0002
AA	112,896	1	112,896	47,59	0,0010
AB	1,62562	1	1,62562	0,69	0,4455
BB	14,3435	1	14,3435	6,05	0,0573
Error total	11,8602	5	2,37204		
Total (corr.)	385,65	10			

R-cuadrada = 96.92%

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 93.85%

Este modelo encontrado presenta un coeficiente de determinación de 96.92 % y un R^2 ajustado de 93.85% lo cual indica que el modelo representa bien el proceso siendo explicado el color del producto terminado en un 93,26% por la temperatura de secado y presión de vacío.

En la tabla 19 se puede observar que tienen significancia sobre la Luminosidad la presión de vacío, la temperatura de secado y la interacción de la temperatura.

Se puede observar en la siguiente Figura los efectos principales sobre la Luminosidad:

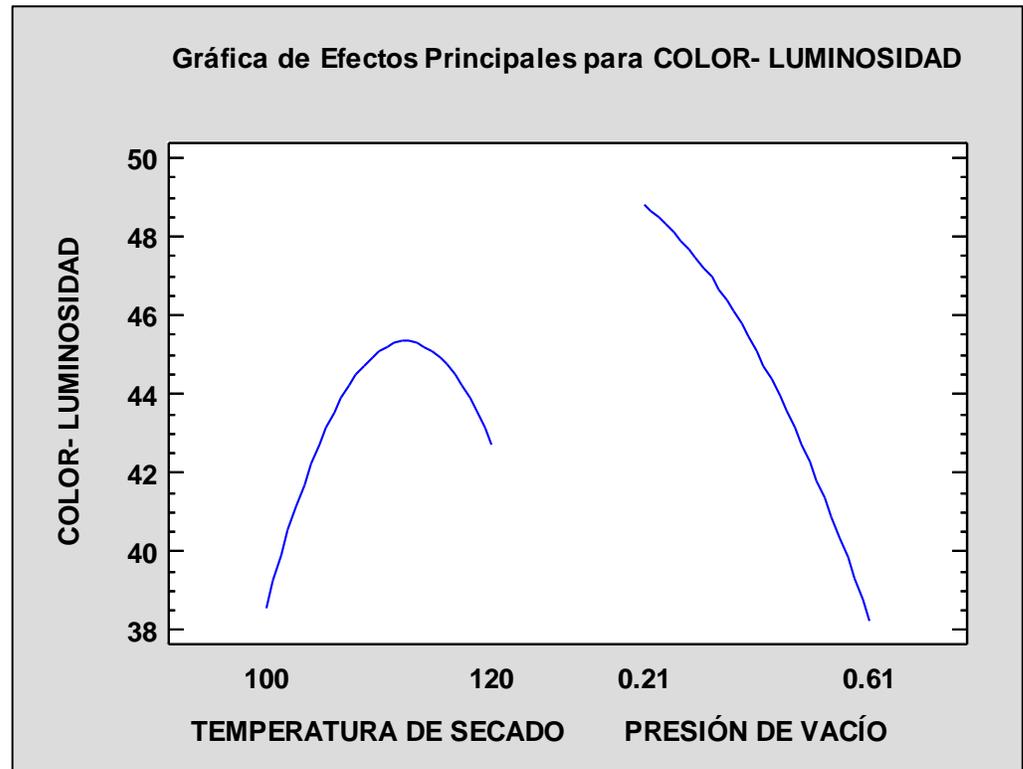


Figura 20: Gráfica de Efectos principales para la Luminosidad

La luminosidad haciende a menores valores de Presión absoluta y Temperaturas superiores a 100 °C pero menores de 120°C.

Brooks et al (2013) indica que la temperatura afecta la viscosidad del aceite y la cinética de adsorción. La viscosidad del aceite disminuye con el aumento de temperatura que resulta en una mejor dispersión de las partículas de tierra de blanqueo, la mejora de arcilla / interacciones de aceite, y menos resistencia al flujo. A temperatura más alta que puede dar beneficios en la eliminación de color y las tasas de filtración, sin embargo, dependiendo del tipo de aceite y la

calidad del aceite, a su vez puede empeorar el color del aceite y su estabilidad a la oxidación, lo cual se puede notar a temperaturas de 124.14 °C se obtiene un color más oscuro que a temperaturas inferiores.

Silva et al (2014) indica que mediante el aumento de la concentración de oxígeno, la formación de radicales peroxilo secundarias se vuelve importante, lo que resulta en la pérdida de comportamiento antioxidante, la cual es una de las razones por la que a bajas presiones de vacío (0.70 y 0.61 bar abs.) resulta un producto más oxidado mostrando un color oscuro.

Según Silva et al (2013) la temperatura afecta la capacidad de adsorción de los adsorbentes. Por lo tanto, pueden proporcionar isothermas de la relación entre la cantidad de un soluto adsorbido, la mayor absorción de los carotenos es a altas temperaturas entre 105 – 115 °C.

En la tabla 20 se puede observar el coeficiente de regresión para esta variable respuesta:

Tabla 190: Coeficiente de regresión para la variable respuesta color-Luminosidad

Coeficiente	Estimado
Constante	-500,428
A:TEMPERATURA DE SECADO	9,91542
B:PRESIÓN DE VACÍO	-28,8333
AA	-0,0447128
AB	0,31875
BB	-39,8434

El modelo matemático para el color se denota por la siguiente ecuación cuadrática:

$$L = -500,428 + 9,915 \cdot T - 28,833 \cdot P - 0,045 \cdot T^2 + 0,319 \cdot T \cdot P - 39,843 \cdot P^2$$

Dónde:

L= Luminosidad del producto terminado

T= temperatura de secado

P= presión de vacío

Empleando esta ecuación del modelo ajustado obtenemos los siguientes valores estimados para la variable respuesta Luminosidad:

Tabla 20: Valores estimados de la Luminosidad empleando el modelo ajustado

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	43,8	42,868	39,738	45,9979
2	46,52	45,7789	42,649	48,9089
3	32,6	31,016	27,8861	34,146
4	37,87	36,477	33,3471	39,6069
5	31,9	33,1976	30,0676	36,3275
6	38,09	39,1175	35,9876	42,2474
7	48,69	49,3915	46,2616	52,5215
8	32,81	34,4335	31,3036	37,5634
9	44,84	45,1	42,8142	47,3858
10	45,12	45,1	42,8142	47,3858
11	45,34	45,1	42,8142	47,3858

❖ **Superficie Respuesta**

La superficie respuesta y gráfico de contornos se pueden observar a continuación:

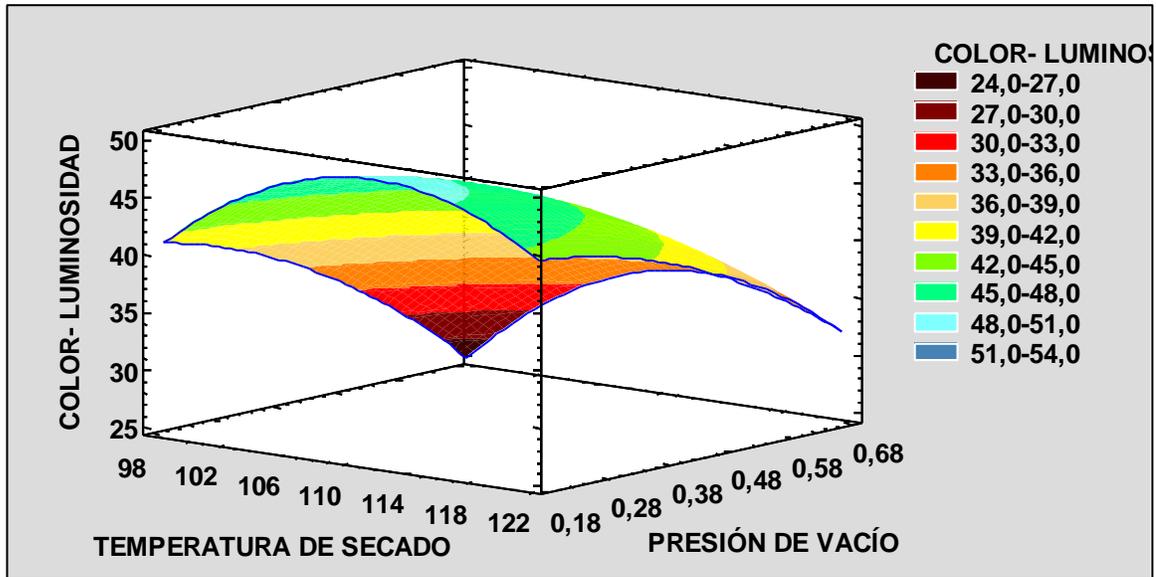


Figura 21: Gráfico de Superficie respuesta para la Luminosidad

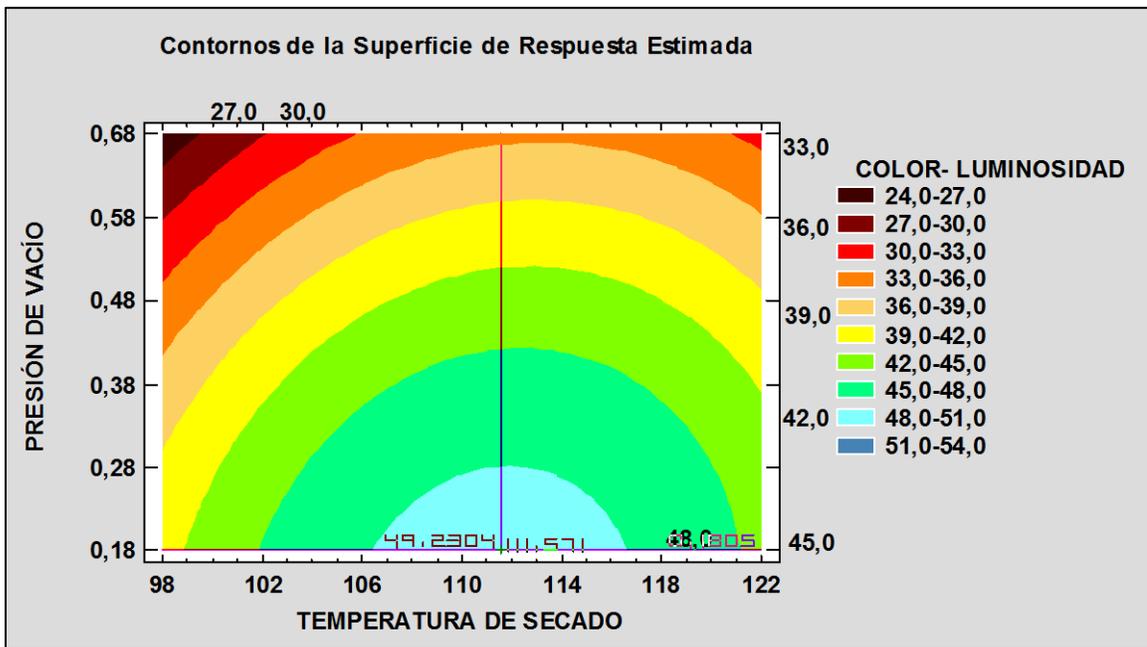


Figura 22: Gráfico de Contornos para la Luminosidad

De la misma manera se analizó los resultados para la Cromaticidad, se puede observar en la tabla 22 en análisis de varianza:

Tabla 21: ANOVA para la variable respuesta color, Cromaticidad

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:TEMPERATURA DE SECADO	29,0268	1	29,0268	1,81	0,2365
B:PRESIÓN DE VACÍO	97,3721	1	97,3721	6,07	0,0570
AA	683,913	1	683,913	42,61	0,0013
AB	144,0	1	144,0	8,97	0,0303
BB	333,508	1	333,508	20,78	0,0061
Error total	80,2555	5	16,0511		
Total (corr.)	1156,89	10			

R-cuadrada = 93.06 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 86.13%

Este modelo encontrado presenta un coeficiente de determinación de 93.06% y un R^2 ajustado de 86.13 % lo cual indica que el modelo representa bien el proceso.

En la tabla 22 se puede observar que ejercen significancia la interacción de la temperatura de secado y presión de vacío, obteniendo valores P de 0.0013 y 0.0303 respectivamente.

En la Figura 23 se puede observar los efectos de la temperatura de secado y la presión de vacío en la Cromaticidad:

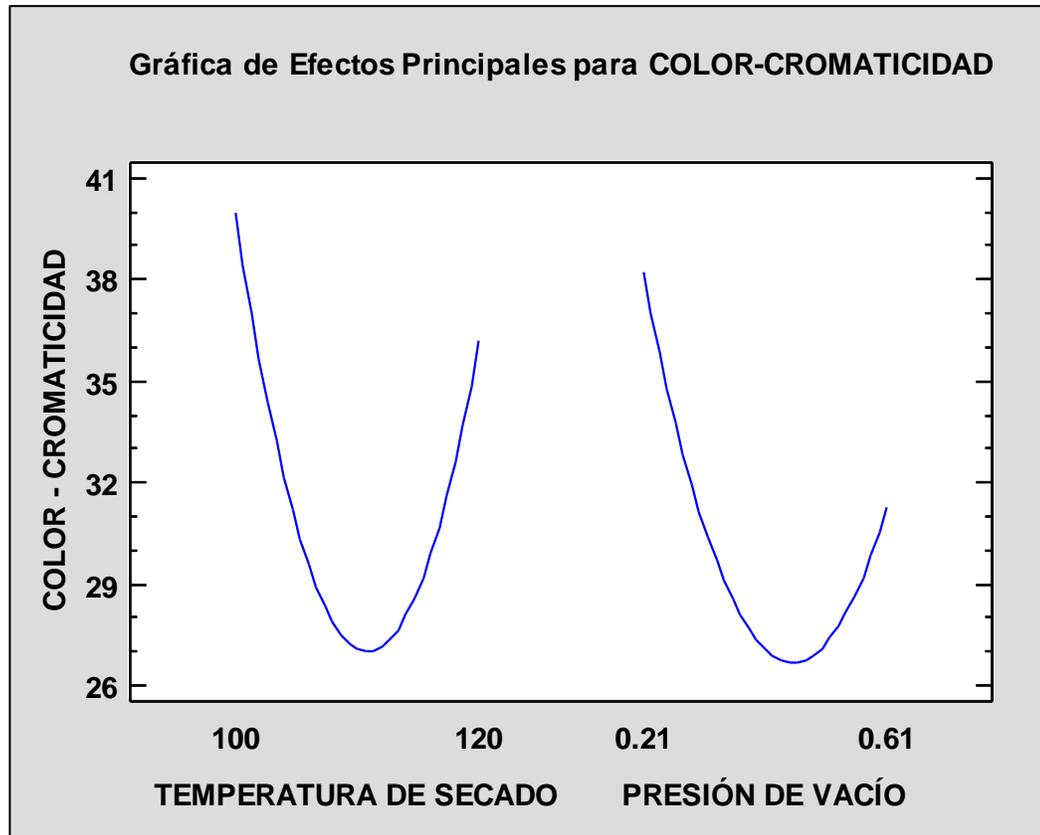


Figura 23: Gráfico de Efectos principales para Cromaticidad

Es notable que a medida que la temperatura de secado y la presión de vacío se acercan a sus niveles extremos la cromaticidad tiende a ser más alta, lo cual se traduce en un color más vívido (más saturado).

Si bien en los ensayos con los niveles de los puntos centrales (110°C y 0.41 bar) la cromaticidad es más baja, la luminosidad es mayor por lo que obtiene un color amarillo más oscuro. Las especificaciones industriales señalan un color Gardner de 6-7 para el producto

terminado, el cual solo se obtiene, en su equivalente en el Sistema CieLab, para el ensayo 7 donde la temperatura de secado y presión de vacío es de 100°C y 0.13 bar respectivamente. Las coordenadas fueron de 48.69 para la luminosidad y 48,09 para cromaticidad, lo que se traduce en un color de tono amarillo claro.

En la tabla 23 se puede observar el coeficiente de regresión para esta variable respuesta:

Tabla 22: *Coeficiente de regresión para la variable respuesta color, Cromaticidad*

Coeficiente	Estimado
Constante	1283,79
A:TEMPERATURA DE SECADO	-23,1717
B:PRESIÓN DE VACÍO	155,015
AA	0,110051
AB	-3,0
BB	192,124

El modelo matemático para el color se denota por la siguiente ecuación cuadrática:

$$C = 1283,79 - 23,172 * T + 155,015 * P + 0,110 * T^2 - 3,0 * T * P + 192,124 * P^2$$

Dónde:

C= Cromaticidad

T= temperatura de secado

P= presión de vacío

Empleando esta ecuación del modelo ajustado obtenemos los siguientes valores estimados para la Cromaticidad:

Tabla 23: Valores estimados de la Cromaticidad, empleando el modelo ajustado

	Observados	Ajustados	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Fila	Valores	Valores	para Media	para Media
1	47,8	45,1536	37,0118	53,2955
2	49,84	53,344	45,2021	61,4859
3	54,21	50,1761	42,0342	58,318
4	32,25	34,3665	26,2246	42,5084
5	47,16	51,7739	43,632	59,9158
6	50,47	46,3859	38,2441	54,5278
7	48,09	47,3738	39,2319	55,5157
8	36,26	37,5061	29,3642	45,648
9	27,15	27,07	21,124	33,016
10	26,73	27,07	21,124	33,016
11	27,33	27,07	21,124	33,016

❖ Superficie Respuesta

Se puede observar la superficie respuesta y la gráfica de contornos en la Figura 24 y 25 respectivamente:

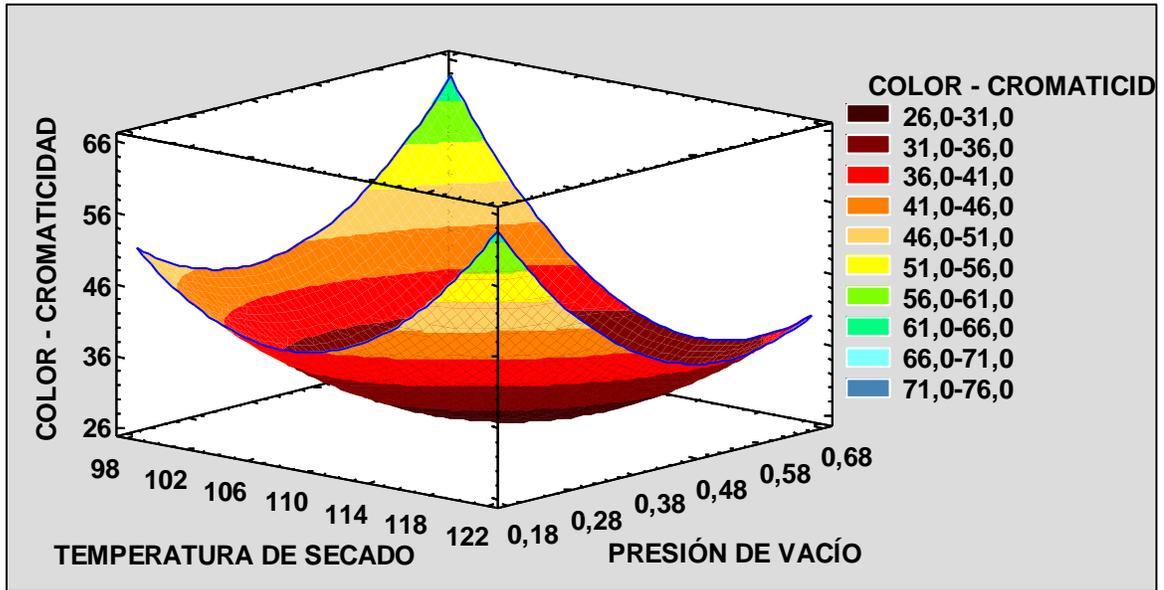


Figura 24: Gráfico de Superficie respuesta para la Cromaticidad

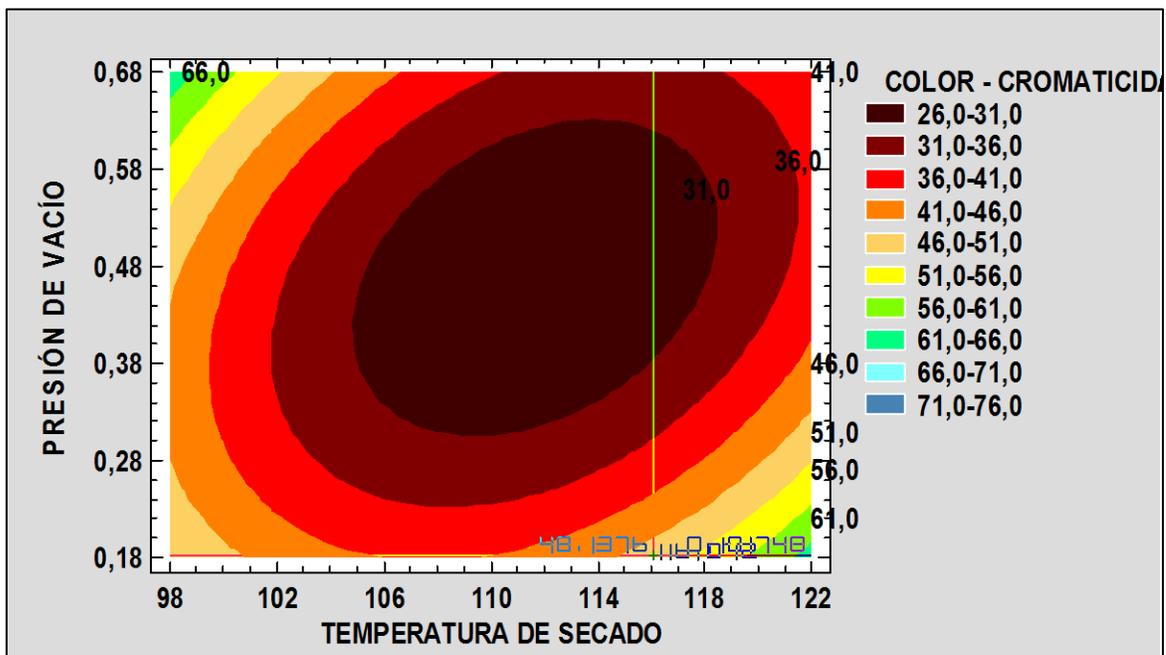


Figura 25: Gráfico de Contornos para la Cromaticidad

La cromaticidad (tono de amarillo) que deseamos obtener es de 48 para poder alcanzar los valores de 6-7 en la escala Gardner, lo cual se logra con la temperatura de secado de 110°C y 0,13 bar abs de presión de vacío, es decir al nivel de presión más bajo. Los pigmentos en los aceites de pescado comerciales son principalmente de la familia de los carotenoides que son responsables de la coloración a amarillo. Los carotenoides son responsables de la mayor parte del color del aceite de pescado (FV.K. Young, 1986). Silva et al (2014) señala que el ambiente polar que forman las tierras activadas permite que los cationes de carotenoides (formados a partir de la reacción con radicales de alcoxil y alquil obtenidos por descomposición de peróxidos por la tierra activada) se unan a la superficie anionica de la arcilla.



Figura 26: Colores obtenidos a diferentes valores de temperatura de secado y presión de vacío

Del análisis anteriormente mostrados se obtiene se tiene los valores de presión de vacío y temperatura de secado óptimos para el color y % ácidos grasos libres aceptable, teniendo en cuenta que el producto terminado debe tener como máx. 0.5 %agl, en la tabla 28:

Tabla 24: Valores óptimos la variable respuesta color

Factor	VARIABLES		
	COLOR		% ÁCIOS GRASOS LIBRES
	L	CROMATICIDAD	
TEMPERATURA DE SECADO	111,56	116,04	111,6
PRESIÓN DE VACÍO	0.18	0.18	0.18

4.5. Caracterización del producto terminado:

Tabla 29: Caracterización del producto terminado

Característica		unidad	Resultados
ácidos grasos libres		%	0.28 ± 0.01
Humedad		%	0.01
Impurezas		%	0.0
índice de anisidina		-----	20.7 ± 0.48
índice de yodo		mg KOH/g	182.67 ± 0.45
índice de peróxidos		meq O ₂ /kg	1.11 ± 0.04
color Gardner		-----	6 - 7
color CieLab	L	-----	44.84 ± 0.79
	A	-----	-3.39 ± 0.08
	B	-----	26.94 ± 0.81
Densidad		g/mL	0.929 ± 0.001
Viscosidad		P	43.74 ± 0.17
Perfil de ácidos grasos	linoleico	-----	1.01± 0.01
	Epa	-----	15.31± 0.01
	Dha	-----	13.20± 0.011

La tabla anterior muestra las características fisicoquímicas de aceite. Se puede observar la disminución de los valores de algunos parámetros como es el caso para el índice de peróxidos e índice de anisidina. El primero se redujo de 1.46± 0.05 a 1.11±0.04 mientras que el segundo de 25.35 ± 0.11 a 20.7 ± 0.48. Gonzales et al (2005)

señala que las tierras de blanqueo actúan como absorbentes de pigmentos y como catalizadores de los peróxidos a compuestos secundarios de oxidación (aldehídos y cetonas), aunque esta última reacción es más lenta, ocurriendo incluso cuando la absorción de pigmentos ya no es significativa.

Según Egbuna y Omotioma (2013) posterior al blanqueo los índices de peróxidos y anisidina decrecen y este decrecimiento es proporcional a la temperatura de operación empleada.

Silva et al. (2014) indica que con el empleo de tierras activadas el índice de peróxidos puede llegar a cero y reducir significativamente el índice de anisidina.

Para obtener el aceite semirrefinado (decolorado) el aceite crudo pasa por un proceso de neutralización, donde el % ácidos grasos libres es llevada a menos de 0.1 %, sin embargo al mezclarse con la tierra activada este valor se incrementa debido a la acidez inherente de su superficie o a su efecto catalítico formando ácidos grasos libres (Silva et al, 2014).

Brooks et al (2013) señala que la humedad del producto que sale del filtro como producto terminado es un buen indicador de las condiciones de operación. La humedad de 0.01% refleja las condiciones óptimas en que se obtuvo el producto, temperatura de secado de 110°C y presión de vacío e -0.88 bar.

Tabla 3025: Perfil de Ácidos Grasos del aceite decolorado de pescado

Componente		% p/p
<i>ácido mirístico</i>	C14:0	7.0
<i>ácido palmítico</i>	C16:0	17.8
<i>ácido palmitoleico</i>	C16:1	7.6
<i>ácido oleico</i>	C18:1n9t	2.7
<i>ácido linoleico</i>	C18:2n6t	1.3
<i>Ácidolinolénico</i>	C18:3n3t	0.9
<i>Ácidoaraquídico</i>	C20:0	0.4
<i>ácido eicosapentaenoico</i>	C20:5n3t	15.3
<i>ácido docosahexaenoico</i>	C22:6n3t	13.2
<i>Saturados</i>	---	27.5
<i>Monoinsaturados</i>	---	19.9
<i>Poliinsaturados</i>	---	43.3
<i>Omega 3 total</i>	---	36.4
<i>EPA + DHA</i>	---	28.7
<i>Omega 6 total</i>	---	3.7

En cuanto a los ácidos grasos, se observan en la Tabla 30, se puede notar un aumento en el % de ácido linoleico y un decrecimiento leve para el caso del ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico, Tokuşoğlu (2008) explica que como consecuencia del procesamiento del aceite los niveles de CLA (ácido linoleico conjugado)

incrementan., de igual forma para los otros ácidos polinsaturados, teniendo un efecto contrario en los monoinsaturados.



Figura 27: Apariencia del producto terminado óptimo

4.6. Balance de materia y Energía:

4.6.1. Balance de Materia:

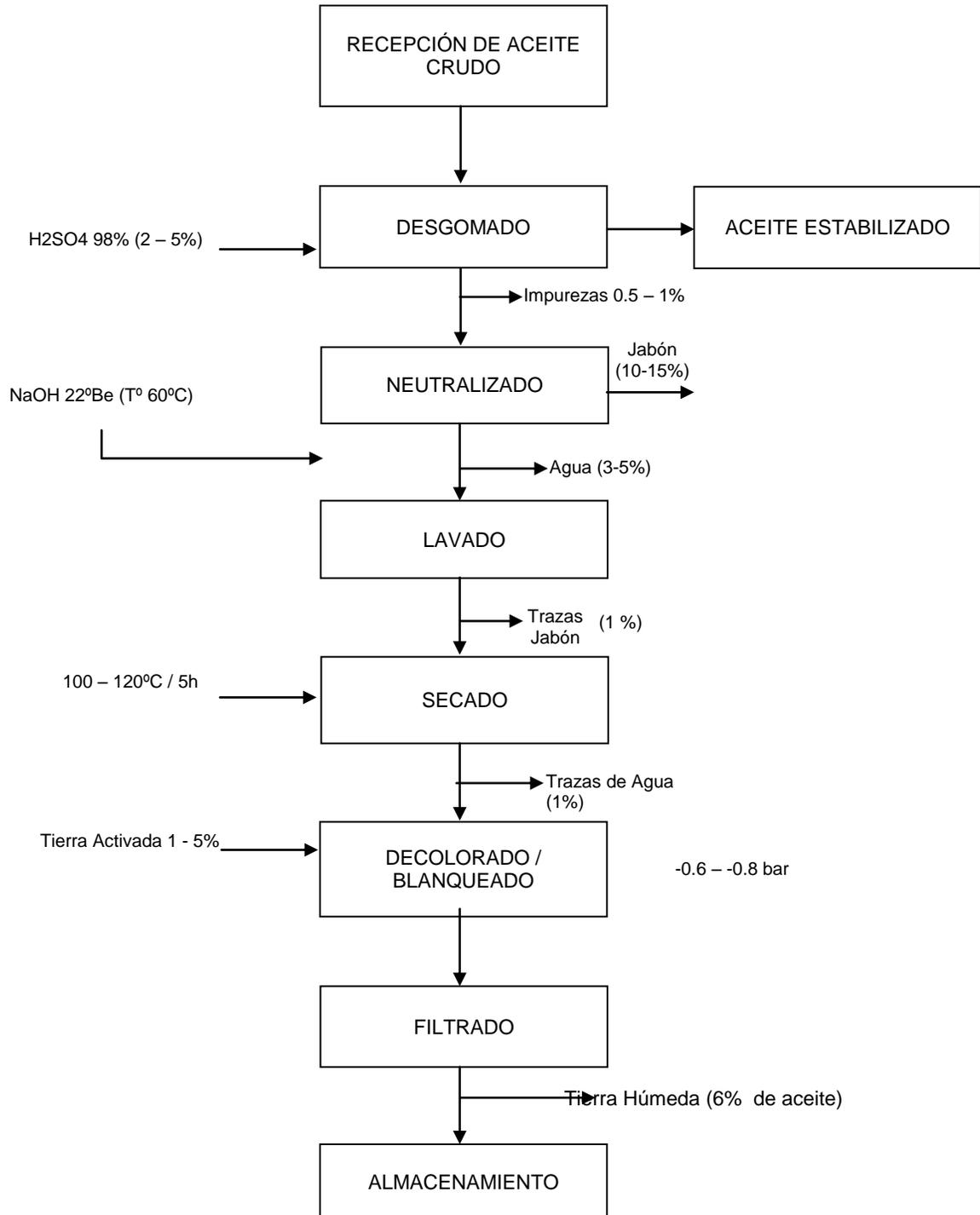


Figura 28: Flujograma de balance de materia

La Tabla 31 muestra el porcentaje de pérdida de producto por cada etapa del proceso. Cabe resaltar que la merma en el desgomado depende del % de impurezas de la materia prima, por lo que puede variar según la calidad inicial de esta; del mismo modo ocurre en el neutralizado, donde la merma depende del % de ácidos grasos libres iniciales, mientras mayor sea este valor, mayor será la merma en esta etapa.

Tabla 261: Balance de materia del proceso de decoloración del aceite crudo de pescado

ETAPA	INICIAL	% PÉRDIDA	FINAL
ACEITE CRUDO	8	0.00%	8.00
DESGOMADO	8	0.50%	7.96
NEUTRALIZADO	7.96	8%	7.32
LAVADO	7.32	1%	7.25
SECADO	7.25	1%	7.18
BLANQUEADO	7.18	0%	7.18
FILTRADO	7.18	5%	6.82

4.6.2. Balance de Energía:

En la siguiente tabla se puede observar la energía necesaria para cada etapa del proceso que emplea vapor: así como también la eficiencia en cada una de ellas. Se puede notar que el % de eficiencia es relativamente igual en cada una de las etapas.

Tabla 27: Balance de energía del proceso de decoloración del aceite crudo de pescado

Etapas	Energía Necesaria (Kcal/h)	% Eficiencia
Desgomado	59921.13	0.80
Neutralizado	62802.87	0.69
Lavado	34896.81	0.86
Secado	69298.07	0.92

Según F.V.K. Young (1986), los equipos industriales deben asegurar una eficiente transferencia de calor, como son reactores (o tanques de proceso) cerrados. Sin embargo los empleados para dichas etapas son reactores abiertos disminuyendo así la eficiencia.

5. CONCLUSIONES:

- ❖ Se caracterizó fisicoquímicamente la calidad de la materia prima obteniendo $3.51 \pm 0.02\%$ de ácidos grasos libres, $0.01 \pm 0.02\%$, de impurezas, índice de anisidina 25.35 ± 0.11 , índice de yodo 183.62 ± 0.51 , 1.46 ± 0.05 de peróxidos, color garnerd 14, coordenadas Cielab L, a y b de 23.82 ± 0.54 , 18.34 ± 1.03 , 32.22 ± 1.89 respectivamente, densidad de 0.93 ± 0.01 ; en cuanto al perfil de ácidos grasos un porcentaje de ácido linoleico de $0.99 \pm 0.01\%$, $15.33 \pm 0.02\%$ de EPA y $13.25 \pm 0.01\%$ de DHA.
- ❖ Se empleó la metodología respuesta con un diseño compuesto central rotacional para obtener los valores óptimos de temperatura de secado y presión de vacío los cuales fueron de $116 \text{ }^\circ\text{C}$ y 0.18 bar respectivamente.
- ❖ Se caracterizó el aceite decolorado de pescado: color Gardner de 6-7, lo cual se encuentra en el rango de aceptación según lo solicitado por la industria, asimismo este es equivalente según el Sistema CieLab a valores de 44.84, 48,09 para L y la cromaticidad respectivamente; $0.28 \pm 0.01\%$ de ácidos grasos libres, índice de anisidina de 20.7 ± 0.48 , índice de peróxidos de 1.11 ± 0.04 , índice de yodo de 182.67 ± 0.45 : en cuanto al perfil de ácidos grasos para el ácido linoleico $1.01 \pm 0.01\%$, EPA $15.31 \pm 0.01\%$ y DHA $13.20 \pm 0.011\%$

- ❖ Se realizó un balance de materia del proceso, en el que se determinó las etapas con mayor pérdida de producto siendo una de estas la del filtrado con un 5% de merma; otra etapa es el de neutralizado pero esta depende del %agl de la materia prima. Del balance de energía se concluye que la etapa con mayor requerimiento de energía es del secado.

6. RECOMENDACIONES:

- ❖ Es recomendable para futuras investigaciones disminuir las pérdidas en el filtro, para ello es necesario cambiar las mallas (lonas) del filtro prensa con más frecuencia y realizar su limpieza de manera adecuada.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ❖ Ainhoa M. O. La biosfera V: Las grasas como materia prima, 3 - 9. Recuperado de <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-14.PDF>
- ❖ Aquino Cruzado Evert Leonidas (2012). Efecto de la presión de vapor y tiempo de extracción en el rendimiento y características fisicoquímicas de aceite esencial de cedrón (*aloystriphylla*), 22 - 24. Trujillo, Perú.
- ❖ Arroyo R. J. Planta de refino de aceites, 9 - 10. Recuperado de <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3841/fichero/1.+Proyecto.+Memoria,Planos,+Pliego+y+Presupuesto%252FProyecto.+Memoria,+Pliego+y+Presupuesto.pdf>
- ❖ Chol Su Pak (2005). Stability and Quality of Fish Oil during typical domestic application, 20.21. Iceland.
- ❖ Cornell, J. How to apply response surface methodology. WI.1990
- ❖ David D. Brooks, Roberto Berbesi & Allan S. Hodgson (2013). Optimization bleaching process. U.S.A.
- ❖ Edward Bailey (1961). Aceites y grasas industriales, 474 - 477. Tennessee: Reverte.
- ❖ European Food Safety Authority (2010). Scientific Opinion on Fish Oil for Human Consumption. FoodHygiene, includingRancidity. Italia.
- ❖ Gonzales *et al* (2005). Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja, 2-4. México.

- ❖ González Cárdenas Ivonne Alejandra (2010). Caracterización Química del Clor de Diferentes Variedades de Guayaba (*Psidium Guajava L.*) Colombiana 35-40. Colombia.
- ❖ Gutierrez, H.; De La Vera (2004). Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw-Hill. Interamericana Editores. México.
- ❖ Jaume Arnau Gras (1996). Métodos y técnicas avanzadas de análisis de datos en ciencias del comportamiento. España: Universidad de Barcelona.
- ❖ Lecker Giovanni, Carrasco Pancorbo Alegria (2010). El proceso culinario de fritura y el uso del aceite de oliva en el mismo. Capítulo 10, 298 - 301. Recuperado de <http://www.economiaandaluza.es/sites/default/files/capitulo%2010.pdf>
- ❖ Método ISO 662B: 1998 and ISO 663: 2007 (E). Determinación de Impurezas Y Humedad.
- ❖ Método ITICTEC 312.011 Octubre, 1985. Determinación de color escala Gardner.
- ❖ Método Oficial A.O.A.C. 920. 158. Determinación de Índice de Yodo.
- ❖ Método Oficial A.O.A.C. 965.33 (1995). Determinación de índice de Peróxido.
- ❖ Método UNE 72031. Determinación de color método CieLab
- ❖ Método AOCS Ce 1b-89:2009; 6th Edition. Determinación de Perfil de Ácidos grasos en aceites marinos por Cromatografía Gaseosa.
- ❖ Método ISO 6885:2012. Determinación de Índice de Anisidina.
- ❖ Método ITINTEC 209.005. Determinación de acidez titulable.

- ❖ Ortiz Zamora & Francisco Gabriel (2002). Procesamiento morfológico de imágenes en color: aplicación a la reconstrucción geodésica, 17-19. España.
- ❖ Oxidation in Fats & Oils by p-Anisidine Value. Recuperado de <http://www.qclscientific.com/>
- ❖ Özlem Tokuşoğlu (2008). Conjugated linoleic acid (CLA). Cis 9, trans11 and trans 10, cis12 isomer detection in crude and refined corn oils by capillary GC, 148 - 149. Turquía,
- ❖ Paredes G. P. Fábrica de aceites UCISA (2004). Propuesta de un sistema de gestión ambiental para la fábrica UCISA, basada en la norma ISO 14001. Piura.
- ❖ Primo Y. E (1995). Química orgánico básico y aplicado: de la molécula a la industria 20 - 26. México: Reverte.
- ❖ Refinación de aceites. Recuperado de www.tecnologiaslimpias.org
- ❖ Rodriguez, M. Y Lemma, A. (2005). Planeamiento de Experimentos y
- ❖ Roldán A. D. Extracción y refinación de aceite crudo de pescado. Lima, Universidad Agraria la Molina. Recuperado de https://www.academia.edu/10558641/EXTRACCI%C3%93N_Y_REFINACI%C3%93N_DE_ACEITE_CRUDO_DE_PESCADO
- ❖ Sabah, M. Cinar, M.S. Celik (2007).Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of b-carotene on acid-activated sepiolite, 3-5. Turquía,

- ❖ Simone M. Silva, Klicia A. Sampaio, Roberta Ceriani, Roland Verhe, Christian Stevens, Wim De Greyt, Antonio J.A. Meirelles (2014). Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. Brazil.
- ❖ Simone M. Silva, Klicia A. Sampaio, Roberta Ceriani, Roland Verhé, Christian Stevensc, Wim De Greyt, Antonio J.A. Meirelles (2013). Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Brasil.
- ❖ Técnicas de vacío en la manipulación. Recuperado de www.microautomacion.com
- ❖ Tonsil® highly active bleaching earths. Recuperado de <http://www.clariant.com/en/Innovation/Innovation-Spotlight-Videos/Tonsil>
- ❖ Torres González, O. Angulo Guerrero, R. M. Oliart Ros, L. A. Medina Juárez (2009). Efecto de la refinación física sobre la calidad química y sensorial del aceite de coco. México.
- ❖ Valenzuela B., Sanhueza C., Fernando de la Barra D (2012). El aceite de pescado: ayer un desecho industrial, hoy un producto de alto valor nutricional. Volumen 39, N° 2, 201 - 205. Chile.
- ❖ Young F.V.K. (1986). The Chemical & Physical Properties of Crude Fish Oils for Refiners & Hydrogenators, 8 – 16. Reino Unido.
- ❖ Young F.V.K. (1982). The production and used of fish oil, 6 - 12. London.
- ❖ Young F.V.K. (1986). The refining and hydrogenation of fish oil, 8 - 15. Reino Unido.

APÉNDICES

APÉNDICE 1: PROCESO DE DECOLORACIÓN DEL ACEITE CRUDO DE PESCADO



(a)



(b)



(c)

(a) Poza de recepción, (b) cisterna cuadrada en la poza, (c) conexión de coples y mangueras, y descarga

Figura 29: Recepción de materia prima



(a)



(b)

(a) Tanque de almacenamiento de ácido sulfúrico, (b) adición de ácido sulfúrico por medio de tuberías directamente a los reactores

Figura 30: Desgomado



(a)



(b)

(a) Adición de solución de soda cáustica 22°Be preparada en tanques superiores, (b) Formación de jabones

Figura 31: Neutralizado



(a)



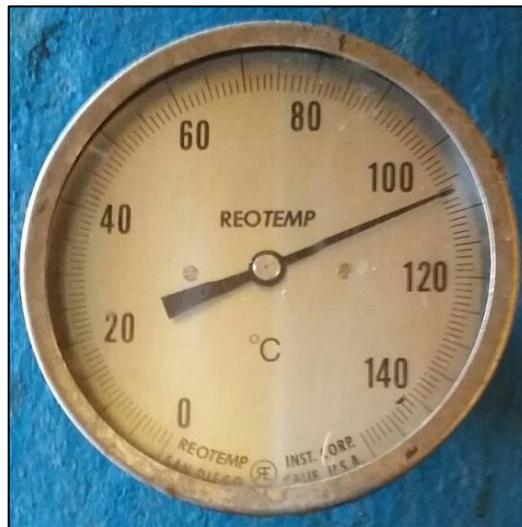
(b)

(a) Tanques de ablandamiento de agua, (b) Adición de agua blanda a 70°C por tuberías de color verde.

Figura 32: Lavado



(a)



(b)

(b) Botella de vacío, (b) Termómetro bimetalico y manómetro de reactores.

Figura 33: Secado



(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Bolsas de tierra tonsil 169 para el proceso, (b) adición de la tierra activada,
(c) torre barométrica, (d) manómetro acoplado al reactor

Figura 34: Decolorado



(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Tanque de almacenamiento de producto terminado, (b) tubería de despacho, (c) zona de pesaje, (d) cisterna con producto terminado pesado.

Figura 35: Despacho

APÉNDICE 2: ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS

1. DETERMINACIÓN DE % ÁCIDOS GRASOS LIBRES

- ❖ Homogenizar la muestra.
- ❖ Pesar en un matraz limpio 7.05 ± 0.05 g de aceite. Tomar nota del peso.
- ❖ Adicionar al matraz 75 mL de alcohol neutro
- ❖ Calentar en la cocina eléctrica hasta que se disuelva la muestra en el alcohol.
- ❖ Titular con NaOH (0.25 N v 0.1 N). Tomar nota del gasto
- ❖ Reemplazar en la siguiente fórmula:

$$\%agl = \frac{\text{gasto de NaOH} \times N \times 7.28}{\text{Peso de la muestra}} \times \text{factor de corrección}$$



Figura 36: Análisis de % ácidos grasos libres

2. DETERMINACIÓN DE INDICE DE ANISIDINA:



Figura 37: Análisis de Índice de anisidina

- ❖ Homogenizar la muestra, calentar y filtrar la muestra.
- ❖ Pesar en una fiola de 25 mL la muestra filtrada entre 0.5-0.55 g
- ❖ Aforar la fiola con hexano y agitar.
- ❖ En un tubo de ensayo colocar 5 mL de la solución de muestra con hexano y adicionar 1 mL de ácido acético glacial.
- ❖ En un segundo tubo de ensayo colocar 5 mL de la solución de muestra con hexano y adicionar 1 mL de solución de p-anisidina (2.5 g de p-anisidina en 1L de ácido acético glacial).
- ❖ En un tercer tubo de ensayo colocar 5 mL de hexano y adicionar 1mL de solución de p-anisidina. (blanco)
- ❖ Agitar los tubos por 1 min y colocar en oscuridad por 8 min.
- ❖ Medir las absorbancias en el Espectrofotómetro a 350 nm.

- ❖ Reemplazar en la siguiente fórmula y reportar resultado.

$$I.A. = \frac{25 \times 1.2 (ABS2 - ABS1 - ABS0)}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

ABS 0= Absorbancia del blanco

ABS 1= Absorbancia de la solución de la muestra con hexano más ácido acético.

ABS 2= Absorbancia de la solución de la muestra con hexano más p-anisidina



Figura 38: Espectrofotómetro UV-VIS

3. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE PERÓXIDOS:

- ❖ Homogenizar, calentar y centrifugar la muestra.
- ❖ Pesar 5 g de muestra en un matraz limpio y seco. Anotar peso
- ❖ Adicionar 10 mL de Cloroformo y 15 mL de Ácido acético glacial, mezclar.
- ❖ Adicionar 1 mL de solución de KI saturada (Yoduro de Potasio)
- ❖ Mezclar ligeramente y dejar en oscuridad por 5 min.
- ❖ Adicionar 75 mL de agua destilada y agitar bien.
- ❖ Adicionar unas gotas de solución de almidón al 1%
- ❖ Titular con una solución de Tiosulfato de sodio al 0.1 N. Anotar el gasto.
- ❖ A parte hacer el mismo procedimiento pero sin aceite para el blanco.
- ❖ Reemplazar en la siguiente formula:

$$I.P. = \frac{N \times 1000 \times (\text{gasto} - \text{blanco}) \times \text{factor de corrección}}{\text{peso de la muestra}}$$

N= normalidad teórica de la solución



Figura 39: análisis de índice de peróxidos

4. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO:

- ❖ Pesar 0.10 – 0.2 g de muestra en un matraz limpio y seco. Anotar peso
- ❖ Adicionar 10 mL de Cloroformo y 25 mL de Hanus, mezclar con movimientos circulares.
- ❖ Dejar en oscuridad por 30 minutos.
- ❖ Adicionar 10 mL de solución de KI 15% (Yoduro de Potasio) y 100 mL de agua destilada.
- ❖ Titular con solución de Tiosulfato de Sodio al 0.1N hasta que la solución amarilla disminuya su color.
- ❖ Añadir unas gotas de solución de almidón al 1% y continuar titulando hasta que el color azul desaparezca. Anotar gasto.
- ❖ A parte hacer el mismo procedimiento pero sin aceite para el blanco.
- ❖ Reemplazar en la siguiente formula

$$I. P. = \frac{N \times 12.69 \times (\text{blanco} - \text{gasto}) \times \text{factor}}{\text{peso de la muestra}}$$



Figura 39: Análisis de Índice de Yodo

5. COLOR ESCALA GARDNER:

- ❖ Colocar en un tubo de ensayo la muestra y en otro tubo, agua destilada.
- ❖ Girar la rueda de colores el instrumento y comparar hasta identificar el color de la muestra,



Figura 40: Determinación de color Escala Gardner



Figura 41: Colorímetro Escala Gardner

6. MEDICIÓN DE COLOR MÉTODO CieLAB:

- ❖ Colocar las muestras en una vaso limpio.
- ❖ Encender el instrumento Colorímetro KONIKA MINOLTA
- ❖ Sobre una superficie blanca presionar CAL (calibrar)
- ❖ Colocar el instrumento sobre cada muestra hasta que la superficie de cada una toque la boquilla.
- ❖ Presionar el botón para obtener las coordenadas “a”, “b” y “L”.
- ❖ Realizar para cada muestra por triplicado



Figura 42: Determinación de color CieLab

7. COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS:

Para la muestra

- ❖ Pesar 0.0250 g de muestra en un tubo de ensayo limpio y seco. Anotar peso
- ❖ Adicionar 1.5 mL de sol. de NaOH 0.5 M (en metanol). Nitrogenar y tapar.
- ❖ Llevar a baño maría (100 °C) por 5 min. Dejar enfriar.
- ❖ Adicionar 2 mL de sol. de BF₃ 12 % (en metanol). Nitrogenar y tapar.
- ❖ Llevar a baño maría (100 °C) por 30 min. Dejar enfriar.
- ❖ Adicionar 5 mL de sol. de NaCl saturada y 1 mL de Isooctano. Tapar.
- ❖ Agitar enérgicamente por 30 segundos aprox. Esperar que se formen dos fases.
- ❖ Extraer la fase superior (fase isooctanica) con una pipeta limpia y seca. Colocarlo en un vial graduado.
- ❖ Volver a adicionar al tubo de ensayo 1 mL de Isooctano y agitar enérgicamente. Esperar que se formen dos fases.
- ❖ Extraer la fase superior (fase isooctanica). Adicionarlo al vial anterior.
- ❖ Nitrogenar hasta 1 mL aprox.

❖ Colocar en el equipo.



(a)

(b)

(a) Vial con la muestra preparada, (b) colocación de la muestra en el equipo

Figura 43: Determinación de Perfil de ácidos grasos

Para el equipo

- ❖ Encender el UPS (botón de encendido luego presionar OK en “encender inmediatamente”).
- ❖ Presionar el botón de encendido del equipo. Esperar a que estabilice mínimo 30 minutos.
- ❖ Abrir las válvulas de los gases (Nitrógeno, Hidrógeno, Helio, Oxígeno)
- ❖ Programar temperaturas en el equipo:

Temp. Horno: 225°C (ACEPTAR)
Temp. Detector: 250°C (ACEPTAR)
Temp. Inyector: 270°C (ACEPTAR)
- ❖ Esperar que el equipo alcance las temperaturas.
- ❖ Verificar las temperaturas. Presionar ACEPTAR
- ❖ Abrir perilla de Hidrógeno. Presionar DEFINIR.
- ❖ Abrir perilla de aire.



(a)



(b)



(c)

(a) Cromatógrafo de Gases, (b) manómetros de Aire, Helio e Hidrógeno, (c) filtros de humedad

Figura 44: Cromatógrafo de gases Perkin Elmer, Clarus 400

APÉNDICE 3: CÁLCULOS PARA BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

1. DESGOMADO:

CARACTERÍSTICAS	VALORES	PROPIEDADES
Material fierro negro	$^{\circ}T_{\text{vapor}}$ 100 $^{\circ}C$	ρ_{F_e} 7593 Kg/m ³
Capacidad 10 TM	$^{\circ}T_{\text{fin aceite}}$ 50 $^{\circ}C$	ρ_{Aceite} 920 Kg/m ³
Altura 3.6 m	$^{\circ}T_{\text{ambiente}}$ 20 $^{\circ}C$	$C_p_{\text{aceite crudo}}$ 0,4 Kcal/Kg $^{\circ}C$
Diámetro 1.5 m	1 BHP 8400 Kcal/h	$C_p_{\text{ácido sulfúrico}}$ 0,339 Kcal/Kg $^{\circ}C$
Cono 0.8 m	U 13.2	
Espesor 0.125 pulg		

Determinación de la masa del reactor

Se toman las medidas del reactor donde se realiza el desgomado de materia prima, para así determinar su masa en Kg, como se observa a continuación:

Nº	Long. (m)	Diámetro (m)	Área Lateral (m ²)	Área Base (m ²)	Área Total (m ²)	espesor (m)	Volumen (L)	T f(°c)	t (h)	Masa (kg)
1	3.6	1.5	16.96	1.77	18.73	0.0032	8695.66	50	2	452.29

Con todos los datos ya obtenidos se calcula según la siguiente fórmula el Calor Requerido:

$$Q = C_e * m * \Delta T$$

$$Q_{total} = Q_{reactor} + Q_{aceite} + Q_{ac. Sulf.} + Q_{conv. y rad.}$$

Q Reactor		Q aceite		Q ácido sulf.		Q conv. y rad		CALOR REQUERIDO		EFICIENCIA
Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	
1990.1	0.24	48000	5.71	40.68	0.005	9890.4	1.18	59921	7.13	80.11%

2. NEUTRALIZADO:

PROPIEDADES

ρ_{F_e}	7593 Kg/m ³
ρ_{Aceite}	920 Kg/m ³
$C_{p \text{ aceite crudo}}$	0,4 Kcal/Kg°C
$C_{p \text{ hidróxido de sodio}}$	2,13 Kcal/Kg°C

VALORES

$^{\circ}T_{\text{vapor}}$	100	$^{\circ}C$
$^{\circ}T_{\text{fin aceite}}$	50	$^{\circ}C$
$^{\circ}T_{\text{ambiente}}$	20	$^{\circ}C$
1 BHP	8400	Kcal/h
U	13,2	

❖ Se tiene como punto de partida:

8000 kg de aceite crudo de pescado con 3,51% agl

Solución de soda cáustica con 310,56 kg de NaOH

Masa del reactor que se obtuvo anteriormente igual a 452,29 Kg

El tiempo es de 2 horas

Q Reactor		Q aceite		Q soda caust.		Q conv. y rad		CALOR REQUERIDO		EFICIENCIA
Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	
1990,1	0,24	48000	5,71	9922,41	1,181	9890,4	1,18	69803	8,31	68,77%

3. LAVADO:

PROPIEDADES		VALORES		
ρ_{Fe}	7593 Kg/m ³	$^{\circ}T_{vapor}$	100	$^{\circ}C$
ρ_{Aceite}	1000 Kg/m ³	$^{\circ}T_{fin\ agua}$	80	$^{\circ}C$
$Cp_{aceite\ crudo}$	0,4 Kcal/Kg $^{\circ}C$	$^{\circ}T_{ambiente}$	20	$^{\circ}C$
$Cp_{fierro\ negro}$	0,11 Kcal/Kg $^{\circ}C$	1 BHP	8400	Kcal/h
Cp_{agua}	1 Kcal/Kg $^{\circ}C$	U	13,2	

El agua de lavado debe calentarse a temperaturas de 70 – 80 $^{\circ}C$, para eliminar cualquier resto de jabón

Teniendo en cuenta que la masa de reactor es de 452,29 Kg

El tiempo es de 1 hora

Q Reactor		Q agua		Q conv. y rad		CALOR REQUERIDO		EFICIENCIA
Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	
642,1	0,08	30000	3,57	4254,7	0,51	34897	4,15	85,97%

4. **SECADO:**

PROPIEDADES		VALORES	
ρ_{Fe}	7593 Kg/m ³	$^{\circ}T_{vapor}$	100 °C
ρ_{Aceite}	920 Kg/m ³	$^{\circ}T_{fin\ aceite}$	110 °C
$Cp_{aceite\ crudo}$	0,4 Kcal/Kg°C	$^{\circ}T_{ambiente}$	50 °C
$Cp_{fierro\ negro}$	0,11 Kcal/Kg°C	1 BHP	8400 Kcal/h
Cp_{agua}	1 Kcal/Kg°C	U	11,4

Teniendo en cuenta que la masa de reactor es de 452,29 Kg

El tiempo es de 3 horas.

Q Reactor		Q aceite		Q agua		Q conv. y rad		CALOR REQUERIDO		EFICIENCIA
Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	Kcal/hr	BHP	
995,0	0,12	57600	6,86	144	0,02	3559,0	0,42	62298	7,42	92,46%