

UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA EN ALIMENTOS

**Comportamiento reológico de algunos lípidos en
estado de pureza técnica y de sus mezclas**

Tesis presentada como parte de los
requisitos para optar al grado de
Licenciado en Ciencia de los Alimentos

Francisco Esteban Escobar Harvez
VALDIVIA – CHILE
2008

.....
PROFESOR PATROCINANTE

Kong Shun Ah-Hen

Ingeniero en Alimentos, Dipl.-Ing., Dr.-Ing.
Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

.....
PROFESOR INFORMANTE

Erwin Carrasco Ruiz

Ingeniero Civil Químico
Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

.....
PROFESOR INFORMANTE

Fernando Figuerola Rivas

Ingeniero Agrónomo, M.S. Food Science
Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AGRADECIMIENTOS

Por todo lo que representa el presente documento, quiero dar las gracias a todas las personas que contribuyeron en mi formación personal y profesional. En especial a mis padres, Isabel Eloisa y José Manuel, por su amor, los valores que me entregan y su trabajo diario. A los profesores, por la entrega de herramientas para la toma de decisiones. En forma particular al Dr. Kong Shun Ah-Hen, por todo el tiempo dedicado a esta investigación y su apoyo constante. A la empresa SALMOFOOD S.A. por su contribución y colaboración en el desarrollo del proyecto y finalmente a mis amigos por todo la fuerza que me dan.

“No hay viento favorable
para quien no sabe a dónde va”

(SENECA)

ÍNDICE DE MATERIAS

Capítulo		Página
1	INTRODUCCIÓN	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Descripción general de lípidos	3
2.2	Motivos de la investigación de aceites vegetales como alternativa lipídica en la alimentación animal	6
2.2.1	Situación actual	6
2.2.2	Nutrición de lípidos	7
2.3	Propiedades físicas	12
2.3.1	Rango de fusión	12
2.3.2	Viscosidad	14
2.4	Principios de la reología en fluidos	17
2.5	Clasificación reológica de los alimentos fluidos	17
2.5.1	Fluidos newtonianos	19
2.5.2	Fluidos no newtonianos	21
2.5.2.1	Fluidos no newtonianos independientes del tiempo	21
2.5.2.2	Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo	25
2.5.3	Fluidos viscoelásticos	29
2.6	Factores que influyen en el comportamiento reológico	30
2.7	Estimación de viscosidad en líquidos	31
3	MATERIAL Y MÉTODO	34
3.1	Lugar de investigación	34
3.2	Materia prima	34
3.3	Equipos	34
3.4	Diseño del experimento	35

3.5	Metodología	35
3.6	Análisis estadístico	41
4	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
4.1	Criterios para el diseño de las mezclas	43
4.2	Perfiles térmicos de los lípidos por medio del Calorímetro Diferencial de Barrido	44
4.2.1	Aceite de pescado	46
4.2.2	Grasa de ave	46
4.2.3	Policap	47
4.2.4	Aceite de soya	47
4.2.5	Lecitina de soya	48
4.2.6	Aceite de palma	48
4.2.7	Comparación de los perfiles de fusión	49
4.3	Análisis reológico	50
4.3.1	Índice de comportamiento reológico determinado experimentalmente	54
4.3.2	Ecuación predictiva de viscosidad aparente por medio de ecuación tipo Arrhenius	60
4.3.3	Análisis comparativo entre viscosidad aparente experimental y teórica	67
5	CONCLUSIÓN	78
6	RESUMEN	80
	SUMMARY	81
7	BIBLIOGRAFÍA	82
	ANEXO	91

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Perfil de ácidos grasos de los lípidos en estudio	11
2	Punto de fusión de algunos aceites (valor aproximado)	13
3	Ecuaciones para encontrar el factor de conversión para la transformación de VNE en función de la viscosidad de rotación	39
4	Factor de conversión para los husillos del viscosímetro	39
5	Características de flujo en los alimentos fluidos	40
6	Mezclas diseñadas para estudio de viscosidad %volumen/volumen.	42
7	Índice de comportamiento n y de consistencia k determinado experimentalmente	57
8	Valores comparativos de E_a , K_T , \bar{n} y R^2	66
9	Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las Viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceites de pescado, aceite de soya grasa de ave	68
10	Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las Viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceites de pescado, aceite de soya y lecitina de soya	68
11	Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y aceite de palma.	69
12	Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y	69

	policap.	
13	Comparación resultados de viscosidad aparente (Pa s) experimental y teórico	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Clasificación de ácidos grasos	4
2	Formación de lípidos	5
3	Esquema de las principales vías de bioconversión de los ácidos y de la síntesis de prostaglandina	10
4	Reograma viscosidad aparente versus relación de deformación para fluidos independientes del tiempo	18
5	Reograma esfuerzo de corte versus relación de deformación para fluidos independientes del tiempo	19
6	Reograma esfuerzo de corte versus relación de deformación para fluidos dependientes del tiempo	28
7	Calorímetro diferencial de barridos DSC-823e Mettler Toledo	36
8	Montaje del ensayo, Visco-Star R de Fungilab, termostato y sistema de recirculación de agua	37
9	Comparación de perfiles térmicos, proceso de enfriamiento y calentamiento, obtenidos por el Calorímetro Diferencial de Barrido DSC-823e Mettler Toledo para los lípidos evaluados	45
10	Reograma viscosidad aparente en Pa s frente a relación de deformación en s ⁻¹	51
11	Comparación del índice de comportamiento reológico (n) de las diferentes muestras en función de la temperatura (°C)	56
12	Correlación entre el índice de consistencia y la temperatura absoluta para los aceites en estado de pureza técnica	61
13	Correlación entre el índice de consistencia y la temperatura absoluta para las distintas mezclas de lípidos	62
14	Correlación entre índice de consistencia y temperatura absoluta a nivel global y por rango de temperatura	63

15	Valores de viscosidad aparente (Pa s) experimentales frente a la temperatura (°C)	70
16	Comparación de la viscosidad aparente experimental entre mezclas frente a la temperatura	72
17	Comparación resultados de viscosidad aparente experimental y viscosidad teórica (Pa s) que asume proporcionalidad	76

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo		Página
1	Perfiles térmicos obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido durante el proceso de enfriamiento y calentamiento.	92
2	Ejemplo procedimiento método de Mitschka Resumen análisis estadístico de índice comportamiento reológico Ecuaciones productivas de viscosidad en función de la temperatura y la relación de deformación	95
3	Resumen análisis estadístico de viscosidad aparente experimental	100
4	Superficie de respuesta subgrupo	101
5	Tabla error cuadrático medio	108

1. INTRODUCCIÓN

La salmonicultura en Chile corresponde al producto de mayor exportación en los últimos años en el Sur del país, posicionándolo como el primer exportador de truchas y segundo en salmones a nivel mundial. En la última década, esta industria se expandió a una tasa promedio anual del 22%, aportando en el año 2006 con el 4% de las exportaciones totales del país y más del 50% de las exportaciones pesqueras, según cifras de la Asociación de la Industria del Salmón de Chile A. G., SalmonChile.

A raíz del continuo cambio en el precio de la harina y aceite de pescado, producto del estancamiento de la producción mundial y el aumento de la demanda por parte de las empresas elaboradoras de alimentos, sustentado en el hecho que estos insumos son las bases para la formulación de dietas, ya que proporcionan los requerimientos de energía y proteínas necesarios a los peces, se hace necesario la investigación de nuevas alternativas de nutrición, de mejor calidad, mayor tasa de conversión y menor costo. Asegurando así la competitividad y la sustentabilidad de la acuicultura en Chile debido a los altos costos que significa la alimentación de los salmónidos.

Es en este contexto, que se busca en esta tesis obtener antecedentes objetivos sobre algunas propiedades, tales como la característica de fusión y la viscosidad de lípidos, tanto de origen vegetal como animal, en estado de pureza técnica y sus mezclas, y así contribuir a la predicción del comportamiento reológico y, por tanto, a la estabilidad de los procesos de elaboración, al conocer el efecto que tendrá el cambio de la proporción de los lípidos en una mezcla sobre la viscosidad a diferentes temperaturas.

Se plantea entonces como hipótesis que la variación de la viscosidad en mezclas de lípidos no está directamente relacionada con la variación en la composición de dichas mezclas.

Objetivo general

Proporcionar antecedentes objetivos de medición respecto a las propiedades físicas de viscosidad y de fusión de algunos lípidos usados en la alimentación acuícola, tanto de origen vegetal como animal, para un rango de temperatura entre 10 °C y 60 °C, con porcentajes de composición variables y medidos a distintos niveles de esfuerzo de corte.

Objetivos específicos

- Caracterizar el comportamiento de fusión de los lípidos seleccionados en estado de pureza técnica.

- Determinar los índices reológicos de consistencia y de comportamiento para los lípidos seleccionados, en estado de pureza técnica y en distintas combinaciones de dos o tres componentes.

- Determinar los valores de energía de activación, E_a , y la constante dependiente de la temperatura, K_T , de las diferentes muestras de lípidos.

- Comparar el cambio de viscosidad de los lípidos elegidos y sus mezclas en función de la proporción de sus componentes y la temperatura.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Descripción general de lípidos

Los lípidos, son biomoléculas heterogéneas, definidas químicamente como sustancias orgánicas insolubles en agua pero soluble en disolventes orgánicos. Actúan como portadores de electrones, transportadores de sustratos en las reacciones enzimáticas, son componentes de la membrana biológica y actúan como reserva de energía. Dentro del término general de lípidos se incluyen distintos compuestos que tienen en común contar con ácidos grasos en su estructura (MATEOS, 1996; FREDERICK, 2000).

Los ácidos grasos predominantemente son cadenas alifáticas saturadas o insaturada con un número par de átomos de carbonos y un radical carboxilo, el cual es característico a todos los ácidos grasos. Es también la porción de la molécula que se une al glicerol (LAWSON, 1993).

Dependiendo de si estos contienen enlaces simples o dobles, darán origen a los ácidos grasos saturados (AGS) o insaturados (AGI) respectivamente. Los ácidos insaturados pueden tener un doble enlace (monoenoico), dos (dienoico), tres (trienoico) o más dobles enlaces (polienoico), denominándose estos últimos como ácidos grasos poliinsaturados (PUFA). Este doble enlace se traduce en la unión más reactiva entre estos dos átomos de carbono, lo cual se manifiesta en una capacidad para fijar hidrógeno. De esta manera, un ácido graso insaturado puede reaccionar con hidrógeno u otro elemento para romper el doble enlace y formar un ácido graso saturado (DE MAN, 1999; COVARRUBIA, 2002). Explicando de esta forma el porqué los ácidos

grasos saturados son más estables y presentan un punto de fusión mayor que los insaturados y estos a su vez que los poliinsaturados (LAWSON, 1993).

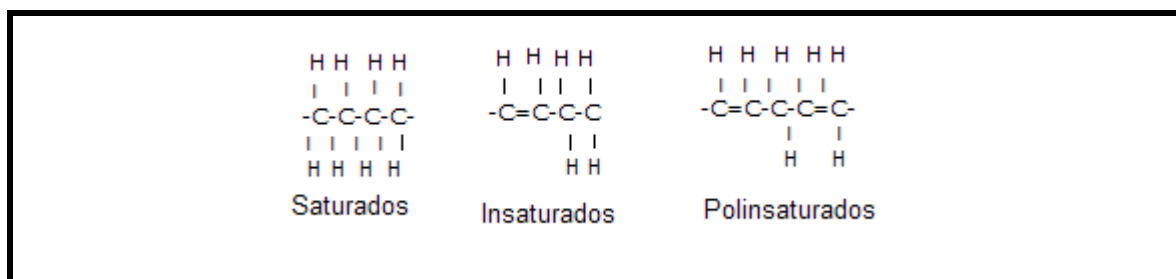


FIGURA 1 Clasificación de ácidos grasos

FUENTE: FREDERICK (2000).

La mayoría de los ácidos grasos presentes en los lípidos de plantas y animales superiores poseen un número par de átomos de carbono y tienen cadenas rectas con longitudes entre los 14 y 22 átomos de carbono; los que poseen 16 a 18 átomos de carbonos son los más abundantes e importantes (COVARRUBIAS, 2002).

Dependiendo en gran medida de los tipos y la proporción de los ácidos grasos que los constituyen, así como del modo en que se distribuyen en el esqueleto del glicerol se definen las diferencias en las propiedades físicas y químicas de las grasas, existiendo importantes diferencias según se trate del reino animal o vegetal. Dentro de los primeros, los de origen marino contienen una mayor proporción de ácidos grasos poliinsaturados principalmente de cadena larga, de 20 o 22 átomos de carbono. Algunos de éstos son el ácido eicosapentaenoico (EPA) y el ácido docosahexaenoico (DHA) (DE MAN, 1999), a diferencia del reino terrestre que normalmente poseen mayor cantidad de ácidos grasos de 16 y 18 átomos de carbono con un grado comparativamente bajo de insaturación (ZILLER, 1996; COVARRUBIAS, 2002). A su vez, en los vegetales, los triglicéridos están compuestos principalmente por ácidos grasos mono (AGMI), y poliinsaturados (AGPI), aunque con cadenas de menor longitud que los marinos (DE MAN, 1999; COVARRUBIAS, 2002). Esto puede ser comprobado

en el CUADRO 1, donde se especifica la composición de ácidos grasos de los lípidos en evaluación.

Algunos lípidos son sólidos a temperatura ambiente, nombrándose a estos como grasas; sin embargo, otros son líquidos, los cuales se denominan como aceites líquidos o aceites fluidos. Definir las razones por las cuales un lípido es sólido o líquido, se explica por medio de dos factores, relacionados al tamaño medio de las cadenas de los ácidos grasos y la relación entre cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados. Los ácidos grasos de cadena larga (14 – 22 átomos de carbono) son en la mayoría propensos a mantenerse sólidos a temperatura ambiente, mientras que los que contiene ácidos grasos de cadena corta (4 – 12 átomos de carbono) son propensos a estar en estado líquido. Por su parte, si un producto presenta una elevada proporción de ácidos grasos insaturados, este se encontrará en estado líquido en la medida que se encuentre en la relación adecuada al producto específico (LAWSON, 1993).

Básicamente, los aceites y las grasas son mezclas de triglicéridos (aprox. 95%), conformados por una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos. Los otros componentes lo incluyen ácidos grasos libres, monoglicéridos, diglicéridos, fosfátidos, esteroides, terpenos, ceras, vitaminas liposolubles, antioxidantes naturales, minerales, componentes de olor y sabor, y otras sustancias, conformando sustancias tan comunes como el aceite de maní, el aceite de oliva, el aceite de soya, el aceite de [maíz](#), el aceite de linaza, la mantequilla, la manteca, el sebo y la lecitina (LAWSON, 1993; FREDERICK, 2000).

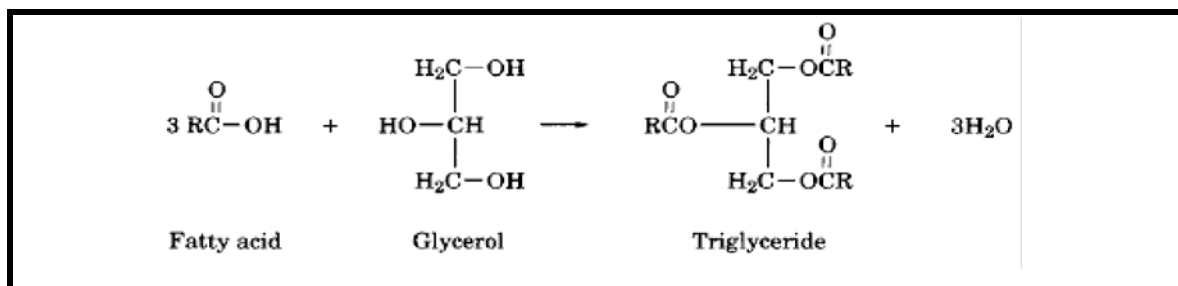


FIGURA 2 Formación de lípidos

FUENTE: FREDERICK (2000).

2.2 Motivos de la investigación de aceites vegetales como alternativa lipídica en la alimentación animal

2.2.1 Situación actual. Con el actual crecimiento de la acuicultura, se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas de alimentación que permitan optimizar las dietas y el uso de las materias primas, ya que la harina y aceite de pescado, insumos de gran relevancia por su aporte energético y proteico, cada vez es más demandada y limitada provocando continuos cambios de precio en el mercado.

Se estima que durante la próxima década crezca cerca de un 90% el cultivo de salmónidos (POKNIAK, 2004). Esto significa una elaboración de 2,2 millones de toneladas de dietas, que implica una necesidad de 860 y 760 mil toneladas de harina y aceite de pescado respectivamente (ANON, 2000), cifras superiores a las producidas por Chile en la actualidad, las cuales se aproximan a las 790 mil toneladas de harina de pescado y 122 mil toneladas de aceite de pescado en el año 2007 (MITRANO, 2007). Es por esta razón que se investiga en la diversificación de los insumos por productos, entre otros, de origen vegetal, esto a raíz de su bajo costo y amplia distribución. Lo cual permitiría continuar abasteciendo las necesidades de las empresas acuícolas con productos de menor costo e igual o mejor calidad.

La factibilidad de su reemplazo se ha comprobado por medio de diferentes investigaciones, las cuales concluyen que la sustitución del aceite de pescado por ciertos tipos de aceites vegetales es posible hasta en un 100% sin afectar significativamente el crecimiento o la salud de los salmónidos (BELL, 2002; CABALLERO, 2002; FIGUEIREDO-SILVA, 2005; LUI, 2004; NG, 2007; RONDÁN, 2004; THOMASSEN, 1989). La limitante que se presenta, se debe a que no existen alternativas lipídicas de origen vegetal ricos en ácidos grasos n-3 HUFA (EPA, DHA), a excepción del aceite de linaza, existen pocos aceites ricos en sus n-3 PUFA (ácidos grasos poliinsaturados) precursores, siendo el ácido graso más abundante el oleico (18:1n9) y linoleico (18:2n-6). Los expertos en medicina y nutrición creen que el consumo excesivo de ácido linoleico (18:2n-6) derivado de los aceites vegetales

constituyen un factor de riesgo en relación con enfermedades neurodegenerativas y cardiovasculares. Los resultados obtenidos hasta el momento, parecen indicar que, al menos, esta acumulación de 18:2n-6 en el músculo del pez, es reversible en parte a corto-medio plazo, mediante la reposición de los n-3 HUFA (ácidos grasos poliinsaturados de más de 20 átomos de carbono) en la dieta previamente a la comercialización del pescado (RODRIGUEZ, 2004).

2.2.2 Nutrición de lípidos. Los peces, como todos los animales, necesitan energía para asegurar sus funciones vitales. En condiciones aerobias, la única energía utilizable por el organismo deriva de la oxidación de los compuestos orgánicos (glúcidos, lípidos y proteínas) procedentes de la digestión de los alimentos y de la renovación de las células y tejidos. Estas necesidades energéticas dependen de cada animal (especie, edad, tamaño corporal, grado de actividad). Varían también en función de factores ambientales como la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto en el agua y el estrés al que ha sido sometido el animal (CAÑAS, 1998; GUILLAUME, 2004; METAILLER, 1980). Por otro lado, los aminoácidos y ácidos grasos constituyen las fuentes energéticas más importantes de los salmónidos (CHO, 1990), siendo los carbohidratos cuantitativamente menos importantes, ya que no forman parte significativa en la dieta natural de estas especies (GUILLAUME, 2004).

El aporte de lípidos en la alimentación de los peces, al igual que en la de los mamíferos, es fundamental para satisfacer los requerimientos de ácidos grasos esenciales (AGE) de la serie n-3 (ácido linolénico) y n-6 (ácido linoleico), estos AGE no sintetizados por el organismo son necesarios para el metabolismo celular (para la síntesis de prostaglandinas y compuestos similares), así como para el mantenimiento de la integridad de las estructuras de membrana, el crecimiento normal, la viabilidad reproductiva y el sistema inmune de los peces. Los lípidos también sirven como vectores de vitaminas liposolubles (A, D, E y K) y pigmentos carotenoides en el momento de la absorción intestinal. Juegan un papel importante en el suministro de energía metabólica (ATP), ya que la mayoría de los peces digiere mal los glúcidos complejos (CAÑAS, 1998; GUILLAUME, 2004), correspondiendo a los ácidos grasos

libres, derivados de los triglicéridos, la principal fuente de combustible aeróbico para el metabolismo energético del músculo del pez. Son fuentes de esteroides esenciales, esos mismos que desempeñan una amplia gama de funciones biológicas importantes (por ejemplo el colesterol está involucrado en el mantenimiento de los sistemas de membrana, en el transporte lipídico y como precursor de la vitamina D3, los ácidos biliares y hormonales esteroides-andrógenos, estrógenos, hormonas adrenales y corticosteroides). Desde el punto de vista de la tecnología de alimentos, los lípidos actúan como lubricantes, que ayuda en el paso del alimento a través del dial de la peletizadora; reduciendo el polvo de los alimentos y juegan un importante papel en la palatabilidad del alimento (ZIGGERS, 2005; TACON, 1987).

Son necesarios estos ácidos grasos esenciales (AGE), especialmente el ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido docosahexaenoico (DHA) (serie n-3) y el ácido araquidónico (AA) (serie n-6) en el organismo por tres razones (GUILLAUME, 2004):

- Su función constitutiva, siendo componente importante de los fosfolípidos, componentes mayoritarios de las membranas celulares y de las lipoproteínas de transporte.
- Sirven de sustrato para la síntesis de toda una familia de moléculas de carácter hormonal (prostaglandinas y compuestos emparentados, leucotrienos y tromboxanos). Estos compuestos sirven de enlace entre hormonas y los sitios celulares en las que ocurren las reacciones reguladas por estas hormonas.
- El ácido araquidónico (C20:4 n-6) interviene como mediador sobre las proteínas quinasas y las dos enzimas que regulan la síntesis y la degradación del AMP cíclico. Contribuyendo a la regulación de multiplicación celular.

Las dietas deficientes en AGE provocan una disminución del crecimiento y sobrevivencia, así como una pobre eficiencia de conversión alimenticia. Estos fenómenos se han observado en numerosas especies de peces de agua dulce (trucha, salmón, anguila, carpa, tilapia) o marinos (rodaballo, dorada). Al cabo de un cierto

tiempo, aparecen también signos patológicos tales como degradación hepática, acumulación de líquidos, erosión de las aletas, lesiones branquiales o disminución de la tasa de hemoglobina. En la trucha, una carencia de AGE durante varios meses puede causar el “síndrome de choque” con pérdida de movimiento como respuesta a un estrés. En los reproductores, si esta misma carencia tiene lugar durante el periodo de reproducción, provoca una reducción significativa de la producción de huevos, del porcentaje de huevos en fase de ojo visible, así como de la tasa de eclosión. Además, la mayoría de las larvas presentan deformaciones morfológicas variadas y tiene una supervivencia limitada (GULLAUME, 2004; MASSON, 1995; TACON, 1987).

En general, los peces dulceacuícolas de agua fría, muestran un requerimiento exclusivo para los ácidos grasos de las series n-3 (18:3 n-3, 20:5 n-3, 22:6 n-3) indispensables para una mayor fluidez de la membrana, flexibilidad y permeabilidad a temperaturas bajas (por ejemplo, los salmónidos, el aligote “ayu”), mientras que las especies dulceacuícolas de zonas cálidas, como las carpas y anguilas, requieren ambas series de ácidos grasos n-3 y n-6 (TACON, 1987).

Las fuentes lipídicas comúnmente utilizadas para el diseño de alimentos tanto de animales como de peces, provienen del aceite de pescado, de la cual se utiliza el 87% de la producción mundial para satisfacer las necesidades del sector acuícola y de este el 56% corresponde al uso en la salmonicultura (trucha y salmónes) (MITRANO, 2007). Hoy en día se sustituye este insumo por productos de origen animal como la manteca, grasa de ave y otros de origen vegetal como el aceite de raps, soya, palma, canola, maíz, girasol, linaza y lecitina de soya (MASSON, 1995). Sin embargo, debe tenerse presente que las materias primas de origen vegetal no contienen un alto contenido de ácidos grasos n-3 de cadena larga, contiene principalmente ácidos grasos n-6 y monoinsaturados (CUADRO 1), además que el perfil de ácidos grasos de las muestras de aceite de pescado varía en función de la temporada del año, del método de procesamiento y de las especies dominantes en la captura. Por ejemplo, el aceite de pescado producido con sardina o anchoveta, suele ser más rico en ácidos grasos n-3 (EPA y DHA) que los aceites provenientes de arenque o capelina (MATEOS, 1996).

En general las fuentes alternativas de lípidos, ya sean vegetales o animales, deben dar la seguridad de un normal crecimiento, entregar los niveles requeridos de ácidos grasos y reflejar una composición adecuada de lípidos en los tejidos muscular del pez. Debe existir un balance adecuado entre los ácidos grasos poliinsaturados n-3 y n-6, para no producir efectos anormales en el crecimiento y desarrollo del pez (HIGGS, 2000). Los factores que además deben ser incluidos en la evaluación de los lípidos son la digestibilidad, la presencia de sustancias tóxicas, la degradación oxidativa de lípidos, presencia de ácidos grasos esenciales y los niveles de lípidos en la dieta en función a la especie (LEE, 1970)

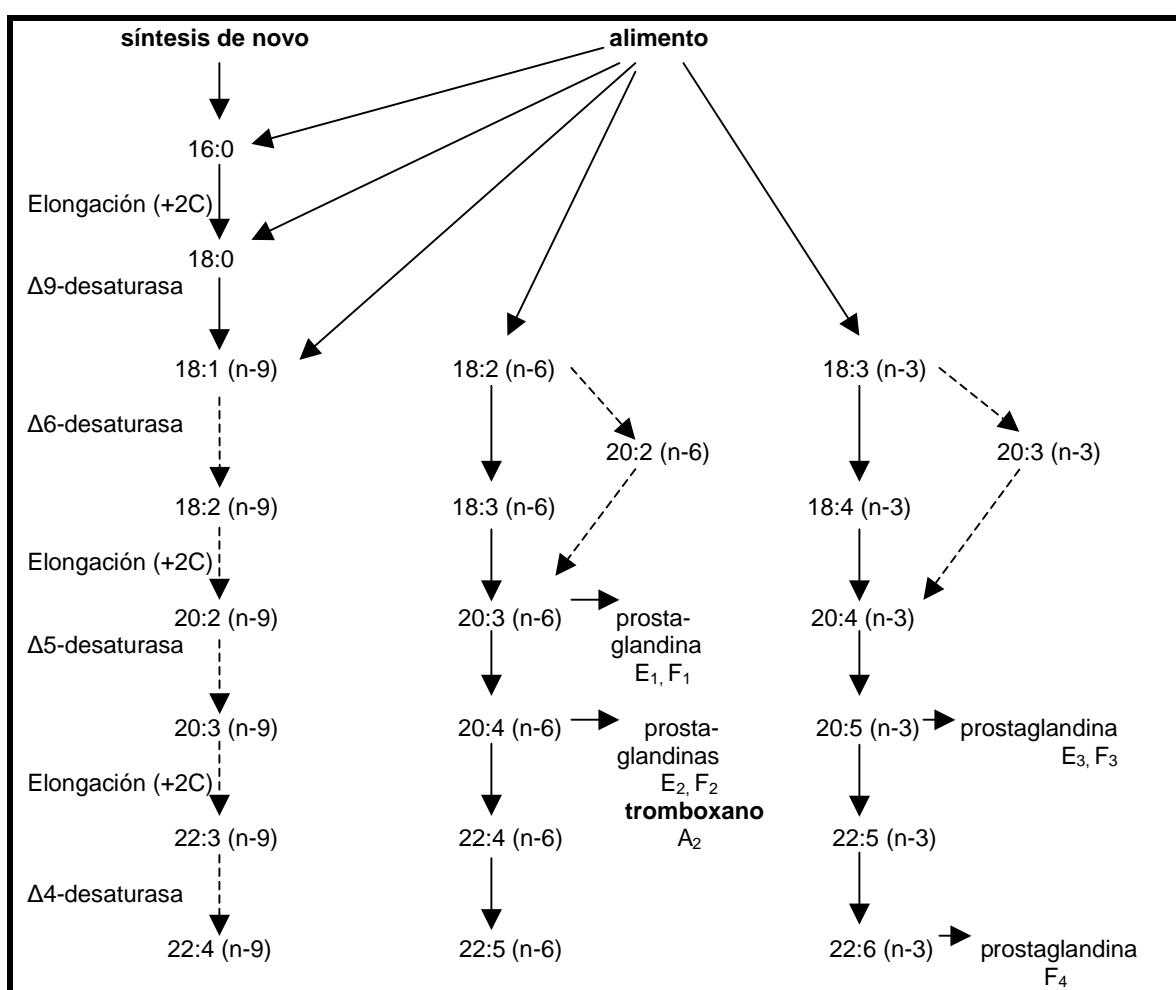


FIGURA 3 Esquema de las principales vías de bioconversión de los ácidos grasos y de la síntesis de prostaglandina

FUENTE: BELL et al., 1986

CUADRO 1 Perfil de ácidos grasos de los lípidos en estudio

Ácidos Grasos		Aceite de Pescado ^a		Grasa de Ave ^b		Aceite de Soya ^c	Lecitina de Soya ^d	Aceite de Palma ^e
SATURADOS								
Laúrico	C12:0	0,16	0,01	0,1	Tr.	0,1	Tr.	-
Mirístico	C14:0	7,04	0,35	0,9	1,0	0,1	Tr.	1,0
Palmitico	C16:0	17,33	0,59	21,6	21	10,3	18,0	44
Estearico	C18:0	3,50	0,07	6,0	7,1	3,8	4,3	5
Araquídico	C20:0	0,20	0,01	-	-	0,3	NR	NR
Behémico	C22:0	0,05	0,00	-	-	0,1	-	-
INSATURADOS								
Palmitoleico	C16:1	7,96	0,4	5,7	5,4	0,2	Tr.	-
t-Palmitoleico	C16:1t	0,57	0,18	-	-	-	-	-
Oleico	C18:1(n9)	8,69	0,29	37,3	41,0	22,8	17,8	40
Vaccénico	C18:1(n7)	3,11	0,11	-	-	-	-	-
Elaídico	C18:1t	1,17	0,11	-	-	-	-	-
Gadoleico	C20:1	-	-	-	1,8	0,2	Tr.	-
Brasídico	C20:1t	1,84	0,02	-	-	-	-	-
Erúxico	C22:1	0,05	0,00	-	-	-	-	-
Nervónico	C24:1	0,6	0,00	-	-	-	-	-
POLIINSATURADOS								
Linoleico	C18:2(n6)	1,26	0,05	19,5	20,5	51,0	51,0	10
t-Linoleico	C18:2t	0,06	0,02	-	-	-	-	-
γ-Linolénico	C18:3(n6)	0,22	0,02	1,0	1,6	6,8	7,5	-
α-Linolénico	C18:3(n3)	1,16	0,07	-	-	-	-	-
Araquidónico	C20:4(n6)	1,14	0,10	-	-	-	-	-
Eicosapentaenoico	C20:5(n3)	16,92	2,03	-	-	-	-	-
Docosapentaenoico	C22:5(n6)	0,00	0,00	-	-	-	-	-
Docosapentaenoico	C22:5(n3)	2,23	0,00	-	-	-	-	-
Docosahexaenoico	C22:6(n3)	13,44	0,58	-	-	-	-	-
TOTAL ÁC. SATURADOS		28,28	1,03	28,6	29,1	14,7	22,3	50
TOTAL ÁC. MONOINSATURADOS		23,99	1,11	43	48,2	23,2	17,8	40
TOTAL ÁC. POLIINSATURADOS		36,43	2,87	20,5	22,1	57,8	58,5	10

FUENTES: ^aCONCHILLO, 2006; ^eFREDERICK, 2000; ^{b,d}MATEOS, 1996; ^{b,c}ZIGGERS, 2003

2.3 Propiedades físicas

Junto con las propiedades termofísicas, las propiedades físicas son las responsables del comportamiento que presente el alimento bajo las condiciones de procesos, es por esto la necesidad de conocerlas y comprenderlas, ya que con la información obtenida se podrá diseñar equipos, optimizar la eficiencia de las empresas y mejorar los métodos de control de calidad.

Las propiedades físicas más importantes en los aceites y grasas son el rango de fusión, plasticidad, fluidez, color, viscosidad, emulsificación, peso específico, solubilidad, índice de refracción y polimorfismo. Dichas propiedades son dependientes de factores como el tipo de semilla o planta de procedencia, el grado de insaturación, el tamaño de la cadena de carbono, las formas isoméricas de los ácidos grasos, la estructura molecular de los triglicéridos y la elaboración (LAWSON, 1999).

2.3.1 Rango de fusión. LAWSON (1999) define punto de fusión como “la temperatura a la cual una grasa sólida se convierte en un aceite líquido”.

Como los aceites son una mezcla de varios ácidos grasos en forma de triglicéridos, estos aceites y grasas no tienen un punto de fusión neto o definido; este paso lo realiza gradualmente a través de un estado pastoso o de ablandamiento, hasta el completamente líquido (PANREAC, 1987; LAWSON, 1999), sirviendo esta propiedad como un indicador de la pureza de la materia prima.

Comúnmente se presentan valores de temperatura puntuales para representar el rango de fusión de productos, este dato corresponde a un valor aproximado, el cual refleja la temperatura donde se obtendrá un producto líquido, agrupándose a este valor muestras que tengan una composición similar.

Unas de las técnicas utilizadas en la actualidad para la determinación de esta propiedad física, es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), instrumento utilizado para la caracterización del comportamiento térmico de diferentes productos, por medio de perfiles térmicos obtenidos del proceso de calentamiento o enfriamiento. Este equipo mide la capacidad calorífica aparente, en base al flujo de calor que en función de la temperatura, van asociados a las transiciones de fases que implican intercambio de energía, sea almacenamiento de calor (procesos endotérmicos) o liberación de calor (procesos exotérmicos), que se producen durante la fusión o la cristalización de las sustancias.

El proceso consiste en calentar o enfriar tanto la muestra (S) como el compuesto de referencia (R) a una velocidad constante (K/min) por medio de un flujo de gas dentro de un sistema adiabático. De tal manera de lograr que en todo momento tanto S como R presenten la misma temperatura. Es de esta forma que el equipo mide la diferencia de energía requerida para cumplir con los parámetros del programa diseñado, obteniéndose un diagrama DSC en base a la potencia de calentamiento o enfriamiento frente a la temperatura.

CUADRO 2 Punto de fusión de algunos aceites (valor aproximado)

Aceite	Punto de fusión °C	Aceite	Punto de fusión °C
Coco	25	Algodón	-1
Keratina de palma	24	Maravilla	-17
Sebo de oveja	42	Soya	-16
Palma	35	Linasa	-24
Oliva	-6	Sardina	-185
Castor	-18	Maíz	-10
Maní	3	Raps	-10

FUENTE: ZIGGERS (2005)

Dentro de las aplicaciones que presenta este equipo, está el de servir como herramienta de control de calidad, desarrollo de productos y caracterización de materiales, al identificar posibles adulteraciones por medio de los resultados de los perfiles térmicos asociados a la transición inducida por temperatura como cambios de entalpía (ΔH), entropía (ΔS), energía de Gibbs (ΔG) y de la capacidad calorífica (ΔC_p) de cada sustancia. Ejemplos prácticos de su aplicación son estudios de interesterificación, hidrogenación, cinética de cristalización, oxidación o deshidratación, información que se encuentra detallada en varios archivos de investigación (CHOWDHRY, 1997; JIMÉNEZ, 2003; GRIMALDI, 2001; SOLIS, 2000).

2.3.2 Viscosidad. Es una de las propiedades más importantes de los alimentos líquidos como también en el área de los procesos de alimentos (FELLOWS, 2000). Es definida como la resistencia interna que este ofrece al movimiento relativo de sus distintas partes, esto debido a una fricción interna entre las moléculas (MEHLENBACHER, 1970; SHAW, 1977). Es utilizada en el cálculo de parámetros de fenómenos de transporte de cantidad de movimiento y energía, así como para el control de calidad de ciertos productos. Es por ello que es de suma importancia la caracterización reológica de las diferentes corrientes fluidas y la deducción de ecuaciones que permitan calcular directamente las constantes reológicas en función del alimento considerado y de la variable de operación (IBARZ, 1999).

En general, la viscosidad de los aceites se explica por la composición de éstos; con una proporción mayor de ácidos grasos insaturados la viscosidad desciende, siendo incrementada por un proceso de hidrogenación. Otro factor que interviene en la viscosidad de los aceites y grasas es el peso molecular presente en el ácido graso, en la medida que exista una proporción elevada de ácidos grasos de peso molecular bajo, los aceites o grasas son ligeramente menos viscosas que los de un ácido graso insaturado con peso molecular mayor. Además los aceites altamente polimerizados muestran una viscosidad mucho más elevada (LAWSON, 1999).

La ciencia dedicada al estudio de esta propiedad física corresponde a la reología, definida como la disciplina que se encarga del estudio de deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos (STEFFE, 1996) o como la ciencia de la deformación y flujo de la materia sin procesar, los productos intermedios o semielaborados, y los productos finales de la industria alimentaria (SHAW, 1977; WHITE, 1970), en cuerpos aparentemente continuos y coherentes, pero con frecuencia trata también de la fricción entre sólidos, del flujo de polvos, e incluso de la reducción a partículas, o molturación (MULLER, 1973).

Hay dos métodos generales de tratar la reología, la primera consiste en establecer expresiones matemáticas que describen los fenómenos reológicos sin clara referencia de sus causas, y el segundo, consisten en relacionar el comportamiento mecánico observado con las estructuras detalladas del material en cuestión (SHAW, 1977).

Las razones que justifican el estudio del comportamiento reológico en los cuerpos se basan:

- En el conocimiento que se adquiere sobre la estructura del alimento; esto a raíz de que existe cierta relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad, así como entre el grado de entrecruzamiento de los polímeros y su elasticidad (IBARZ, 1999; MULLER, 1973), facilitando de esta forma la comprensión de la estructura o de la distribución de los componentes moleculares de los alimentos, especialmente de los componentes macromoleculares, así como para predecir los cambios estructurales durante los procesos de acondicionamiento y elaboración a los que son sometidos (SHERMAN, 1970).
- En su contribución al control de procesos y calidad. Esto se debe a que las medidas de viscosidad en continuo son cada vez más importantes en las industrias alimentarias como objeto de controlar el buen funcionamiento del proceso productivo, así como la calidad de las materias primas, productos intermedios y acabados (KRAMER, 1970; BOURNE, 1992).

- Por medio del conocimiento de las propiedades de comportamiento al flujo y de deformación de los alimentos es posible el diseño y dimensionado de equipos, tales como cintas transportadoras, tuberías, tanques de almacenamiento, pulverizadores o bombas para el manejo de alimentos (MULLER, 1973).
- Permite obtener ecuaciones reológicas, que se aplican en la ingeniería de procesos, sobre todo en las operaciones unitarias que implica transferencia de calor, cantidad de movimiento y energía (IBARZ, 1999; JIMÉNEZ, 1987).
- Los datos reológicos pueden ser muy interesantes para modificar el proceso de elaboración o la formulación de un producto final de forma que los parámetros de textura del alimento se encuentren dentro del rango considerado deseable por los consumidores (SHAMA, 1973; RAO, 1977; KOKINI, 1985).

La gran variación de estructuras confirma la gran diversidad de comportamientos al flujo que pueden presentar los alimentos. Todo ello hace necesario un análisis crítico de los fenómenos bajo una variedad de condiciones de flujo y establecer las relaciones entre la estructura y el comportamiento al flujo (BARBOSA-CANOVAS, 1993).

Cuando se trabaja con átomos o moléculas mono o biatómicas no polares, pequeñas y esféricas, se puede aplicar la teoría molecular de la viscosidad, la cual señala que los parámetros que contribuyen a la viscosidad son el volumen molecular, la masa molecular, la distancia entre moléculas, la distribución radial de las moléculas, y las fuerzas de atracción entre las moléculas (BONDI, 1956). Cuando las moléculas son más largas y más complejas, caso de los alimentos, se hace necesario tener en consideración toda una serie de parámetros adicionales, tales como factores geométricos e interacciones entre partículas.

El tamaño o volumen, la forma, la concentración y la interacción de las partículas son parámetros básicos que afectan a las propiedades reológicas de cualquier sistema, sea éste molecular, una suspensión, una dispersión, una pasta o un gel. Sin embargo, el rango de operación de cada uno de estos parámetros básicos es diferente para cada

uno de los sistemas. De hecho, no son estos parámetros por sí mismo los que controlan las propiedades de flujo, sino las interacciones entre ellos (RHA, 1978).

2.4 Principio de la reología en fluidos

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se deforma en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo de corte σ (Pa), mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la relación de deformación $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), tal relación entre estos parámetros se expresa en la siguiente ecuación.

$$\sigma_{xy} = \eta * \dot{\gamma} \quad (\text{ec. 2.1})$$

2.5 Clasificación reológica de los alimentos fluidos

De modo general, la mayoría de los autores, coinciden al hacer una primera clasificación entre alimentos newtonianos y no newtonianos, según su comportamiento reológico siga o no la ley de Newton de la viscosidad. Además, existen alimentos en los que su comportamiento depende del periodo de tiempo en el que actúa el esfuerzo de corte realizado sobre ellos. Finalmente, existe otro grupo de alimentos que se comportan como fluidos viscosos y sólidos elásticos al mismo tiempo, llamados fluidos viscoelásticos.

Es de esta forma, que los alimentos fluidos se clasifican de la siguiente manera:

1) Fluidos newtonianos

2) Fluidos no newtonianos

2.1) Independiente del tiempo

- A) Pseudoplásticos
- B) Dilatantes
- C) Plásticos de Bingham

2.2) Dependiente del tiempo

- D) Tixotrópicos
- E) Reopéticos

3) Fluidos Viscoelásticos

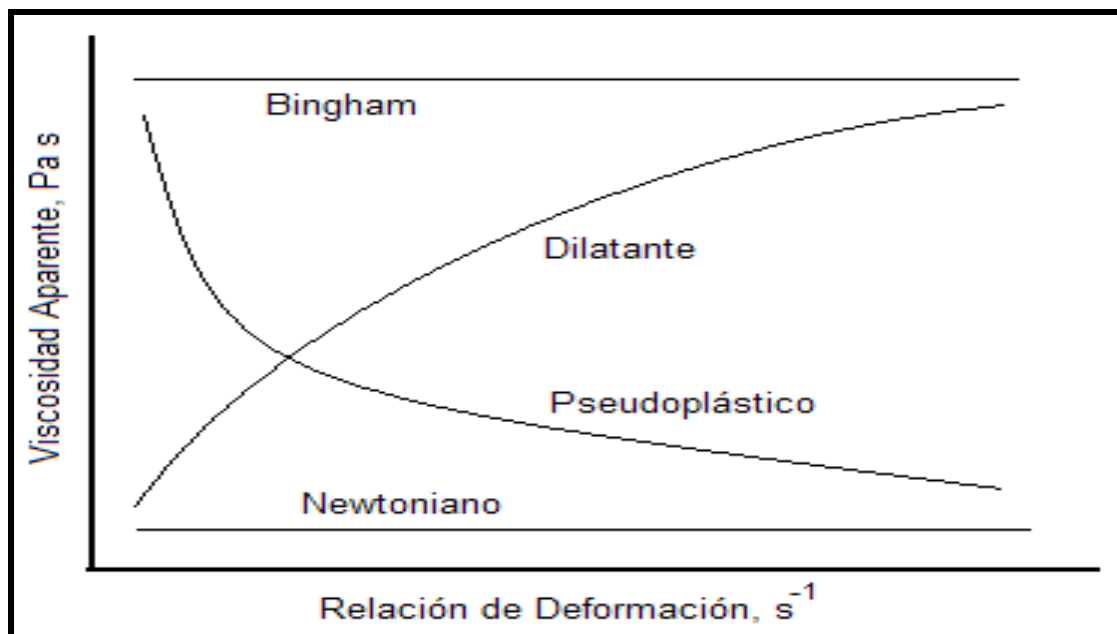


FIGURA 4 Reograma de viscosidad aparente versus relación de deformación para fluidos independientes del tiempo.

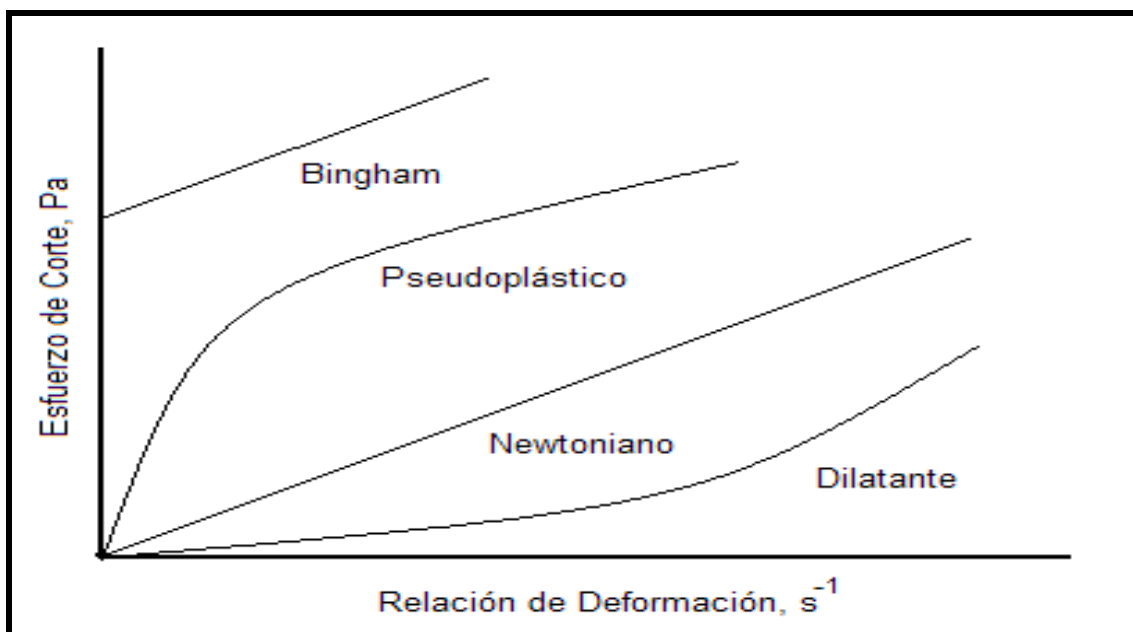


FIGURA 5 Reograma de esfuerzo de corte versus relación de deformación para fluidos independientes del tiempo

2.5.1 Fluidos newtonianos. Los líquidos newtonianos son sustancias ideales, las cuales carecen de estructura, rigidez y propiedades elásticas, son incompresibles, isotrópicos (exhiben idénticas propiedades en todas las direcciones) y como el sólidos de Hooke, irreales (MULLER, 1973). Además implica una deformación no recuperable (IBARZ, 1999). Son aquellos en que la fuerza de cizalladura o de corte (τ) por unidad de área entre dos planos paralelos de líquido en movimiento es proporcional al gradiente de velocidad (dv/dx) entre los planos. Esto debido a que la viscosidad es constante y no depende del esfuerzo cortante aplicado (MULLER, 1973; SHAW, 1977). En este tipo de fluidos la viscosidad sólo depende de la temperatura y composición, siendo independiente del tiempo, de la velocidad de deformación y de la historia previa del fluido (RAO, 1977).

Así, el comportamiento reológico de los fluidos ideales puede describirse mediante la ley de Newton de la viscosidad, la cual se expresa por medio de la ecuación siguiente.

$$\sigma = \eta * \dot{\gamma} \quad (\text{ec. 2.2})$$

En la ecuación 2.2, σ (Pa) es el esfuerzo de corte, η (Pa s) es la constante de proporcionalidad de los fluidos newtonianos y $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) corresponde a la relación de deformación.

En general, para ofrecer un comportamiento newtoniano, las suspensiones macromoleculares deben poseer una estructura discontinua, constar de cadenas macromoleculares de menos de 1000 átomos, presentar una concentración baja, además deben comportarse rígidamente en las condiciones en que la prueba se efectúe (MULLER, 1973).

Son informadas, tanto por MULLER (1973) como por SHAW (1977) que las principales razones para que un flujo no presente un comportamiento newtoniano, son la formación de una estructura a través del sistema, la orientación de partículas asimétricas producidas por el gradiente de velocidad y que la interacción entre ellas sea independiente de la velocidad de flujo o no exista.

Los aceites son normalmente newtonianos, pero a muy altas velocidades de deformación presentan un comportamiento diferente (pseudoplasticidad). Puede ser debido al alineamiento de las celdas unitarias a alto esfuerzo cortante, los cuales pueden causar una disminución en la fricción interna (IBARZ 1999). Todos los aceites tienen una viscosidad claramente alta debido a su estructura molecular de largas cadenas, autores como IBARZ 1999 y MULLER 1973 concuerdan que la viscosidad aumenta con el largo de la cadena de ácidos grasos, también en los aceites polimerizados, con la saturación de los dobles enlaces carbono-carbono y la alta interacción molecular.

Un número limitado de alimentos muestran características de flujo ideal. Ejemplos de estos son el agua y las disoluciones diluidas de azúcares (PERRY, 1982), las bebidas carbonatadas, las bebidas alcohólicas (si no contienen moléculas de cadena larga), los extractos de carne, el jarabe de maíz (RAO, 1975) y ciertas mieles (MULLER, 1973), algunos aceites ligeros de cocina, la leche cruda y homogenizada (STEFFE, 1986), el té, café, cerveza, vino (BOURNE, 1982), jugos clarificados y despectinizados de diversas frutas en un rango amplio de temperatura y concentraciones de sólidos solubles (IBARZ, 1992) y jarabes de pastelería (RHA, 1978).

2.5.2 Fluidos no newtonianos. Los fluidos no newtonianos son aquellos que no cumplen la Ley de Newton de la viscosidad, por lo tanto, no hay una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la relación de deformación; dado esto, su viscosidad no permanece constante cuando la temperatura y la composición permanecen invariables, sino que dependen del esfuerzo cortante o del gradiente de velocidad y en ocasiones del tiempo de aplicación del esfuerzo y de la historia previa del producto o muestra. Ello es debido a que la constitución física varía al someter el producto a los efectos de rozamiento a lo largo del tiempo. Es por este motivo que en los fluidos no newtonianos la viscosidad se define como viscosidad aparente (IBARZ, 1999; JIMÉNEZ, 1987).

2.5.2.1 Fluidos no newtonianos independientes del tiempo. Son aquellos cuyo comportamiento es únicamente función de la temperatura, la composición del fluido y del esfuerzo de corte, lo cual pone en manifiesto la existencia de una estructura dentro del sistema (IBARZ, 1999), pero nunca del tiempo de aplicación de la fuerza. Constituyen esta clasificación los fluidos pseudoplásticos, dilatantes y plásticos.

Los fluidos pseudoplásticos. Este tipo de fluidos se caracteriza por una disminución de la viscosidad aparente a medida que el gradiente de velocidad aumenta. La relación de deformación aumenta en proporciones más altas que la tensión tangencial, de manera que la viscosidad aparente desciende a medida que aumenta la relación de deformación. Es por esto que la gráfica de σ en función de $\dot{\gamma}$ no es una línea recta. (IBARZ, 1999).

Las causas que originan este comportamiento se debe a la presencia de sustancias de alto peso molecular así como a la dispersión de sólidos en la fase sólida. El aumento de la velocidad de cizalladura tiende a romper o reorganizar la estructura intermolecular, lo cual produce una disminución de la cantidad de disolvente inmovilizado por las partículas y una disminución de la resistencia al flujo. Añade además que la pseudoplasticidad es bastante corriente en sistemas que contienen partículas asimétricas, por la perturbación en las líneas de flujo (SHAW, 1977).

IBARZ (1999) expone cinco puntos, en los que señala las razones para un comportamiento pseudoplástico.

- 1) Compuestos de elevado peso molecular o partículas alargadas a concentraciones bajas.
- 2) Alta interacción entre partículas, causando su agregación o asociación por enlaces secundarios.
- 3) Relación axial elevada y asimetría de las partículas, requiriendo su orientación a lo largo de las líneas de corriente.
- 4) Variación de la forma y tamaño de la partícula, permitiendo su apilamiento.
- 5) Partículas no rígidas o flexibles, que puedan sufrir un cambio en su geometría o conformación.

Uno de los modelos más utilizados para representar este fluido es el de Ley de la Potencia, o el modelo de Ostwald-de Waele.

$$\sigma = k * \dot{\gamma}^n \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde k es el índice de consistencia de flujo y n es el índice de comportamiento reológico, indicando k una idea de la consistencia del producto y n de la desviación del comportamiento al flujo respecto al newtoniano (MULLER, 1973). Debe considerarse que la Ley de la Potencia debe utilizarse sólo en productos que presenten

un comportamiento independiente del tiempo y que exista sólo un valor de σ para cada valor de $\dot{\gamma}$.

Otra relación muy utilizada es la propuesta por HERSCHEL y BULKLEY, cuya expresión supone ampliar la Ley de la Potencia con un término correspondiente al umbral de fluencia (SHERMAN, 1970)

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n + \sigma_0 \quad (\text{ec. 2.4})$$

Este modelo es adecuado para describir el comportamiento tanto de productos newtonianos, plásticos de Bingham, pseudoplásticos y dilatantes dependiendo de los valores que adquieran las constantes.

Otro modelo utilizado es el de CASSON (SCOTT BLAIR, 1966), que viene definido por esta ecuación.

$$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1(\dot{\gamma})^{0.5} \quad (\text{ec. 2.5})$$

Entre algunos ejemplos de alimentos que presentan el comportamiento pseudoplásticos, encontramos el puré de plátano, salsa vinagreta, jarabe de chocolate, salsa de enchilada, jarabe para panqueque (STEFFE, 1997); jugos concentrados de frutas o de vegetales, como de naranja, compota de manzana, almidón (RHA, 1978); derivados del tomate (TANGLERTPAIBUL y RAO, 1987), productos lácteos como la nata (PRENTICE, 1984) o la leche azucarada condensada (HIGGS, 1971); algunas sopas y salsas (WOOD, 1968); la clara de huevo (TUNG, 1970); el ketchup y la mostaza francesa (HIGGS, 1971). En general, los purés de frutas y vegetales son fluidos pseudoplásticos, siendo su consistencia un parámetro importante de calidad (IBARZ y BARBOSA-CÁNOVAS, 1999).

Los fluidos dilatantes. En este fenómeno la viscosidad aparente aumenta con la relación de deformación, es inverso al comportamiento pseudoplástico. Este comportamiento se explica que a velocidades de deformación bajas las partículas sólidas de tamaños y formas variadas, están unidas y estrechamente empaquetadas y la fracción líquida llena los espacios y lubrica el movimiento, por lo que la viscosidad aparente es baja. Con el aumento de la velocidad de deformación, las partículas largas y flexibles pueden estirarse, rompiéndose el empaquetamiento de los sólidos y la fracción de espacios entre las partículas aumenta. No habiendo suficiente líquido para lubricar el roce de unas partículas contra otras, la viscosidad aparente aumenta. Entonces la dilatancia es evidencia de una formación o reorganización de la estructura de la muestra, dando como resultado un aumento en la resistencia al aplicar una fuerza (RHA, 1978).

Los modelos reológicos que se utilizan para describir este comportamiento son los mismos aplicados para describir el comportamiento pseudoplástico.

Existen pocos alimentos que presenten esta característica, entre ellos tenemos aquellos que forman suspensiones concentradas o pastas acuosas, tipos de mieles de eucalipto y soluciones de 40 % de almidón de maíz crudo (STEFFE, 1996); mantequilla de maní homogenizada, pasta de salchicha (RHA, 1978).

Los fluidos plásticos son aquellos que no fluyen hasta que son sometidos a un esfuerzo cortante límite determinado, llamado esfuerzo de deformación plástica, umbral de fluencia o límite de fluencia, σ_0 (CHEFTEL et al., 1983). MULLER (1973) cita que los productos plásticos mantienen su forma bajo la acción de la gravedad, pero cuando actúan sobre ellos fuerzas suficientemente más grandes fluyen casi, como si fuera un líquido y en el momento que la fuerza cesa, el producto mantiene su forma y deja de fluir.

El producto plástico ideal es el modelo de Bingham, una vez que se supera el valor del umbral de fluencia, la relación de deformación es proporcional al esfuerzo de corte, como en el caso de los fluidos newtonianos (WAZER *et al.*, 1963). Estos fluidos exhiben propiedades de líquido a esfuerzos superiores al umbral de fluencia, por lo tanto, pueden ser clasificados tanto como líquidos o como sólidos.

Tanto RHA (1978) como SHAW (1977) explican el fenómeno de plasticidad como consecuencia de un entrelazado de moléculas o partículas de gran tamaño, ramificadas o de forma irregular, proporcionando ésto rigidez a la estructura.

La ecuación que describe el comportamiento de los productos plásticos es el modelo de Bingham:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta' \gamma^n \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde σ_0 es el umbral de fluencia y η' es la viscosidad plástica.

Entre los productos típicamente plásticos se encuentran el puré de papa, la nata batida, la mostaza, la mayonesa, la margarina, la espuma y el mazapán (MULLER, 1973) dulce de chocolates, ketchup, aderezo de ensalada (RHA. 1978).

2.5.2.2 Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo. Son aquéllos en los que su viscosidad depende, no sólo del gradiente de velocidad, sino también del tiempo que actúa dicho gradiente y ambos son atributos al cambio continuo de la estructura del material, que puede ser en cualquier caso reversible o irreversible (IBARZ, 1999). Se clasifican en los fluidos tixotrópicos y reopécticos

Los fluidos tixotrópicos. Los factores que contribuyen a la tixotropía también contribuyen a la pseudoplasticidad. Difiere de ella en el descenso de la viscosidad

aparente, la cual no está relacionada exclusivamente con la velocidad de deformación, sino también con el tiempo. Manteniendo constante la velocidad de deformación, tanto la viscosidad aparente como el esfuerzo de corte disminuyen con el tiempo, de manera que la viscosidad aparente no depende sólo de la velocidad, sino también de la duración de la deformación (MULLER, 1973; RHA, 1978), esto hasta que se alcance un equilibrio entre la destrucción de la estructura y su formación de nuevo (SHAW, 1977). Cuando la velocidad de deformación desciende o el producto se deja en reposo, este se espesa lentamente y vuelve a adquirir su estructura original (MULLER, 1973).

La tixotropía indica una continua ruptura o reorganización de la estructura, dando como resultado una disminución de la resistencia al flujo (RHA, 1978). Se puede obtener un ciclo de histéresis tixotrópica si se mide primero la tensión de cizalladura cuando no existe equilibrio, al aumentar la velocidad de deformación, y después disminuirlas, en ambos casos del mismo modo (SHAW, 1977).

Se han utilizado distintos modelos matemáticos para cuantificar la dependencia del tiempo de los alimentos. A continuación se describen los más importantes.

- Modelo de WELTMANN (1943)

$$\sigma = \sigma_0 - \log t \quad (\text{ec. 2.7})$$

Esta ecuación relaciona la viscosidad plástica con el tiempo de aplicación de un determinado gradiente de velocidad a través del coeficiente temporal de ruptura tixotrópica, el cual representa la cantidad de estructura que se degrada durante el cizallamiento. El parámetro σ_0 indica la tensión tangencial necesaria para que comience a degradarse la estructura que origina la tixotropía.

- Modelo de HAHN et al. (1959)

$$\log(\sigma - \sigma_e) = \sigma_0 - B_1 t \quad (\text{ec. 2.8})$$

donde σ_0 corresponde al esfuerzo de corte inicial necesario para que comience a degradarse la estructura que da lugar a la tixotropía. El valor de B_1 informa sobre la velocidad del proceso de degradación de la estructura y depende de la resistencia estructural del fluido frente al cizallamiento que se aplica. σ es el esfuerzo cortante y σ_e es el esfuerzo cortante de equilibrio.

- Modelo de TIU y BOGER (1974)

Este modelo permite caracterizar de forma completa el comportamiento reológico de materiales cuyo comportamiento se podría definir como plásticos, pseudoplasticos y dependientes del tiempo (CARBONELL et al, 1990)

$$\sigma = k(\sigma_0 + K_H \dot{\gamma}^n) \quad (\text{ec. 2.9})$$

Este modelo asume que el parámetro estructural k varía con el tiempo según una ecuación científica de segundo orden, válida para $k > k_e$

$$\frac{dk}{dt} = K_t (k - k_e)^2 \quad (\text{ec. 2.10})$$

en la que la constante K_t es una constante de velocidad que es función de la velocidad de deformación y debe ser determinada experimentalmente.

- Modelo de FIGONI y SHOEMAKER (1983)

Este modelo supone que la disminución del esfuerzo cortante es una suma de funciones cinéticas de primer orden.

$$\sigma - \sigma_e = \sum_i (\sigma_{0i} - \sigma_{ei}) \exp(-K_i t) \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde σ_e es el esfuerzo cortante del equilibrio, σ_0 es el esfuerzo cortante correspondiente al tiempo inicial y K_i las constantes cinéticas de degradación de la estructura.

Ejemplos clásicos de comportamiento tixotrópico son los sistemas de geles débiles, como soles de óxido férrico, alúmina y muchas arcillas (especialmente las bentonitas) que se pueden volver líquido al agitarlo y sólido al quedar en reposo. La tixotropía es especialmente importante en la industria de pinturas, ya que conviene que éstas sean fluidas sólo en el momento de aplicarse con la brocha (velocidad de cizalladura alta) e inmediatamente después (SHAW, 1977). Pertenece también a esta clasificación la clara de huevo y la leche condensada azucarada a temperaturas inferiores de los 40 °C (IBARZ, 1999). KOKINI y DICKIE (1981) observaron dependencia con el tiempo cuando estudiaron el comportamiento reológico de muestras de mayonesa, mantequilla, margarina, puré de manzana, ketchup y mostaza.

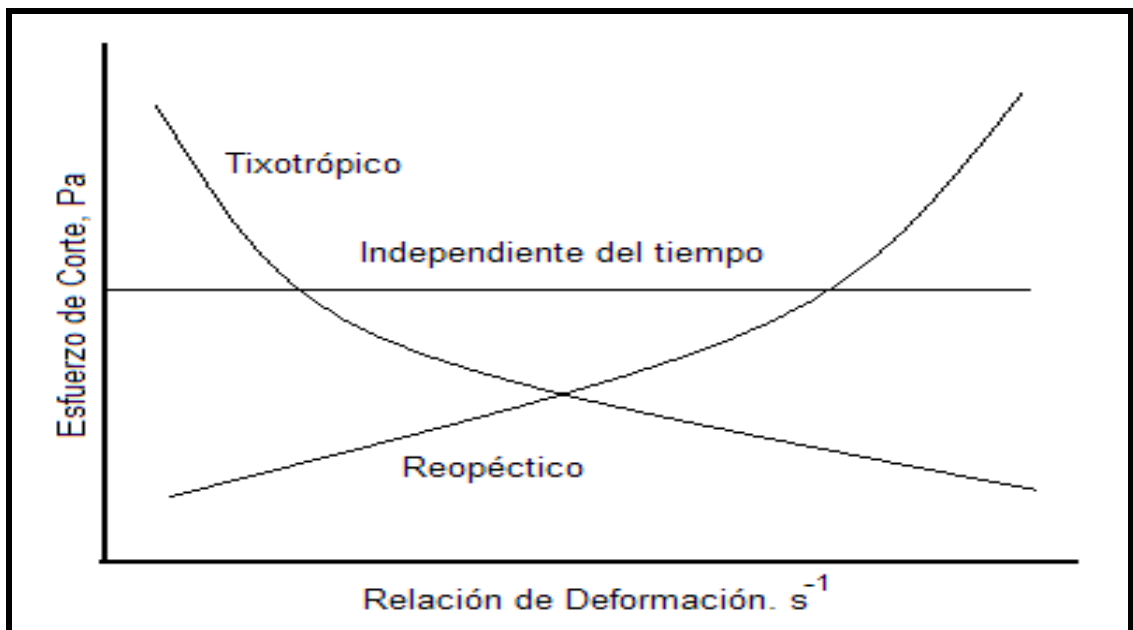


FIGURA 6 Reograma esfuerzo de corte versus relación de deformación para fluidos dependientes del tiempo.

Los fluidos reopécticos. Es el análogo de la dilatancia dependiente del tiempo; es decir la viscosidad aparente aumenta con el tiempo y con la relación de deformación aplicada (SHAW, 1977). Existen dos valores de $\dot{\gamma}$ para cada valor de τ (MULLER, 1973). Este fenómeno se debe a la formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad (IBARZ, 1999). El modelo reológico aplicado a estos tipos de fluidos es el de la Ley de la Potencia modificada. Finalmente este tipo de fluidos son muy poco frecuentes en el campo de alimentos, siendo observado en mieles de eucalipto.

2.5.3 Fluidos viscoelásticos. Son productos semi-líquidos que exhiben simultáneamente las propiedades viscosas propias de un líquido y las elásticas características de un sólido (MULLER, 1973). Estos materiales presentan comportamientos característicos que los diferencian de los otros fluidos. Así, si un fluido newtoniano se hace salir por un chorro de una tubería, se produce una contracción en el diámetro de este; mientras que si se trata de un fluido viscoelástico, se produce un ensanchamiento en el diámetro del chorro (fenómeno Barus) (IBARZ, 1999).

Las características de los productos viscoelásticos varían desde las de los líquidos viscosos con propiedades elásticas (tipo Maxwell) a las de los sólidos con propiedades viscosas (tipo Kelvin-Voigt). En condiciones normales, no es apreciable la elasticidad debida al estiramiento de los enlaces interatómicos y puede afirmarse que la elasticidad de los alimentos viscoelásticos se debe a la deformación elástica de las macromoléculas. En los alimentos viscoelásticos es frecuente que sólo se de una recuperación parcial, porque la red tridimensional elástica se desintegra bajo el efecto de la tensión. Cuanto más completa y resistente sea esta red, tanto más acusada será la elasticidad. Cuanto más fácilmente se desintegre la red, mayor será el comportamiento viscoso (MULLER. 1973).

Una forma de caracterizar estos fluidos es estudiando la evolución del esfuerzo de corte con el tiempo a una velocidad de deformación fija pudiéndose realizar un análisis comparativo de las diferentes muestras a partir de las curvas obtenidas (BARBOSA-CÁNOVAS et al.,1993). El modelo matemático más simple que permite explicar el comportamiento de los fluidos viscoelásticos es el modelo de Maxwell, donde λ es el tiempo de relajación definido como la relación entre la viscosidad newtoniana η y el modulo de elasticidad G .

$$\lambda = f(\sigma, G) = \sigma + \lambda \cdot \dot{\sigma} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{ec. 2.12})$$

Este modelo resulta ser excesivamente simple, por que tiene el defecto de solo poder ser aplicado cuando el comportamiento viscoelástico es lineal. Es por este motivo la búsqueda de nuevas expresiones que modelen los comportamientos viscoelásticos no lineales (KOKINI, 1992). Son pocos los productos que reproducen exactamente los modelos que analizan el comportamiento viscoelástico. La sangre coagulada y la nata se aproximan al modelo de Maxwell y los geles de gelatina, de leche, los helados, las manzanas, los fideos cocidos, el queso, la masa de harina de trigo, las espumas de proteína y los granos de maíz y trigo al modelo de Kelvin-Voight (MULLER, 1973). También presentan propiedades viscoelásticas la crema de leche y la mantequilla batida (RAO, 1986).

2.6 Factores que influyen en el comportamiento reológico

Existen varios factores que influyen en el comportamiento reológico de los alimentos como son la composición, la relación de deformación, la duración de la deformación, la presión, el contenido de sólidos y el peso molecular del soluto, pero la temperatura de tratamiento y la concentración del alimento son los más importantes.

Efecto de la temperatura. Para los fluidos newtonianos, la expresión que correlaciona la viscosidad con la temperatura es la ecuación de Arrhenius, donde K_T es el factor de

frecuencia, E_a es la energía de activación de flujo, R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

$$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{ec. 2.13})$$

En el caso de los fluidos no newtonianos que obedecen el modelo de la Ley de Potencia y de HERSHEY-BULKLEY, el efecto de la temperatura puede correlacionarse mediante un modelo combinado de la ecuación de Arrhenius para el índice de consistencia (HARPER y EL SAHRIGI, 1965; STEFFE, 1996)

$$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{\bar{n}-1} \quad (\text{ec. 2.14})$$

donde \bar{n} corresponde al promedio del índice de comportamiento reológico para todo el tratamiento.

Esta ecuación ha sido utilizada en concentrados de tomate (HARPER EL SAHRIGI, 1965; RAO et al., 1981), cremogenado de pera (HARPER y LEBERMANN, 1962), puré de guayaba (VITALI y RAO, 1982) y concentrados de frambuesa (IBARZ 1987 y PAGÁN, 1987). En líneas generales, puede decirse que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura, y lo mismo ocurre con el índice de consistencia y el umbral de fluencia (IBARZ, 1995).

2.7 Estimación de viscosidad en líquidos

En general, no hay una base teórica confiable para la estimación de la viscosidad en líquidos por medio de modelos matemáticos. Es por esto que deben ser utilizados como último recurso cuando no se poseen datos de viscosidad experimental. REID

(1968) presenta tres métodos de cierta confiabilidad, eso sí sujeto a la restricción del rango de temperatura de evaluación.

Para los líquidos que estén cerca del punto de ebullición o por debajo de él, los modelos a utilizar son el de Souders o el de Thomas.

Método de Souders

$$\log(\log 10\mu_L) = m\rho_L - 2.9 \quad (\text{ec. 2.15})$$

Donde μ_L Viscosidad, cP

ρ_L Densidad, g/cm³

m Constante = I/M

I Constante de viscosidad calculada de la constante atómica y estructural

M Peso molecular

Método de Thomas

$$\log\left[8,569(\mu_L / \rho_L^{1/2})\right] = \Theta \left[\frac{1}{T_r} - 1 \right] \quad (\text{ec.2.16})$$

Donde μ_L Viscosidad de líquido, cP

ρ_L Densidad, g/cm³

Θ Constante de viscosidad

T_r Temperatura reducida = T / T_c

Para líquidos a temperaturas mayores que la del punto de ebullición, es factible emplear el método de Stiel y Thodos.

Método de Stiel y Thodos

$$\mu_L \xi = f(Z_c, T_r) \quad (\text{ec. 2.17})$$

Donde μ_L Viscosidad de líquido, cP

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}}$$

T_c Temperatura crítica, °K

P_c Presión crítica, atm

M Peso molecular

Z_c Factor de compresibilidad

T_r Temperatura reducida = T / T_c

La misma situación se presenta para la estimación de viscosidad en mezclas de líquidos, la no existencia de una teoría cuantitativa sólida para materiales puros impide la creación de formulas para mezclas y las existentes son confiables para materiales químicamente semejantes y ciertos tipos de mezclas.

Algunos de las ecuaciones de correlación y métodos de predicción que se han ido desarrollando, combinan la teoría de velocidad absoluta de Eyring, con una expresión de la energía libre de Gibbs.

3. MATERIAL Y MÉTODO

3.1 Lugar de investigación

Este trabajo de investigación se realizó en el Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICYTAL) de la Universidad Austral de Chile, Valdivia, y contó con el apoyo de la empresa SALMOFOOD S.A, localizada en la ciudad de Castro.

3.2 Materia prima

La materia prima utilizada para la investigación son en general lípidos de pureza técnica, correspondiendo a las siguientes:

- Aceite de pescado no refinado
- Grasa de ave
- Policap de empresa SPES S.A
- Aceite de palma crudo
- Aceite de soya
- Lecitina de soya

3.3 Equipos

- Calorímetro diferencial de barrido, DSC-823e Mettler Toledo
- Viscosímetro, Visco Star R Fungilab S.A
- Computador y software STARE Mettler Toledo para evaluación de termogramas DSC
- Balanza digital analítica, XS 205-DU Mettler Toledo

- Termostato Ako 1471H200 y otros accesorios

3.4 Diseño del Experimento

El experimento se diseñó, con el propósito de caracterizar los aceites en función del rango de fusión y la viscosidad. Para ello se analizó el espectro de temperatura de fusión determinado por la composición de los aceites y el programa de calentamiento en los ensayos de rango de fusión.

A su vez se evaluó la influencia de la temperatura y la composición de los lípidos sobre la viscosidad aparente de las muestras en las pruebas de viscosidad.

De esta forma el diseño contempla un total de 18 ensayos para la determinación del rango de fusión de los 6 aceites originales y para los experimentos de viscosidad, el estudio considera 24 muestras, evaluadas en el rango de 10 °C a 60 °C, por un número de 72 pruebas en cada temperatura.

El resultado obtenido corresponde a la media aritmética de tres repeticiones.

3.5 Metodología

La metodología involucrada para el cumplimiento de los objetivos se divide en tres etapas.

Revisión bibliográfica. El trabajo se inició con la investigación del uso de estos aceites en la alimentación de salmónidos, específicamente salmón Coho o del Pacífico (*Oncorhynchus kisutch*), Atlántico o Salar (*salmo salar*) y truchas (*Oncorhynchus mykiss*). Sirviendo estos antecedentes como parámetro para la creación de las mezclas, las cuales deben cumplir como requisito no sobrepasar los US\$ 900 por tonelada, estar constituida por dos o tres lípidos y estar presentes en todas ellas el aceite de pescado en un nivel superior al 50 %.

Determinación del rango de fusión. Se utilizó el calorímetro diferencial de barrido DSC 823e Mettler Toledo para estudiar el comportamiento de fusión de los lípidos. Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica digital con precisión de $\pm 0,00001$ g en un crisol de aluminio y colocadas en el calorímetro, donde se deja establecida una corriente constante de nitrógeno a 40 mL/min. Como referencia se utiliza otro crisol vacío del mismo tipo y peso promedio de $48,32 \pm 0,03$ mg.



FIGURA 7 Calorímetro diferencial de barrido DSC 823e Mettler Toledo.

Las muestras fueron sometidas a un programa de temperatura realizando en una sola etapa el proceso de cristalización y fusión; éste consiste en el calentamiento de las muestras desde la temperatura ambiente hasta 60 °C, bajo una corriente constante de nitrógeno de 40 mL/min, para luego permanecer a esta temperatura por 2 min e iniciándose el proceso de enfriamiento, la cual va desde 60 °C a -40 °C con una velocidad de -10 K/min; es seguido por una fase isotérmica a -40 °C por 2 min y luego se reinicia el proceso de calentamiento a 10 K/min hasta 80 °C, donde se mantiene a esa temperatura una isoterma por 2 min, para terminar con una fase de enfriamiento hasta 25 °C y se analizan los datos por medio del software STARe 9.01 de Mettler Toledo.

Análisis reológico. Montados los equipos correspondientes al viscosímetro ViscoStar R de Fungilab y el sistema de control de temperatura se llenó el vaso de doble pared de 400 ml con 200 ml de la muestra de aceite a analizar, ya sea en estado de pureza técnica o como mezcla. Definida la temperatura de trabajo se realizó un preensayo, con el objetivo de definir el husillo de mejor comportamiento sobre la muestra en base al factor de seguridad que entrega el equipo. Seleccionado el husillo se ejecutó el experimento, la cual consiste en someter a un esfuerzo de corte por un tiempo de 1 minuto cada muestra, para cada una de las temperaturas definidas en el proyecto (10 °C – 60 °C) iniciándose a 200 rpm, proceso que se repite tres veces por temperatura, finalizando con la conversión de los datos de viscosidad newtoniana equivalente (VNE) y velocidad de rotación por el método de Mitschka (MITSCHKA, 1982).

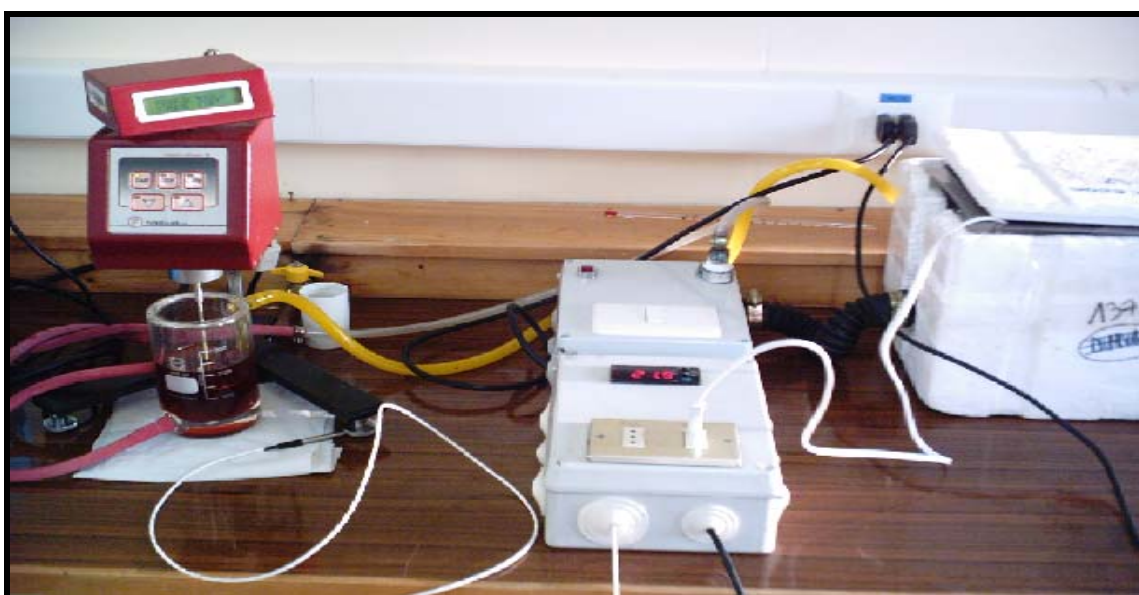


FIGURA 8 Montaje del ensayo con el Visco-Star R de Fungilab, termostato y sistema de recirculación de agua.

El método de Mitschka (1982) transforma los valores de viscosidad newtoniana equivalente y de velocidad de rotación (rpm) en valores de esfuerzo de corte (σ) en Pa y relación de deformación ($\dot{\gamma}$) en s^{-1} . Es por medio de este procedimiento que se

conseguirá saber el índice de comportamiento reológico, de consistencia y la viscosidad aparente de las muestras en función a la relación de deformación.

El cálculo de las constantes comienza con la transformación de los valores de viscosidad newtoniana equivalente (VNE) en cP o en mPa·s obtenidos por el equipo Visco Star R, en números porcentuales de escala de torque (α), mediante la división de VNE por el factor de conversión (FC) del CUADRO 3; específico al husillo para cada número de revoluciones, N en rpm.

$$\alpha = \frac{VNE}{FC} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Para la conversión de los valores de escala de torque (α) en esfuerzo de corte, σ (Pa), se utiliza el factor de conversión $K_{\alpha\sigma}$ del CUADRO 4, correspondiente al husillo utilizado.

$$\sigma_i = \alpha_i * K_{\alpha\sigma} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Con estos datos obtenidos se grafica el log σ versus log N_i . Si la tendencia es cercana a la línea polinomial con un índice de determinación (R^2) cercano a 1, entonces el fluido es del tipo Ley de Potencia. La ecuación polinomial obtenida es derivada para poder conocer el índice de comportamiento reológico, n. Este valor es reemplazado en la ecuación obtenida de la regresión potencial de los datos $K_{N\gamma}$ para el husillo específico. Determinado el valor de $K_{N\gamma}$ se utiliza la ecuación 3 para la estimación de la relación de deformación $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).

$$\dot{\gamma}_i = K_{N\gamma} \times N_i \quad (\text{ec. 3.3})$$

Finalmente el cálculo de la viscosidad aparente para cada lectura se obtiene al dividir el esfuerzo de corte (σ) por la relación de deformación ($\dot{\gamma}$).

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{ec. 3.4})$$

CUADRO 3 Ecuaciones para encontrar el factor de conversión para la transformación de la VNE en función de la viscosidad de rotación

Número de Husillo	Ecuación de Potencia	Coefficiente de determinación R ²
1	FC = 100 N _i ⁻¹	1
2	FC = 400 N _i ⁻¹	1
3	FC = 1000 N _i ⁻¹	1
4	FC = 2000 N _i ⁻¹	1
5	FC = 4000 N _i ⁻¹	1
6	FC = 10000 N _i ⁻¹	1
7	FC = 40000 N _i ⁻¹	1

FUENTE: BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIOS, INC.

CUADRO 4 Factores de conversión para los husillos del viscosímetro

Número de husillo		1	2	3	4	5	6	7	
		$K_{\alpha\sigma}$	0,035	0,119	0,279	0,539	1,05	2,35	8,4
n	0,1	$K_{N\gamma}$	1,728	1,431	1,457	1,492	1,544	1,366	1,936
	0,2		0,967	0,875	0,882	0,892	0,907	0,851	1,007
	0,3		0,705	0,656	0,656	0,658	0,663	0,629	0,681
	0,4		0,576	0,535	0,53	0,529	0,528	0,503	0,515
	0,5		0,499	0,458	0,449	0,445	0,442	0,421	0,413
	0,6		0,449	0,404	0,392	0,387	0,382	0,363	0,346
	0,7		0,414	0,365	0,35	0,343	0,338	0,32	0,297
	0,8		0,387	0,334	0,317	0,31	0,304	0,286	0,261
	0,9		0,376	0,31	0,291	0,283	0,276	0,26	0,232
	1		0,351	0,291	0,27	0,262	0,254	0,238	0,209

FUENTE: MITSCHKA (1982)

La representación gráfica de los datos, se realiza por medio de dos reogramas:

- Esfuerzo de corte (Pa) versus la relación de deformación (s^{-1}), obteniendo de la pendiente de esta curva el coeficiente de consistencia (k), conocido como el modelo de Ostwald-de Waele.

$$\sigma = k \times \dot{\gamma}^n \quad (\text{ec. 3.5})$$

- Viscosidad aparente (Pa s) versus relación de deformación (s^{-1}), visualizando con ésta el efecto de la variación de la relación de deformación sobre la viscosidad.

Según la clasificación presentada en el CUADRO 5 (RHA, 1978) es posible determinar que tipo de fluido es el que presenta la muestra, basándose en los resultados del índice de comportamiento reológico y de consistencia.

CUADRO 5 Características de flujo en los alimentos fluidos

Tipo de flujo	Índice de consistencia	Índice comportamiento al flujo	Umbral de fluencia
Newtoniano	Viscosidad $k > 0$	$n = 1$	$\sigma_0 = 0$
Pseudoplástico	Viscosidad aparente $k > 0$	$0 < n < 1$	$\sigma_0 = 0$
Plástico de Bingham	Plasticidad constante $k > 0$	$n = 1$	$\sigma_0 > 0$
Tipo mixto	Índice de consistencia $k > 0$	$0 < n < 1$	$\sigma_0 > 0$
Dilatante	Índice de consistencia $k > 0$	$1 < n < \infty$	$\sigma_0 = 0$

FUENTE: RHA (1978)

3.6 Análisis Estadístico

Los resultados de viscosidad aparente y de índice de comportamiento reológico, son evaluados por medio del análisis estadístico de ANDEVA, estableciendo por medio de este método sí existen diferencias significativas estadísticamente de estas variables en el transcurso del ensayo.

Los espectros de temperatura de fusión conseguidos para las diferentes muestras de aceites puros testeados a través del calorímetro diferencial de barridos DSC-823e son analizados con el software STARe de Mettler Toledo.

El análisis comparativo que evalúa la variación en la viscosidad de las mezclas diseñadas producto de las diferencias en la composición, es estudiada por RMSE. Esta compara los resultados de viscosidad logrados en forma experimental y los obtenidos de ecuaciones que asumen la proporcionalidad.

CUADRO 6 Mezclas diseñadas para el estudio de viscosidad, %v/v

Nº	Matriz Fija	Matriz Variable				
	<i>Aceite de pescado</i> A	<i>Aceite de soya</i> B	<i>Grasa de ave</i> C	<i>Lecitina de soya</i> D	<i>Aceite de palma</i> E	<i>Policap</i> F
1	50,0	40,0	10,0			
2	50,0	20,0	30,0			
3	50,0	10,0	40,0			
4	50,0	45,0		5,0		
5	50,0	40,0		10,0		
6	50,0	35,0		15,0		
7	50,0	35,0			15,0	
8	50,0	25,0			25,0	
9	50,0	0,0			50,0	
10	50,0	40,0				10,0
11	50,0	30,0				20,0
12	50,0	20,0				30,0
13	50,0	50,0				
14	97,5	0,0				2,5
15	95,0	0,0				5,0
16	50,0	45,0				5,0
17	50,0	47,5				2,5
18	50,0	15,0			35,0	

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Criterios para el diseño de las mezclas

Pensando en la importancia económica que tiene la industria salmonera en Chile, el diseño de las mezclas de lípidos a evaluar se enfocó hacia su posible uso por las empresas de alimentación acuícola, proporcionando de esta manera antecedentes reales sobre la medición de la viscosidad de dichos lípidos, tanto en estado de pureza técnica como a nivel de mezclas, contribuyendo así a la comprensión del comportamiento reológico, al obtener una respuesta anticipada sobre el comportamiento de cada uno de ellos. Es por esta razón que no fue utilizado el método de programación lineal para el diseño, ya que si bien es una herramienta de gran utilidad, no es el propósito de esta investigación encontrar un óptimo, sino el de determinar si la viscosidad en mezclas de lípidos se relaciona de alguna manera directamente con la variación en la composición de dichas mezclas.

Definido el marco y las condiciones de la investigación presentadas en el capítulo anterior (Material y Método), se inicia su confección basándose en los antecedentes existentes en la literatura actual sobre el uso de lípidos en la alimentación de salmónidos (CABALLERO, 2002; CRAIG, 2004; FIGUEIREDO-SILVA, 2005; BELL, 2007; HIGGS, 2006; KAUSHIK, 2004; NG, 2004; LIU, 2004; ROSEN LUND, 2001). De esta revisión bibliográfica, se extrae que la sustitución del aceite de pescado por aceites de origen vegetal es una alternativa viable hasta en un 100 %, dependiendo del tipo de aceite. Por ejemplo, se ha comprobado la factibilidad del aceite de palma hasta en un 100%, el aceite de soya hasta un 50%, la lecitina de soya hasta 15%. Por último,

la grasa de ave ha sido usada como sustituto hasta en un 40%, no reflejando diferencias significativas en el crecimiento ni en la salud de los salmónidos por el cambio de la fuente de energía pero sí en otras especies, como el dorado. Diferentes investigaciones demuestran que la composición corporal de la grasa se modifica tanto cuantitativa como cualitativamente. Además el metabolismo de los ácidos grasos en el hígado se ve alterado, debido posiblemente a la necesidad de elongar y desaturar los ácidos grasos de cadena larga n-3 altamente insaturados, HUFA (CABALLERO, 2002; FIGUEIREDO-SILVA, 2005; LUI, 2004; NG, 2007^a, 2004^b; RAFAO; ROSENLUND, 2001; THOMASSEN, 1989).

4.2 Perfiles térmicos de los lípidos por medio del calorímetro diferencial de barrido

Cumpliendo con los propósitos de la investigación, se propuso emplear el equipo DSC 823e de Mettler Toledo para caracterizar el rango de fusión de los lípidos seleccionados, reconociendo así el efecto que presenta la formación de cristales en los lípidos sobre el comportamiento reológico de las mezclas. Esto se logró por medio del software STARe, el cual analiza los perfiles que interpretan las zonas de cristalización y fusión que presentan los lípidos originales. Además, con los mismos perfiles térmicos, es posible conocer los valores del calor específico, variación de entalpía, variación de entropía, reconocer zonas de transformación polimórficas y lograr la caracterización completa de cada producto.

Para ello, tanto las muestras de origen vegetal como de grasa animal, fueron sometidas a un proceso continuo de calentamiento y enfriamiento. El proceso se inicia con el calentamiento de las muestras desde la temperatura de 25 °C hasta 60 °C, bajo una corriente de nitrógeno a 40 mL/min y una velocidad de 10 K/min, manteniéndose esta temperatura por dos minutos desde la cual se inicia el proceso de enfriamiento hasta -40 °C con una isoterma por dos minutos, representándose con esto la cristalización de los lípidos. Seguido a esto se realiza un calentamiento hasta 80 °C, isoterma durante dos minutos, de la cual se extrae la información referente al proceso

de fusión. Finalmente se produce un enfriamiento hasta 25 °C, recojiéndose los datos de flujo de calor, en mW, en función del tiempo y la temperatura. En la FIGURA 9 se muestran los perfiles térmicos de los lípidos analizados por este método. Los termogramas individuales se adjuntan en el ANEXO 1. Debido a que los aceites suelen cristalizarse a muy bajas temperaturas, razón por la cual son líquidos a la temperatura ambiental, en el proceso de enfriamiento hasta -40 °C el registro del proceso de cristalización aparece incompleto en los termogramas. Para el propósito de esta investigación sólo se requería conocer el comportamiento entre -40 °C y 60 °C para evaluar el comportamiento reológico en dicho rango de temperatura. En la misma FIGURA 9 se puede observar que sólo el Policap cristaliza totalmente antes de la temperatura de -40 °C.

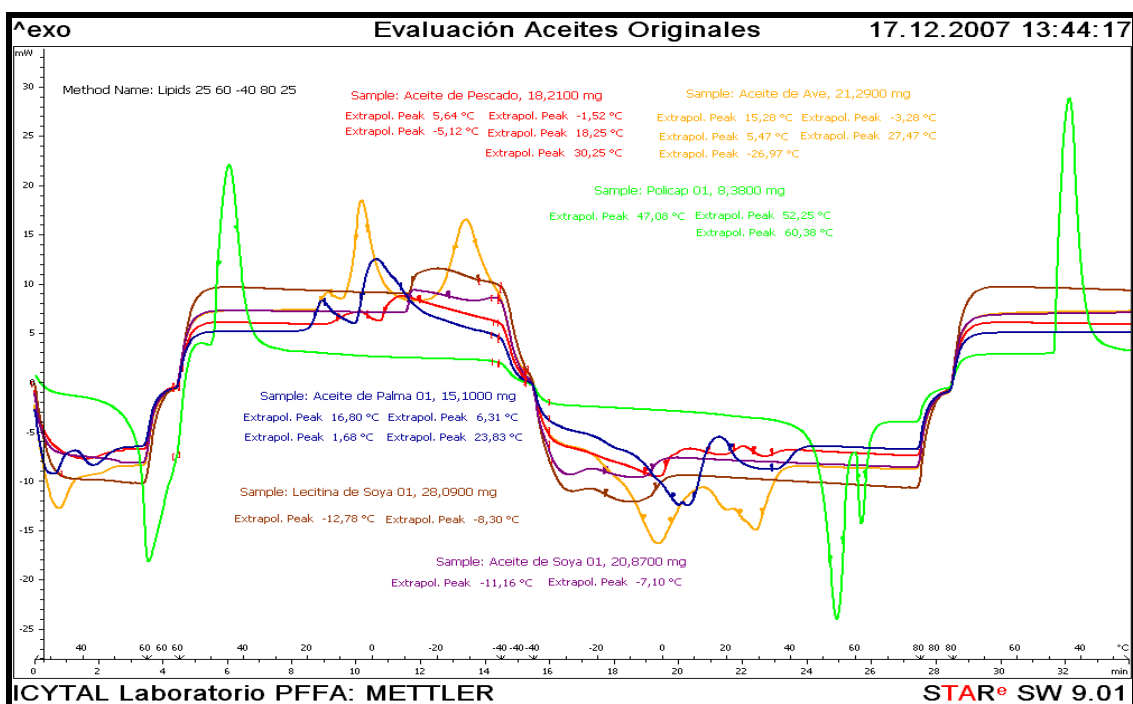


FIGURA 9 Comparación de perfiles térmicos, procesos de enfriamiento y calentamiento, obtenidos por el calorímetro diferencial de barrido (DSC-823e Mettler Toledo) para los lípidos evaluados.

A continuación se hace una interpretación de los perfiles térmicos de cada uno de los lípidos analizados; en el ANEXO 1 es posible ver de manera más precisa los perfiles térmicos individuales.

4.2.1 Aceite de pescado. Se caracteriza por la presencia de dos zonas de cristalización, definidas por dos picos exotérmicos, iniciado desde la temperatura T_{onset} de $14,76 \pm 0,98$ °C y el proceso de cristalización sigue más allá de los -40 °C. Los picos de temperatura se presentan a 5,64 °C y a -5,12 °C. Por otra parte, la etapa de fusión está representada por tres picos endotérmicos, correspondientes a -1,52 °C, 18,25 °C y 30,25 °C. Eso indica que existen varias fracciones involucradas de ácidos grasos. Por medio de estos termograma es posible concluir que se obtendrá un aceite de pescado totalmente líquido a partir de los 37 °C. Es también importante destacar que se detecta el inicio de la cristalización del aceite de pescado analizado alrededor de 15 °C (*onset temperature*), por lo cual por debajo de esta temperatura los cristales de lípidos formados pueden influir sobre el comportamiento reológico del aceite. Estos cristales pueden conformar las mismas fracciones de lípidos que fusionan a la temperatura T_{peak} de 30,25 °C. En este caso la temperatura inicial T_{onset} de fusión se ubica alrededor de 20 °C, demostrando una leve diferencia entre cristalización y fusión, lo que se puede explicar con la ocurrencia de una fase de sobresaturación en la etapa de enfriamiento, y debido al proceso de calentamiento hasta 60 °C antes del enfriamiento, se despejó el aceite de posibles núcleos de cristalización.

4.2.2 Grasa de ave. Se concluye que la grasa de ave presenta tres picos exotérmicos de cristalización, presentes a los 15,28 °C, 5,47 °C y a -26,97 °C, iniciado dicho proceso a partir de la temperatura T_{onset} de $18,10 \pm 0,28$ °C. La etapa de fusión se ve representada igualmente por tres picos pero endotérmicos, destacándose de mejor manera a las temperaturas de -3,28 °C y 27,47 °C. Finalmente se obtendrá un producto totalmente líquido a partir de $34,36 \pm 0,01$ °C. De igual forma, se puede destacar que por debajo de la temperatura T_{onset} de $18,10 \pm 0,28$ °C, la presencia de partículas de lípidos va a influir sobre el comportamiento reológico de la grasa, mientras que en el rango de temperatura entre la temperatura T_{onset} de $18,10 \pm 0,28$ °C y $34,36 \pm 0,01$ °C,

temperatura de fusión completa, se podría considerar el efecto de partículas sólidas de lípidos sobre el comportamiento reológico, sólo si la grasa de ave viene desde un estado congelado.

4.2.3 Policap. Es un producto comercial de la empresa SPES S.A., cuyo uso se define como encapsulante de pellets para la industria de alimentos de salmones y truchas, al impedir el escurrimiento de aceites en los pellets. Se obtiene de cristalizaciones sucesivas de aceites de origen marino, es de un color blanco amarillento, de escamas sólidas a temperatura ambiente y constituido principalmente por ácidos grasos saturados.

Por medio de los termogramas se comprueba que este producto presenta un solo pico exotérmico de cristalización, la cual se inicia a la temperatura T_{onset} de $49,95 \pm 0,07$ °C y finaliza a la temperatura T_{endset} de 37,00 °C teniendo un pico de temperatura a T_{peak} de 47,08 °C. El proceso de fusión se ve representado por dos picos endotérmicos, tanto a los 52,25 °C y los 60,38 °C, garantizando que el producto habrá fundido totalmente desde los 63,47 °C. Se observa en este caso que el producto es más homogéneo en comparación con los demás lípidos analizados, ya que no contiene varias fracciones de ácidos grasos como en el caso de lípidos. Se demuestra también con el termograma que el encapsulante de pellet es totalmente sólido a la temperatura ambiental, el proceso de cristalización ocurre ya en el rango de temperatura entre 50 °C y 37 °C.

4.2.4 Aceite de soya. En base a este programa de enfriamiento, se observa el inicio del proceso de cristalización del aceite de soya a la temperatura T_{onset} de -9,75 °C, temperatura desde la cual se aprecian dos picos exotérmicos. Por medio de la investigación realizada por OTTO*, presentada en los archivos de Mettler Toledo, se puede constatar que el aceite de soya tiene también un tercer pico a -50,91 °C. Para el objetivo de este trabajo, es de mayor importancia la detección de un inicio de cristalización a una temperatura alrededor de -10 °C, lo que significa que a la temperatura de operación en la producción de pellets, se tendrá siempre un lípido líquido. Respecto al proceso de fusión se aprecia conformemente en el termograma

obtenido para el rango de temperatura entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, un pico a $-7,10\text{ }^{\circ}\text{C}$ finalizándose a $-1,78\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura desde la cual se obtendrá un aceite fluido.

[*http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom23_Editorial-Generic_1166702702516_files/51724455_UserCom23_TA_e.pdf](http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom23_Editorial-Generic_1166702702516_files/51724455_UserCom23_TA_e.pdf))

4.2.5 Lecitina de soya. La lecitina de soya muestra dos picos exotérmicos de cristalización, esto se inicia a la temperatura T_{onset} de $-10,43 \pm 0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$, el pico que se representa de mejor manera en este termograma, se encuentra a la temperatura T_{peak} de $-12,78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La finalización del proceso de cristalización no es posible ser definido, puesto que prosigue más allá de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, fuera del rango de análisis del presente estudio. La fusión de este producto es caracterizada por dos picos endotérmicos, uno de ellos ocurre a la temperatura de $-8,30\text{ }^{\circ}\text{C}$, finalizando dicho proceso a $-0,65 \pm 0,59\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura desde la cual se obtendrá un producto líquido. Se observa también en el termograma un aumento del calor específico de la lecitina de soya desde la finalización de la fusión hasta el término de la fase de calentamiento a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.6 Aceite de palma. El aceite de palma se caracteriza por dos picos exotérmicos de cristalización, presentes a las temperaturas T_{peak} de $16,80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1,68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dicho proceso se inicia a partir de la temperatura T_{onset} de $19,93 \pm 0,58\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el proceso de fusión del aceite de palma se aprecia dos picos endotérmicos, tanto a las temperaturas T_{peak} de $6,31\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $23,83\text{ }^{\circ}\text{C}$, finalizando a la temperatura de T_{endset} de $41,79 \pm 0,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ desde donde se obtendrá un producto líquido. Estos resultados concuerdan con los presentados por la empresa Mettler Toledo en una de sus investigaciones publicadas en los archivos de aplicaciones*, donde se comparan la fracción líquida y los picos de fusión para la estearina, oleina y aceite de palma.

[*http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/2/dsc_liquid_fraction_0x000249470002547400066dc0_files/liquid_fraction_palm_oil.pdf](http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/2/dsc_liquid_fraction_0x000249470002547400066dc0_files/liquid_fraction_palm_oil.pdf)).

4.2.7 Comparación de los perfiles de fusión. Al comparar los resultados obtenidos de los termogramas se aprecian similitudes entre los perfiles de la aceite de soya y la lecitina de soya, también entre el aceite de pescado, grasa de ave y aceite de palma, correspondiendo esta última la muestra de origen vegetal que requiere mayor temperatura para lograr el estado líquido, lo cual se debe a su alto contenidos de ácido palmítico y oleico. A partir de estos datos y la información presente en el CUADRO 1 se comprueba la veracidad de la información existente en la literatura y el de los datos obtenidos, demostrándose que aceites constituidos con un alto porcentaje de ácidos grasos saturados requieren temperaturas mayores para lograr la fluidez completa, comparados con los aceites conformados por ácidos grasos insaturados o poliinsaturados, como es el caso del aceite de palma con el aceite de soya (GRIMALDI, 2001; BOYACI, 2002; 2003; LAWSON, 1999; OTTO, 2006; ZILLER, 1994). Este mismo principio influirá en las temperaturas de cristalización, esto quiere decir que ácidos grasos insaturados cristalizaran a temperaturas bajas mientras que ácidos grasos saturados a temperaturas altas (OTTO, 2006). Ejemplo de esto se encuentra en los resultados obtenidos, donde el aceite de palma inicia su cristalización a $19,93 \pm 0,58$ °C en cambio el aceite de soya, la cual está conformada principalmente de ácidos grasos poliinsaturados como el linoleico, comienza su cristalización a $-9,75$ °C. A base de esta información y la proporcionada por los perfiles térmicos se puede suponer que los picos obtenidos corresponden a los ácidos grasos palmítico, oleico o palmitoleico, dependiendo del tipo de lípido analizado, para finalizar con la presencia del ácido eicosapentaenoico, docosahexaenoico o el ácido linoleico, el cual no es posible apreciar con este termograma, ya que se presentaría a la temperatura de $-50,91$ °C, por lo informado en el artículo de Mettler Toledo sobre caracterización de aceite vegetales por DSC, el cual ya se señaló anteriormente.

El Policap al ser un producto obtenido de procesos de cristalización sucesiva se diferencia apreciablemente con respecto a las demás muestras, presentando un rango de fusión acotado y bien definido, constituyendo esto un factor de proceso relevante por su influencia sobre el comportamiento reológico en la mezclas al cristalizarse a temperaturas inferiores de 50 °C.

4.3 Análisis reológico

Luego de estabilizar la temperatura del sistema e introducir la muestra en el cilindro de doble pared, se prosigue a realizar un preensayo, esto con el propósito de definir el husillo que presente mejor correlación de acuerdo al equipo, reflejando con esto la resistencia que opone la muestra a un esfuerzo cortante.

Las lecturas obtenidas de viscosidad newtoniana equivalente (VNE) conforme a las revoluciones por minuto (rpm) y a la temperatura del ensayo, son transformadas por el método de Mitschka (1982), del cual se obtuvieron los valores de esfuerzo de corte σ , relación de deformación $\dot{\gamma}$ y viscosidad aparente η_{AP} . Estos resultados son expresados en forma gráfica, por medio de reogramas en la FIGURA 10.

Con esta información, fue posible determinar el índice de comportamiento reológico, n , y de consistencia, k , a través de un método de regresión. Se establece además la dependencia de la viscosidad de la temperatura, expresándola en forma de ecuaciones tipo Arrhenius.

A raíz del propósito de la investigación y el hecho de trabajar con fluidos no newtonianos se asumió un valor de viscosidad inicial definido. Obtenido de la extrapolación de la curva de los datos experimentales, bajo un estado de sin deformación por parte de la muestra, lo cual representa el valor mínimo de viscosidad que presentará el lípido. De esta condición se determina el valor de la viscosidad experimental de las muestras en función de la temperatura, comparándose posteriormente con los resultados de viscosidad teórica, obtenidos de ecuaciones de modelo lineal que asumen una proporcionalidad entre el cambio de la viscosidad y la variación en la composición de las mezclas.

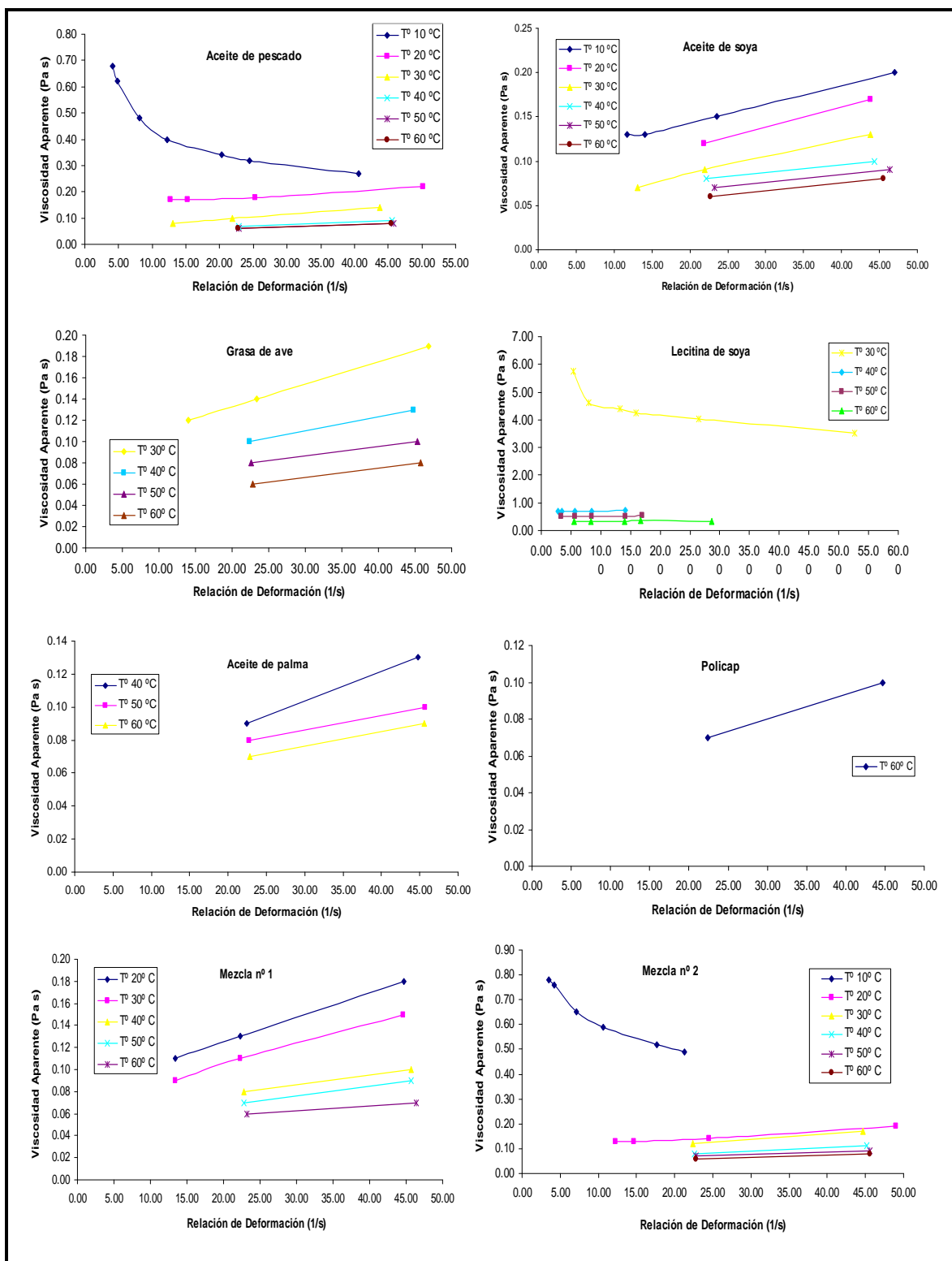


FIGURA 10.A Reograma de la viscosidad aparente en Pa s frente la relación de deformación en s^{-1} .

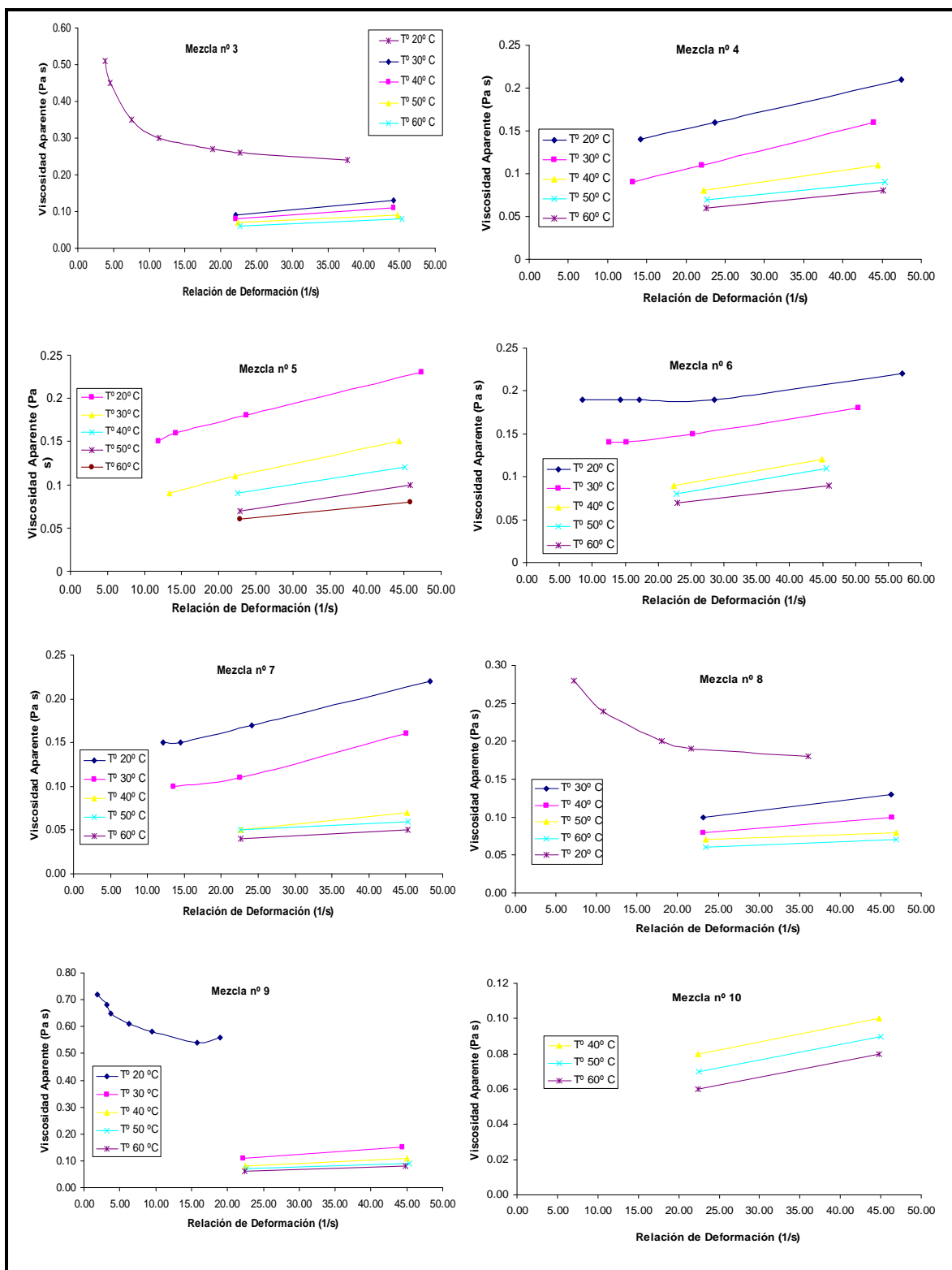


FIGURA 10.B Reograma de la viscosidad aparente en Pa s frente la relación de deformación en s^{-1} .

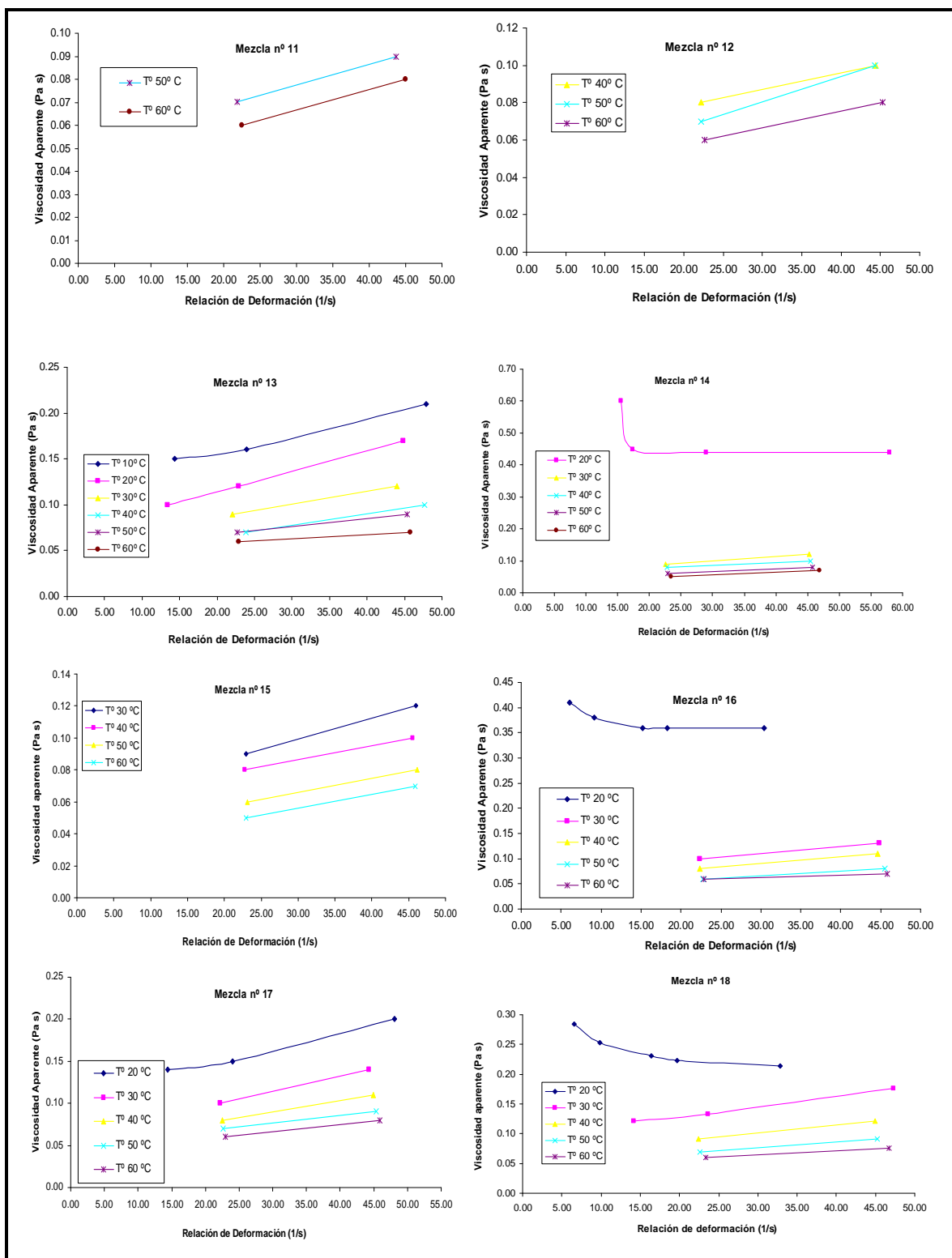


FIGURA 10.C Reograma de la viscosidad aparente en Pa s frente la relación de deformación en s^{-1} .

4.3.1 Índice de comportamiento reológico determinado experimentalmente. El diseño del experimento contempla el registro de la viscosidad newtoniana equivalente (VNE) por triplicado para cada velocidad de rotación (rpm); para esto en periodos de un minuto se prosiguió a cambiar las revoluciones del husillo, mientras no alcanzan el factor de seguridad recomendado, momento en el cual se reinicia el proceso. Se determinó así, que los fluidos son no newtonianos independientes del tiempo, ya que los resultados de VNE no se modificaron en el lapso de tiempo que fueron sometidos al esfuerzo de corte.

Basándose en el CUADRO 5 (RHA, 1978), las muestras de aceite analizadas presentan en la mayoría un comportamiento dilatante con $n > 1$; a su vez, el aceite de pescado, la lecitina de soya, las mezclas binarias 9 (50A:50E) y 14 (97,5A:2,5F) y las mezclas ternarias 3 (50A:10B:40C), 8 (50A:25B:25E), 16 (50A:45B:5F) y 18 (50A:15B:35E) muestran un comportamiento pseudoplástico entre 10 °C y 30 °C, dependiendo del caso, para pasar después al estado dilatante.

De acuerdo con los autores señalados en la revisión bibliográfica (MULLER, 1978; RHA, 1978; SHAW, 1977), el comportamiento pseudoplástico se produce por un rompimiento inicial de la estructura de los lípidos producto del aumento de la velocidad de cizalladura, lo cual determina una disminución de la cantidad de disolvente inmovilizado por las partículas y una disminución de la resistencia al flujo, dando como consecuencia una viscosidad aparente del sistema menor. A su vez el comportamiento dilatante se explica por la falta de líquido que lubrique el roce de una partícula con otra, con lo que la fuerza de tensión superficial se opondrá al fenómeno, aumentando la viscosidad aparente del sistema. Con esto la diferencia de volumen del disolvente presente en el sistema respondería el motivo de la diferencia de comportamiento reológico que presenta una misma muestra a diferentes temperaturas de ensayo.

Respecto al motivo, por el cual, solo algunos casos presentan este comportamiento pseudoplástico en forma inicial y porque no así, las mezclas diseñadas a base de aceite pescado y lecitina de soya se debería además al porcentaje y tipo de lípido con

que se está trabajando. Por ejemplo, se demuestra en base a los resultados presentes en el CUADRO 7, que las mezclas diseñadas a partir de 25% de aceite de palma tienen un comportamiento pseudoplástico a 20 °C pero no así a los 15% de aceite de palma e igual temperatura. Lo mismo sucede con las mezclas diseñadas con grasa de ave, en este caso una concentración del 40% de grasa de ave causó la pseudoplasticidad a 20 °C. Referente al producto policap, no es posible llegar a una conclusión definitiva sobre el porcentaje que causa este cambio de comportamiento, ya que no fue factible realizar todos los ensayos debido a la cristalización del producto Policap que se inicia ya a la temperatura T_{onset} de $49,95 \pm 0,07$ °C. Todo esto también hace suponer una influencia del aceite de soya sobre el tipo de comportamiento de las mezclas, lo cual se ve al comparar la mezcla 14 con la 17.

Estos resultados se contraponen a los antecedentes presentes en la literatura, la cual informa que los aceites tienen un comportamiento newtoniano, como el aceite de soya, maravilla, oliva, maíz, avellana (BOYACI, 2002; MULLER, 1973) y en ocasiones, de intensidad de corte elevadas, son de tipo pseudoplástico (MULLER, 1973). La razón de esta variación se justificaría en el tipo de aceites que se hayan empleado para las evaluaciones. En este caso se utilizaron aceites crudos, con una elevada presencia de partículas, las cuales no han sido sometidas a procesos de refinado y modificación química, lo cual causa cambios en las propiedades físicas como rango de fusión.

A través del análisis estadístico ANDEVA, presente en el ANEXO 2, se comprueba que existen diferencias significativas en los resultados de índice de comportamiento reológico entre las muestras evaluadas y las temperaturas de ensayo, ya que existe un valor $p < 0,05$ ($p = 0,0001$) con un 95% de confianza. Demostrándose que los resultados son estadísticamente diferentes entre los rangos de temperatura de 10 °C a 20 °C con respecto al intervalo de 30 °C a 60 °C y la lecitina de soya es significativamente diferente en relación a las demás muestras en estudio, como es posible de observar en la FIGURA 11.

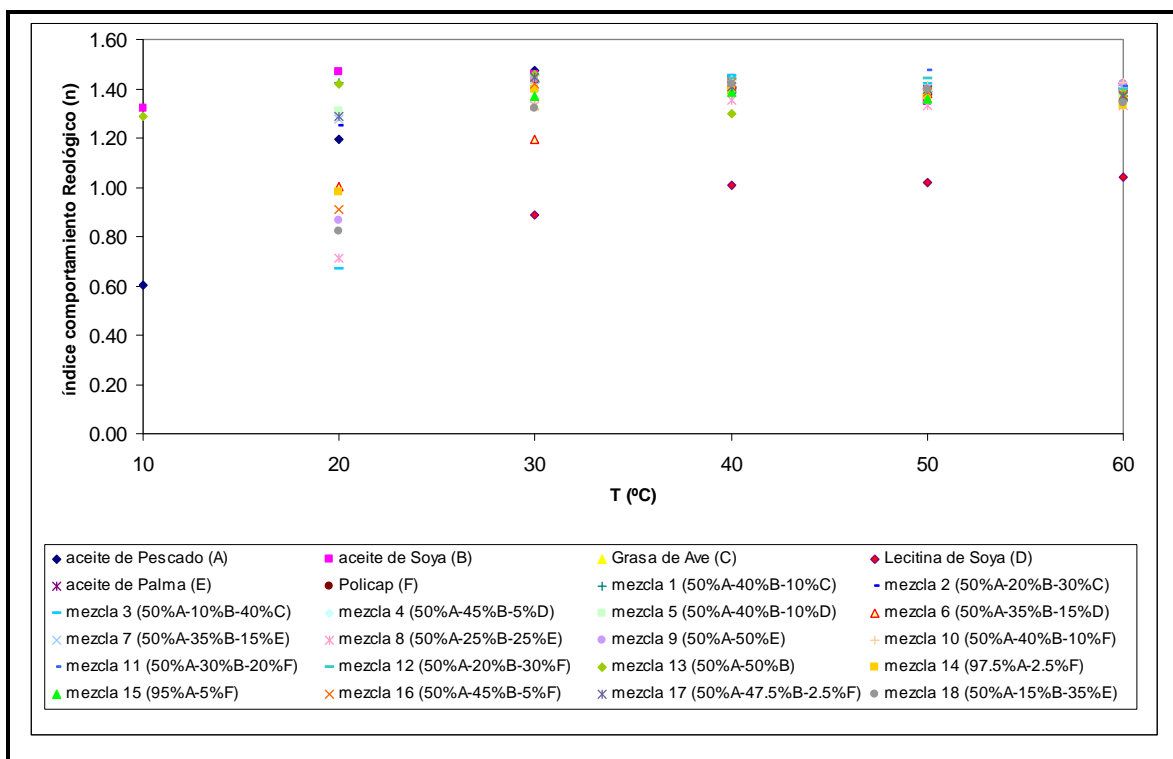


FIGURA 11 Comparación de los índices de comportamiento reológico de las diferentes muestras en función de la temperatura

CUADRO 7 Índice de comportamiento n y de consistencia k determinados experimentalmente

MUESTRAS		10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Aceite de Pescado (A)	n $\pm s$	0,600 $\pm 0,020$	1,190 $\pm 0,020$	1,470 $\pm 0,020$	1,380 $\pm 0,040$	1,380 $\pm 0,020$	1,390 $\pm 0,020$
	k $Pa s^n$	1,140	0,102	0,024	0,022	0,019	0,017
	R^2	0,9943	0,9985	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000
Aceite de Soya (B)	n $\pm s$	1,320 $\pm 0,010$	1,470 $\pm 0,010$	1,460 $\pm 0,030$	1,440 $\pm 0,050$	1,350 $\pm 0,020$	1,400 $\pm 0,020$
	k $Pa s^n$	0,056	0,029	0,022	0,019	0,023	0,018
	R^2	0,9984	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Grasa de Ave (C)	n $\pm s$			1,330 $\pm 0,020$	1,420 $\pm 0,040$	1,400 $\pm 0,020$	1,380 $\pm 0,020$
	k $Pa s^n$			0,051	0,027	0,022	0,019
	R^2			0,9982	1,0000	1,0000	1,0000
Lecitina de Soya (D)	n $\pm s$			0,890 $\pm 0,010$	1,010 $\pm 0,000$	1,020 $\pm 0,050$	1,040 $\pm 0,070$
	k $Pa s^n$			5,760	0,690	0,510	0,310
	R^2			0,9995	0,9994	0,9998	0,999
Aceite de Palma (E)	n $\pm s$				1,420 $\pm 0,050$	1,390 $\pm 0,030$	1,380 $\pm 0,010$
	k $Pa s^n$				0,025	0,022	0,020
	R^2				1,0000	1,0000	1,0000
Policap (F)	n $\pm s$						1,420 $\pm 0,030$
	k $Pa s^n$						0,020
	R^2						1,0000
Mezcla 1 (50% A – 40% B – 10% C)	n $\pm s$		1,430 $\pm 0,003$	1,430 $\pm 0,030$	1,380 $\pm 0,030$	1,380 $\pm 0,050$	1,350 $\pm 0,000$
	k $Pa s^n$		0,035	0,030	0,023	0,020	0,019
	R^2		0,9995	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 2 (50% A – 20% B – 30% C)	n $\pm s$		1,250 $\pm 0,030$	1,430 $\pm 0,040$	1,400 $\pm 0,020$	1,390 $\pm 0,050$	1,410 $\pm 0,040$
	k $Pa s^n$		0,069	0,033	0,023	0,020	0,017
	R^2		0,9971	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 3 (50% A – 10% B - 40% C)	n $\pm s$		0,670 $\pm 0,004$	1,450 $\pm 0,020$	1,450 $\pm 0,020$	1,420 $\pm 0,020$	1,400 $\pm 0,005$
	k $Pa s^n$		0,730	0,023	0,021	0,019	0,017
	R^2		0,9880	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Continuación CUADRO 7							
MUESTRAS		10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Mezcla 4 (50% A – 45% B – 5% D)	n		1,310	1,450	1,440	1,390	1,410
	± s		± 0,006	± 0,010	± 0,020	± 0,020	± 0,050
	k Pa s ⁿ		0,062	0,029	0,022	0,020	0,017
	R ²		0,9980	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 5 (50% A – 40% B – 10% D)	n		1,310	1,440	1,410	1,380	1,380
	± s		± 0,010	± 0,003	± 0,020	± 0,000	± 0,020
	k Pa s ⁿ		0,069	0,028	0,026	0,023	0,017
	R ²		0,9996	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 6 (50% A; 35% B; 15% D)	n		1,010	1,200	1,420	1,380	1,370
	± s		± 0,070	± 0,070	± 0,010	± 0,020	± 0,020
	k Pa s ⁿ		0,19	0,083	0,025	0,025	0,022
	R ²		0,9985	0,9988	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 7 (50% A – 35% B – 15% E)	n		1,280	1,410	1,400	1,400	1,370
	± s		± 0,040	± 0,040	± 0,020	± 0,010	± 0,000
	k Pa s ⁿ		0,074	0,033	0,023	0,019	0,018
	R ²		0,9987	0,9995	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 8 (50% A – 25% B – 25% E)	n		0,710	1,330	1,350	1,330	1,330
	± s		± 0,040	± 0,190	± 0,020	± 0,090	± 0,130
	k Pa s ⁿ		0,48	0,037	0,025	0,023	0,021
	R ²		0,9949	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 9 (50% A – 50% E)	n		0,870	1,440	1,410	1,400	1,420
	± s		± 0,010	± 0,030	± 0,040	± 0,060	± 0,010
	k Pa s ⁿ		0,787	0,028	0,023	0,02	0,016
	R ²		0,9995	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 10 (50% A – 40% B – 10% F)	n				1,420	1,410	1,420
	± s				± 0,000	± 0,005	± 0,000
	k Pa s ⁿ				0,021	0,019	0,016
	R ²				1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 11 (50% A – 30% B – 20% F)	n					1,470	1,410
	± s					± 0,000	± 0,040
	k Pa s ⁿ					0,019	0,016
	R ²					1,0000	1,0000
Mezcla 12 (50% A – 20% B – 30% F)	n				1,440	1,440	1,400
	± s				± 0,000	± 0,000	± 0,020
	k Pa s ⁿ				0,019	0,018	0,017
	R ²				1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 13 (50% A – 50% B)	n	1,290	1,420	1,460	1,300	1,400	1,380
	± s	± 0,010	± 0,003	± 0,040	± 0,050	± 0,004	± 0,004
	k Pa s ⁿ	0,068	0,034	0,023	0,030	0,019	0,017
	R ²	0,9976	0,9992	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Continuación CUADRO 7							
Muestra		10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Mezcla 14 (97,5% A – 2,5% F)	n ± s		0,980 ± 0,080	1,400 ± 0,020	1,390 ± 0,010	1,370 ± 0,020	1,330 ± 0,010
	k Pa s ⁿ		0,500	0,026	0,023	0,019	0,019
	R ²		0,9922	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 15 (95% A – 5% F)	n ± s			1,370 ± 0,000	1,390 ± 0,003	1,360 ± 0,004	1,310 ± 0,020
	k Pa s ⁿ			0,029	0,023	0,021	0,017
	R ²			1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 16 (50% A – 45% B – 5% F)	n ± s		0,910 ± 0,005	1,420 ± 0,030	1,430 ± 0,010	1,390 ± 0,020	1,380 ± 0,004
	k Pa s ⁿ		0,465	0,027	0,022	0,019	0,018
	R ²		0,9980	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 17 (50% A – 47,5% B – 2,5% F)	n ± s		1,290 ± 0,020	1,440 ± 0,020	1,410 ± 0,006	1,400 ± 0,020	1,370 ± 0,020
	k Pa s ⁿ		0,064	0,025	0,023	0,020	0,018
	R ²		0,9978	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Mezcla 18 (50% A – 15% B – 35% E)	n ± s		0,820 ± 0,010	1,320 ± 0,005	1,420 ± 0,000	1,400 ± 0,030	1,340 ± 0,010
	k Pa s ⁿ		0,388	0,051	0,025	0,020	0,021
	R ²		0,9975	0,9977	1,0000	1,0000	1,0000

4.3.2 Ecuación predictiva de viscosidad aparente por medio de ecuación tipo Arrhenius. Utilizando los valores de índice de consistencia (k) determinados a través de la transformación de Mitschka, se procede a encontrar la correlación entre el índice de consistencia y la temperatura absoluta, lo que se expresó en el gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ presentes en las FIGURAS 12, 13 y 14, obteniéndose a partir de la pendiente y el intercepto de la regresión lineal, para cada muestra analizada, los valores de la energía de activación E_a en kJ/mol y de la constante K_T dependiente de la temperatura. Esto lleva a la generación de las ecuaciones tipo Arrhenius, las cuales reflejan el comportamiento reológico del producto en el transcurso del ensayo, en función de la influencia de la relación de deformación, el índice de consistencia y la temperatura.

A raíz del coeficiente de determinación R^2 muy bajo que presentan las regresiones como se aprecia en las FIGURAS 12, 13 y 14, se analizó los rangos de temperaturas de forma parcial, de tal manera que reflejen mejor el estado del proceso, como es posible de apreciar en la FIGURA 14. De este procedimiento surgieron ecuaciones generales de tipo Arrhenius, para rangos de temperatura desde 10 °C o 20 °C hasta 60 °C u otros, como se presenta en el ANEXO 2 y de forma detallada en el CUADRO 7 los valores de E_a , K_T y \bar{n} .

Es así posible informar, que las mezclas 3 y 9 presentan los valores más altos de E_a , tanto en forma global como en el rango de 20 °C a 30 °C, con 64,394 kJ/mol y 68,062 kJ/mol respectivamente. Esto indica que dichas muestras presentan un cambio de viscosidad más rápido que las demás. A su vez, la mezcla 12 corresponde a la muestra con el valor de la energía de activación menor, siendo este de 4,816 kJ/mol. En relación a los aceites que conforman las mezclas, el aceite de pescado con 138,553 kJ/mol es el aceite en estado puro con la energía de activación más alta y el producto Policap con el menor valor, cercano a 10,005 kJ/mol.

Se observa que la grasa de ave, el aceite de palma y las mezclas 1, 10, 11, 12, 15 son muestras que presentan un sólo valor de energía de activación, esto significa que la energía necesaria para provocar el cambio de viscosidad para dichas muestras entre 20 °C y 60 °C es constante, a diferencias de las demás, las cuales presentan valores de energía fluctuantes, indicando con esto diferencias en la velocidad de cambio de viscosidad en el transcurso del proceso. De acuerdo a estos resultados, también es posible interpretar, que los cambios de viscosidad se producen principalmente en los primeros rangos de temperaturas, correspondientes a 30 °C o 40 °C conforme a la muestra, confirmándose con los resultados estadísticos de ANDEVA obtenidos, de índice comportamiento reológico y de viscosidad aparente, los cuales afirman que no hay diferencias desde 30 °C a 60 °C (ANEXO 2 y 3)

Además al comparar los resultados de E_a obtenidos entre mezclas diseñadas con los mismos componentes pero en proporciones variables, se observa un aumento de la energía de activación con el aumento en la concentración, en aquellas mezclas diseñadas por ácidos grasos saturados, como la grasa de ave y el aceite de palma.

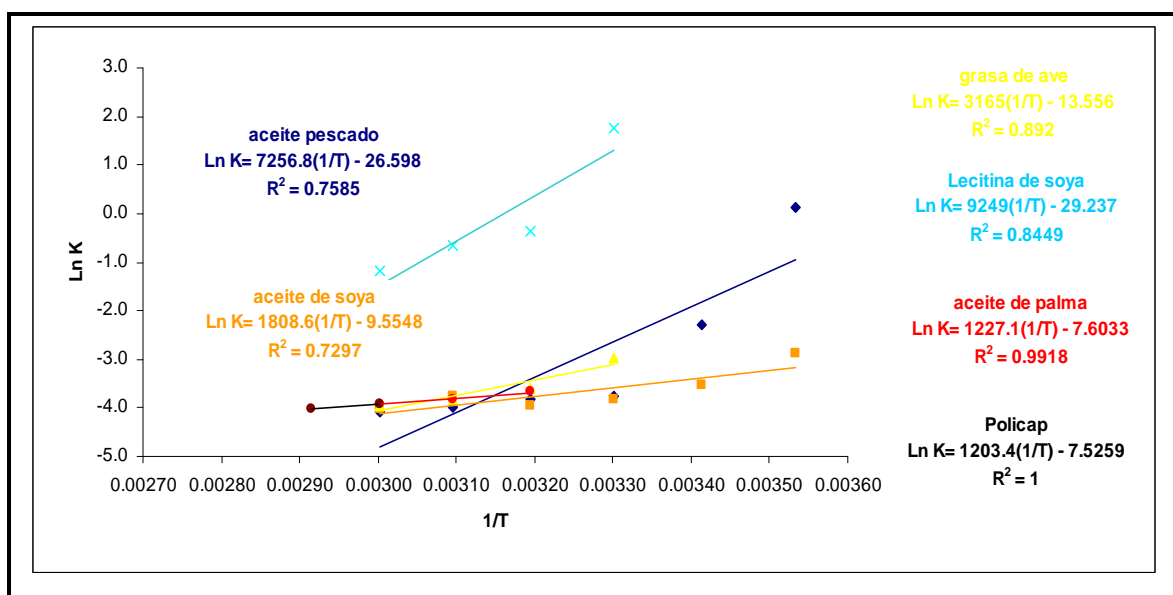


FIGURA 12 Correlación entre el índice de consistencia y la temperatura absoluta para los aceites en estado de pureza técnica

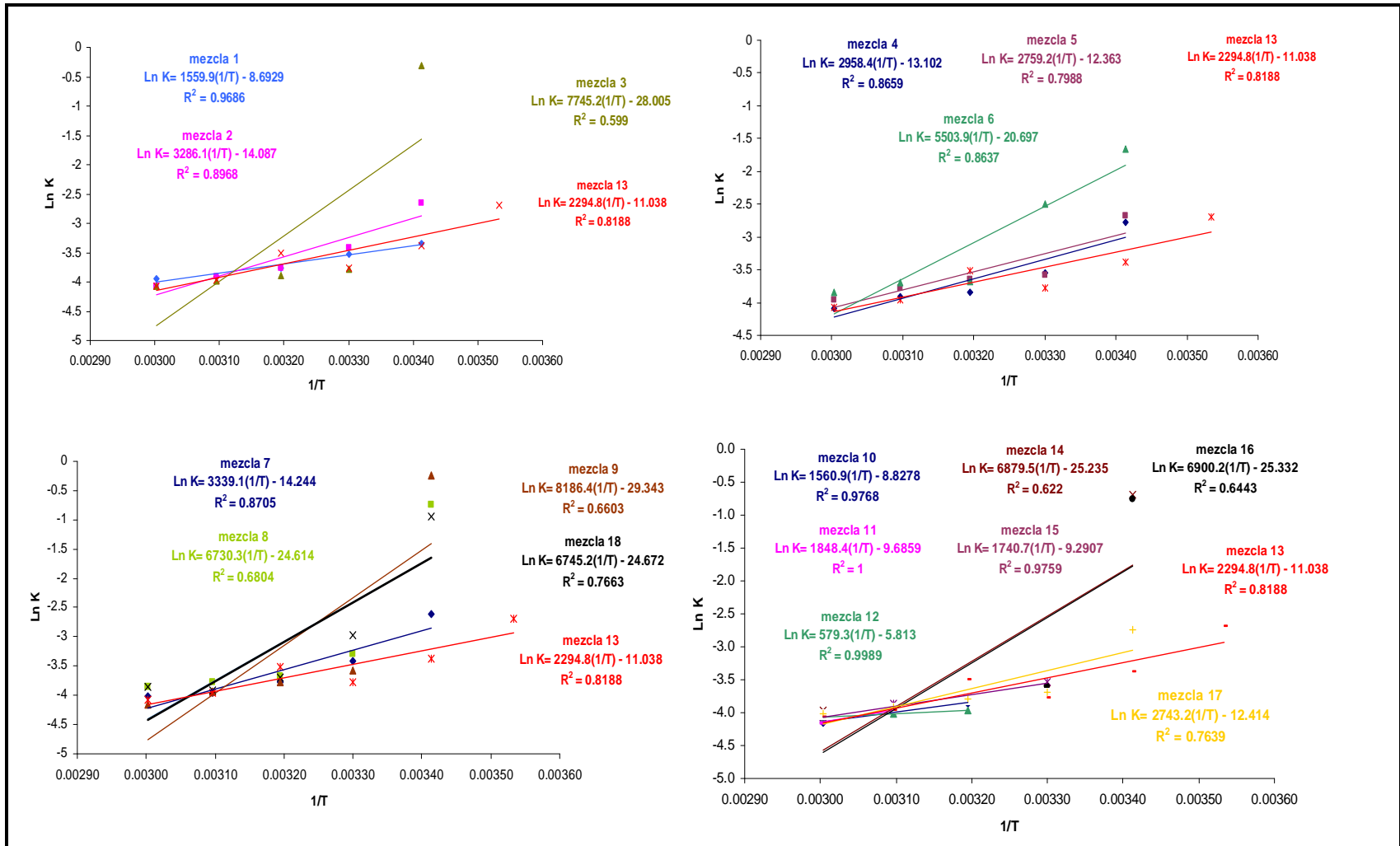


FIGURA 13 Correlación entre el índice de consistencia y la temperatura absoluta para las distintas mezclas de lípidos

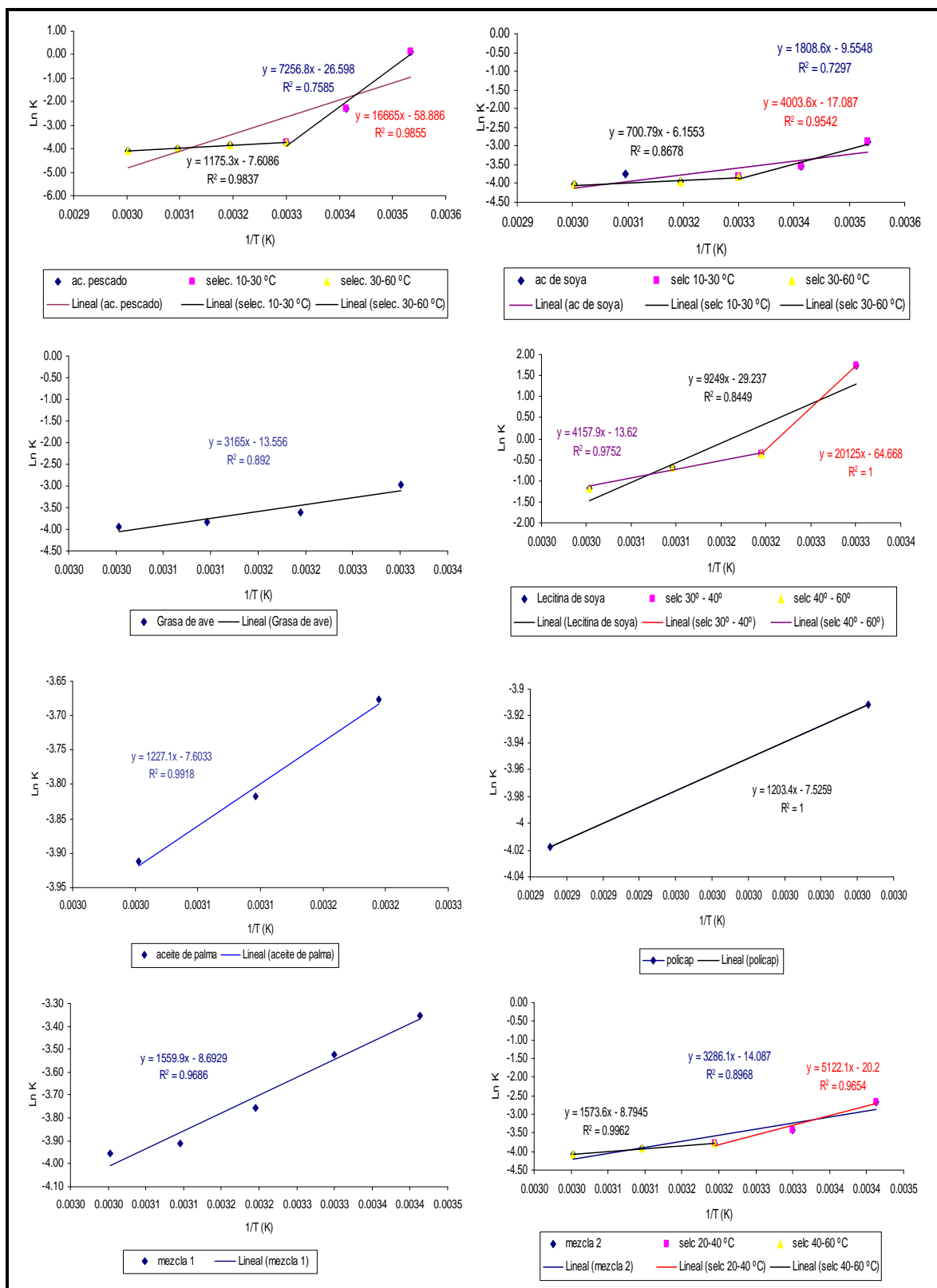


FIGURA 14.A Correlación entre índice de consistencia y temperatura absoluta a nivel global y por rango de temperatura

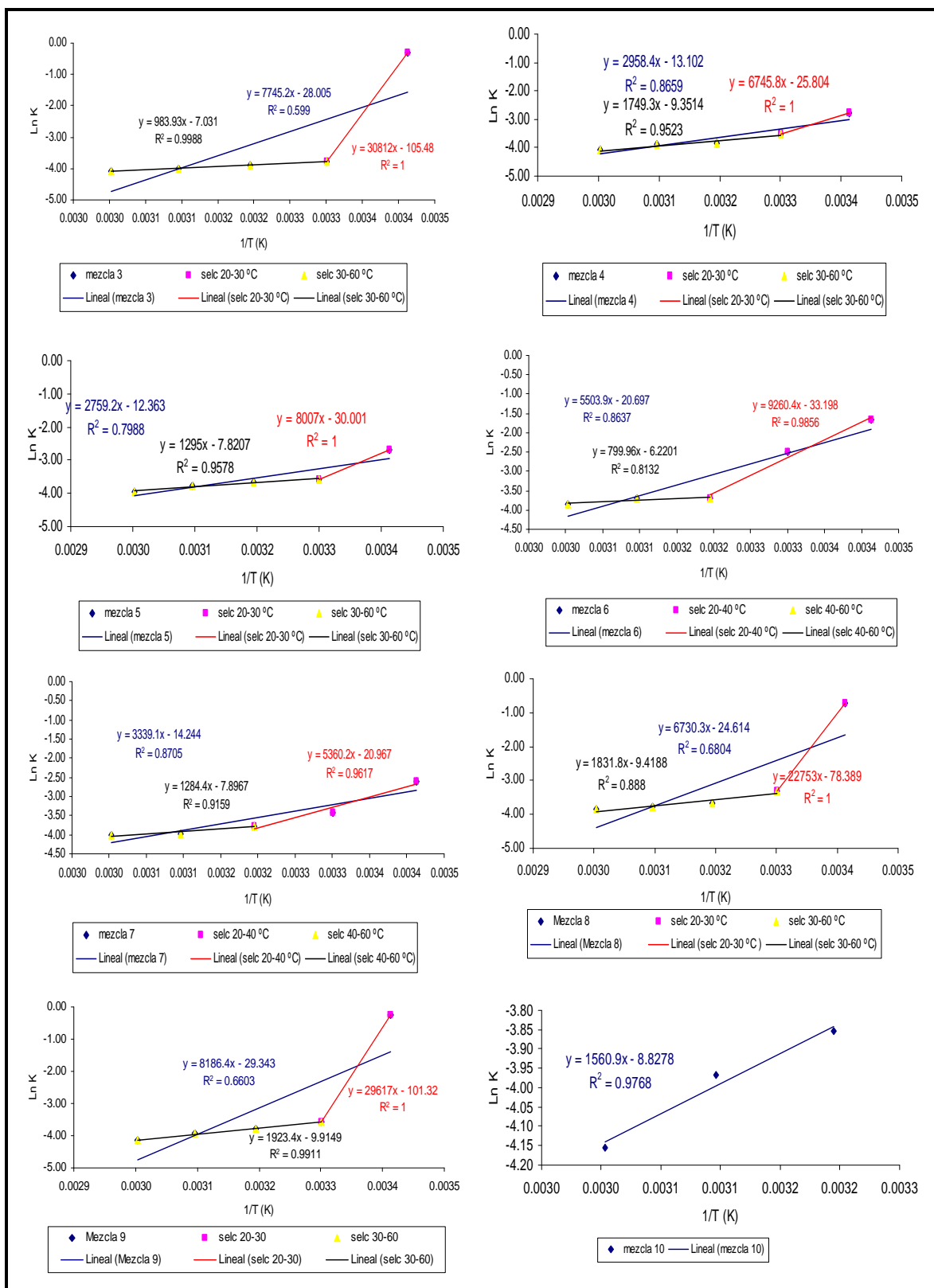


FIGURA 14.B Correlación entre índice de consistencia y temperatura absoluta a nivel global y por rango de temperatura

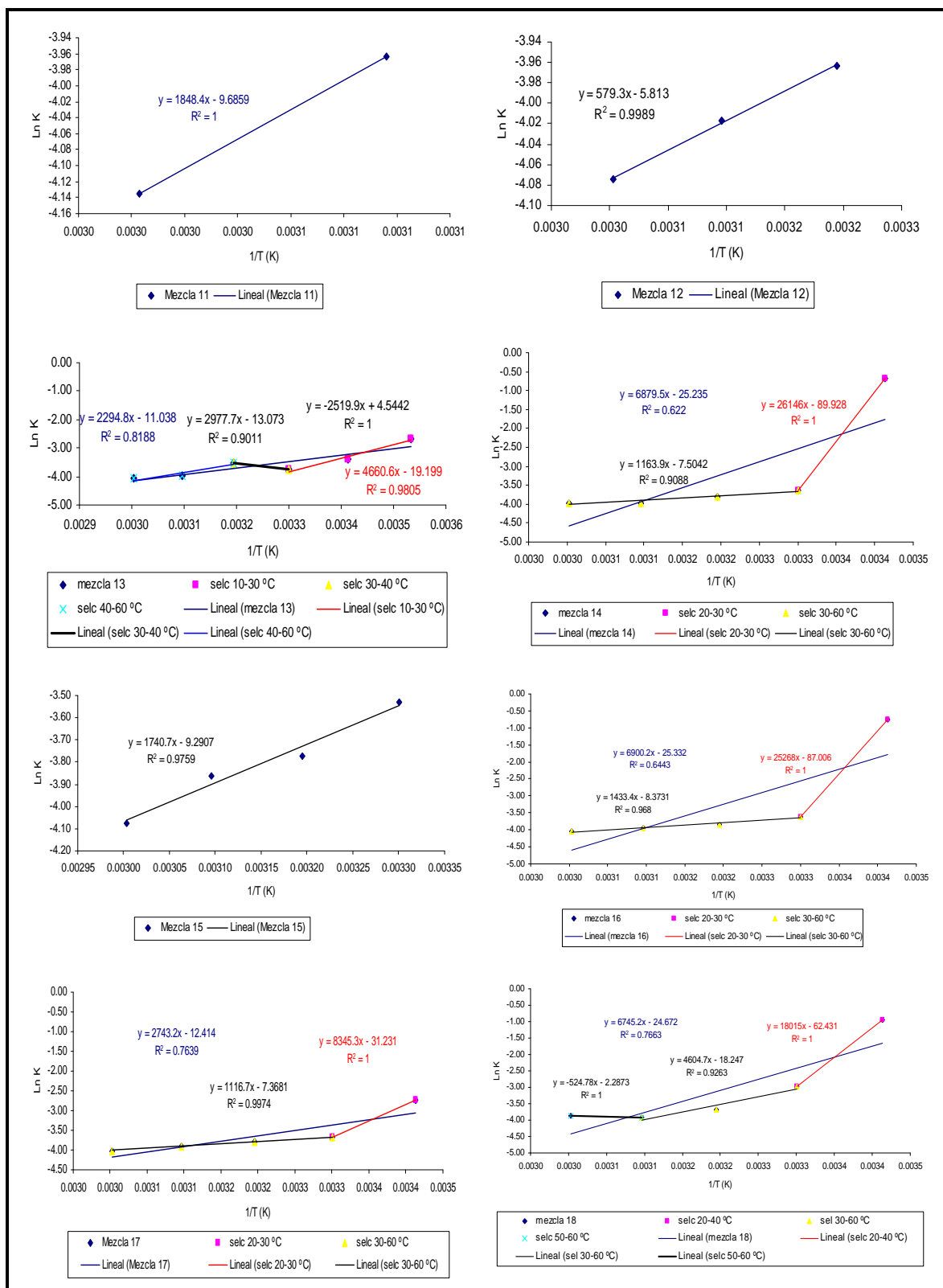


FIGURA 14.C Correlación entre índice de consistencia y temperatura absoluta a nivel global y por rango de temperatura

CUADRO 8 Valores comparativos de E_a , K_T , \bar{n} y R^2

Muestras	K_T Pa s ⁿ	E_a kJ/mol	\bar{n}	R^2	Rango Temp °C	K_T Pa s ⁿ	E_a kJ/mol	R^2
Aceite de Pescado (A)	$2,81 \cdot 10^{-12}$	60,33	1,24	0,76	10 - 30	$2,67 \cdot 10^{-26}$	138,55	0,98
					30 - 60	$4,96 \cdot 10^{-4}$	9,77	0,98
Aceite de Soya (B)	$7,09 \cdot 10^{-5}$	15,04	1,41	0,73	10 - 30	$3,79 \cdot 10^{-8}$	33,29	0,95
					30 - 60	$2,12 \cdot 10^{-3}$	5,83	0,87
Grasa de Ave (C)	$1,30 \cdot 10^{-6}$	26,314	1,38	0,89	30 - 60	---	---	---
Lecitina de Soya (D)	$2,01 \cdot 10^{-13}$	76,89	0,99	0,85	30 - 40	$8,22 \cdot 10^{-29}$	167,32	1,00
					40 - 60	$1,22 \cdot 10^{-6}$	34,57	0,97
Aceite de Palma (E)	$4,99 \cdot 10^{-4}$	10,20	1,40	0,99	40 - 60	---	---	---
Policap (F)	$5,39 \cdot 10^{-4}$	10,00	1,42	1,00	60 - 70	---	---	---
Mezcla 1 (50A-40B-10C)	$1,68 \cdot 10^{-4}$	12,97	1,39	0,97	20 - 60	---	---	---
Mezcla 2 (50A-20B-30C)	$7,62 \cdot 10^{-7}$	27,32	1,37	0,82	20 - 40	$1,69 \cdot 10^{-9}$	42,59	0,96
					40 - 60	$1,52 \cdot 10^{-4}$	13,08	0,99
Mezcla 3 (50A-10B-40C)	$6,88 \cdot 10^{-13}$	64,39	1,28	0,60	20 - 30	$1,55 \cdot 10^{-46}$	256,17	1,00
					30 - 60	$8,84 \cdot 10^{-4}$	8,18	0,99
Mezcla 4 (50A-45B-5D)	$2,04 \cdot 10^{-6}$	24,60	1,40	0,84	20 - 30	$6,22 \cdot 10^{-12}$	56,08	1,00
					30 - 60	$8,68 \cdot 10^{-5}$	14,54	0,95
Mezcla 5 (50A-40B-10D)	$4,27 \cdot 10^{-6}$	22,94	1,38	0,84	20 - 30	$9,35 \cdot 10^{-14}$	66,57	1,00
					30 - 60	$4,01 \cdot 10^{-4}$	10,77	0,96
Mezcla 6 (50A-35B-15D)	$1,03 \cdot 10^{-9}$	45,76	1,27	0,86	20 - 40	$3,82 \cdot 10^{-15}$	76,99	0,98
					40 - 60	$1,99 \cdot 10^{-3}$	6,65	0,81
Mezcla 7 (50A-35B-15E)	$6,51 \cdot 10^{-7}$	27,76	1,37	0,86	20 - 40	$7,84 \cdot 10^{-10}$	44,56	0,96
					40 - 60	$3,72 \cdot 10^{-4}$	10,68	0,91
Mezcla 8 (50A-25B-25E)	$2,04 \cdot 10^{-11}$	55,96	1,21	0,79	20 - 30	$9,04 \cdot 10^{-35}$	189,17	1,00
					30 - 60	$8,12 \cdot 10^{-5}$	15,23	0,89
Mezcla 9 (50A-50E)	$1,81 \cdot 10^{-13}$	68,06	1,31	0,66	20 - 30	$9,94 \cdot 10^{-45}$	246,24	1,00
					30 - 60	$4,94 \cdot 10^{-5}$	15,99	0,99
Mezcla 10 (50A-40B-10F)	$1,47 \cdot 10^{-4}$	12,98	1,42	0,98	40 - 60	---	---	---
Mezcla 11 (50A-30B-20F)	$6,2 \cdot 10^{-5}$	15,37	1,44	1,00	50 - 60	---	---	---
Mezcla 12 (50A-20B-30F)	$3,0 \cdot 10^{-3}$	4,82	1,43	0,99	40 - 60	---	---	---
Mezcla 13 (50A-50B)	$1,61 \cdot 10^{-5}$	19,08	1,39	0,82	10 - 30	$4,59 \cdot 10^{-9}$	38,75	0,98
					30 - 40	$9,41 \cdot 10^1$	-20,95	1,00
					40 - 60	$2,10 \cdot 10^{-6}$	24,76	0,90
Mezcla 14 (97,5A-2,5F)	$1,10 \cdot 10^{-11}$	57,20	1,29	0,63	20 - 30	$8,81 \cdot 10^{-40}$	217,38	1,00
					30 - 60	$5,51 \cdot 10^{-4}$	9,68	0,91
Mezcla 15 (95A-5F)	$7,71 \cdot 10^{-5}$	14,91	1,37	0,99	30 - 60	---	---	---
Mezcla 16 (50A-45B-5F)	$9,96 \cdot 10^{-12}$	57,37	1,30	0,64	20 - 30	$1,64 \cdot 10^{-38}$	210,08	1,00
					30 - 60	$2,31 \cdot 10^{-4}$	11,92	0,97
Mezcla 17 (50A-47,5B-2,5F)	$4,06 \cdot 10^{-6}$	22,81	1,38	0,74	20 - 30	$2,73 \cdot 10^{-14}$	69,38	1,00
					30 - 60	$6,31 \cdot 10^{-4}$	9,28	0,99
Mezcla 18 (50A-15B-35E)	$1,93 \cdot 10^{-11}$	56,08	1,26	0,77	20 - 30	$7,70 \cdot 10^{-28}$	149,78	1,00
					30 - 50	$1,19 \cdot 10^{-8}$	38,28	0,93
					50 - 60	$1,02 \cdot 10^{-1}$	-4,37	1,00

4.3.3 Análisis comparativo entre viscosidad aparente experimental y teórica.

Cumpliendo con el propósito de la investigación, de determinar si existe proporcionalidad en el cambio de la viscosidad de las mezclas en estudio, producto de la variación en la composición de lípidos, se procede a comparar los valores de viscosidad aparente obtenidos de forma experimental, entre 20 °C y 60 °C con los resultados de viscosidad aparente teóricos logrados de modelos de regresión múltiple de tipo lineal, representada en la ecuación 4.1. Para esto se utilizó el software Statgraphics 5.1, el cual genera las ecuaciones en base a los resultados de viscosidad aparente experimentales de los aceites puros y el porcentaje que presentan estos dentro de las mezclas, sujeto a una temperatura constante. Dichas ecuaciones son presentadas en el cuadro 9 al 12.

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (\text{ec. 4.1})$$

Donde:

- η Viscosidad aparente teórica en función a la temperatura
- β Viscosidad experimental componente puro
- x Porcentaje del componente puro en la mezcla

Al ser fluidos no newtonianos, las muestras de lípidos analizadas y la necesidad de definir una valor de viscosidad aparente experimental puntual, para cada temperatura en estudio. Se asumió un valor de viscosidad inicial definido para un esfuerzo de corte igual a uno y una E_a constante para todo el periodo del tratamiento entre 20 °C a 60 °C. De este supuesto se determinan valores de viscosidad experimental para cada muestra en función de la temperatura, por medio de ecuación tipo Arrhenius. Representada en la relación de ecuaciones siguientes, las cuales se compararán con los resultados de viscosidad teórico que asumen proporcionalidad entre el cambio de viscosidad con la variación en la composición de los componentes.

$$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \gamma^{n-1} \longrightarrow \eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

CUADRO 9 Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y grasa de ave.

Temperatura °C	Viscosidad de mezclas en función del % ^V / _V del componente puro (Pa s)
20	$\eta = 0,1603 \cdot x_A + 0,0340 \cdot x_B + 0,0639 \cdot x_C$
30	$\eta = 0,0708 \cdot x_A + 0,0277 \cdot x_B + 0,0447 \cdot x_C$
40	$\eta = 0,0329 \cdot x_A + 0,0229 \cdot x_B + 0,0320 \cdot x_C$
50	$\eta = 0,0161 \cdot x_A + 0,0192 \cdot x_B + 0,0234 \cdot x_C$
60	$\eta = 0,0082 \cdot x_A + 0,0162 \cdot x_B + 0,0174 \cdot x_C$

CUADRO 10 Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y lecitina de soya.

Temperatura °C	Viscosidad de mezclas en función del % ^V / _V del componente puro (Pa s)
20	$\eta = 0,1603 \cdot x_A + 0,0340 \cdot x_B + 10,2900 \cdot x_D$
30	$\eta = 0,0708 \cdot x_A + 0,0277 \cdot x_B + 3,6302 \cdot x_D$
40	$\eta = 0,0329 \cdot x_A + 0,0229 \cdot x_B + 1,3700 \cdot x_D$
50	$\eta = 0,0161 \cdot x_A + 0,0192 \cdot x_B + 0,5480 \cdot x_D$
60	$\eta = 0,0082 \cdot x_A + 0,0162 \cdot x_B + 0,2320 \cdot x_D$

CUADRO 11 Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y aceite de palma.

Temperatura °C	Viscosidad de mezclas en función del % ^V / _V del componente puro (Pa s)
20	$\eta = 0,1603 \cdot x_A + 0,0340 \cdot x_B + 0,0329 \cdot x_E$
30	$\eta = 0,0708 \cdot x_A + 0,0277 \cdot x_B + 0,0287 \cdot x_E$
40	$\eta = 0,0329 \cdot x_A + 0,0229 \cdot x_B + 0,0252 \cdot x_E$
50	$\eta = 0,0161 \cdot x_A + 0,0192 \cdot x_B + 0,0223 \cdot x_E$
60	$\eta = 0,0082 \cdot x_A + 0,0162 \cdot x_B + 0,0199 \cdot x_E$

CUADRO 12 Ecuaciones lineales teóricas obtenidas a partir de las viscosidades de los componentes individuales para determinar viscosidad en mezclas de aceite de pescado, aceites de soya y policap.

Temperatura °C	Viscosidad de mezclas en función del % ^V / _V del componente puro (Pa s)
20	ND
30	ND
40	ND
50	ND
60	$\eta = 0,0082 \cdot x_A + 0,0162 \cdot x_B + 0,0186 \cdot x_F$

* ND (no determinado)

Con este procedimiento se confirma la disminución de la viscosidad experimental de los lípidos producto del aumento de la temperatura. Se informa que la muestra lecitina

de soya (D) presenta los valores de viscosidad más elevados de todos los lípidos evaluados entre 20 °C y 60 °C, apreciable en la FIGURA 16, gráfico C.

Por medio del análisis estadístico, presente en el ANEXO 3, se determinó que existen diferencias significativas en los resultados de viscosidad experimental entre las muestras analizadas, al presentar un $p < 0.05$ ($p = 0,0003$). La viscosidad de la lecitina de soya (D) es significativamente diferente por sobre las demás muestras en estudio. En cambio no se aprecian diferencias significativas en los resultados de variación de viscosidad experimental entre las temperaturas de ensayo ($p = 0,2446$). Pero si son diferentes los resultados de viscosidad experimental obtenidos a 20 °C con los existentes a 60 °C.

Con el análisis de varianza, se confirma además la factibilidad de emplear en el proceso de aceitado para la elaboración de alimentos para salmónidos, hasta un 15% de lecitina de soya (D), 40% de grasa de ave (C), 50% de aceite de palma (E) y 30% de Policap (F) en las mezclas diseñadas, al no apreciarse diferencias con respecto a la viscosidad del aceite pescado (A).

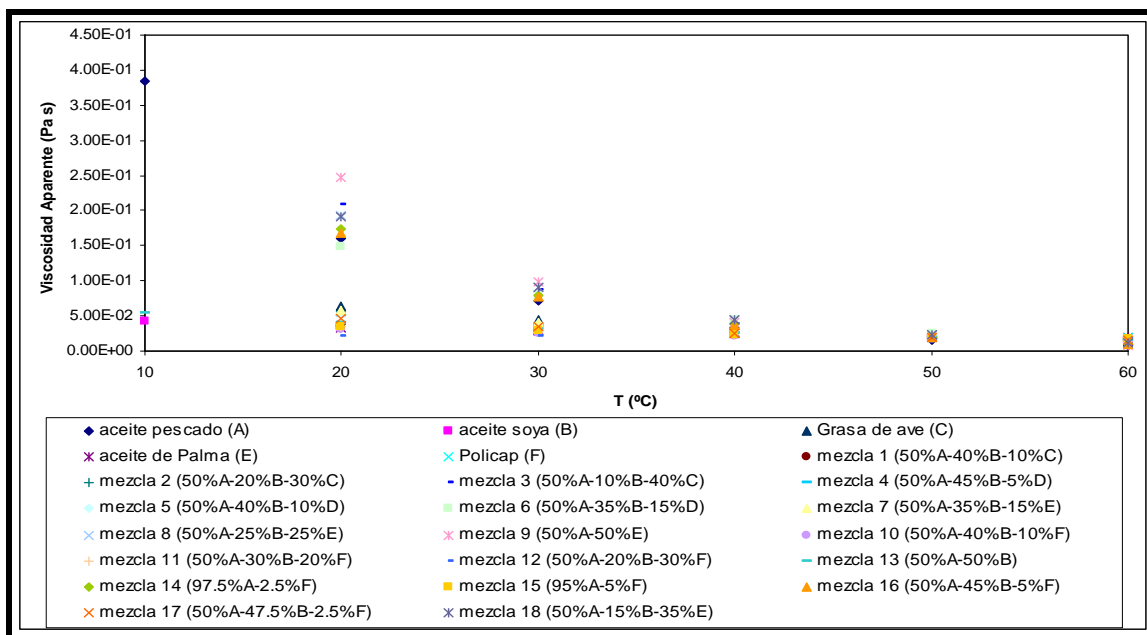


FIGURA 15 Valores de viscosidad aparente (Pa s) experimentales frente a la temperatura (°C)

La FIGURA 16, conformada por las gráficas A, B, C, D compara los valores experimentales de viscosidad aparente entre mezclas diseñadas con iguales componentes pero en distintas proporciones. Apreciándose mezclas como 3, 8, 9, 14, 16 y 18 que presentan valores de viscosidad superiores a la de los lípidos que las conforman, exceptuándose las mezclas diseñadas a base de lecitina de soya (D), lo cual se observa en la gráfica C. Este tipo de comportamiento sucede hasta una temperatura cercana a 40 °C, posterior a esta temperatura la viscosidad de las mezclas disminuye más que la de los lípidos que lo constituye. Este resultado afirma que una mezcla de lípidos posee un comportamiento reológico propio.

Observando las tendencias, se aprecian comportamientos similares a la del aceite de pescado (A) en las mezclas 3, 6, 9, 8, 14, 16 y 18. Esto hace suponer que los demás componentes que conforman las mezclas no tienen incidencia sobre la viscosidad de las mezclas. Dicho comportamiento no era lo esperado, ya que estas mezclas presentan los porcentajes más elevados tanto de grasa de ave (C), lecitina de soya (D) y aceite de palma (E), por lo cual se esperaría un comportamiento más proporcional hacia los porcentajes que componen las mezclas. En este tipo de conducta tendría incidencia el hecho, que entre 20 °C y 40 °C aún no se ha producido la fusión total de los ácidos grasos que componen a los lípidos, por lo cual la viscosidad de las mezclas tenderá a la del aceite de pescado y producto de una concentración insuficiente de aceite de soya (B) sobre la mezcla, ésta no demostraría una influencia notoria sobre la viscosidad final.

Aquellas mezclas que no se comportan de modo similar a la del aceite de pescado, se observa que presentan una mayor proporción de aceite de soya (B), éstas muestran una tendencia más lineal respecto a las otras y de menor viscosidad hasta 40 °C, posterior a esto su viscosidad supera a las mezclas con comportamiento similar a la del aceite de pescado (A). Esta influencia por parte del aceite de soya se aprecia en forma clara al comparar las mezclas 14 y 17 presentes en el gráfico D de la FIGURA 16.

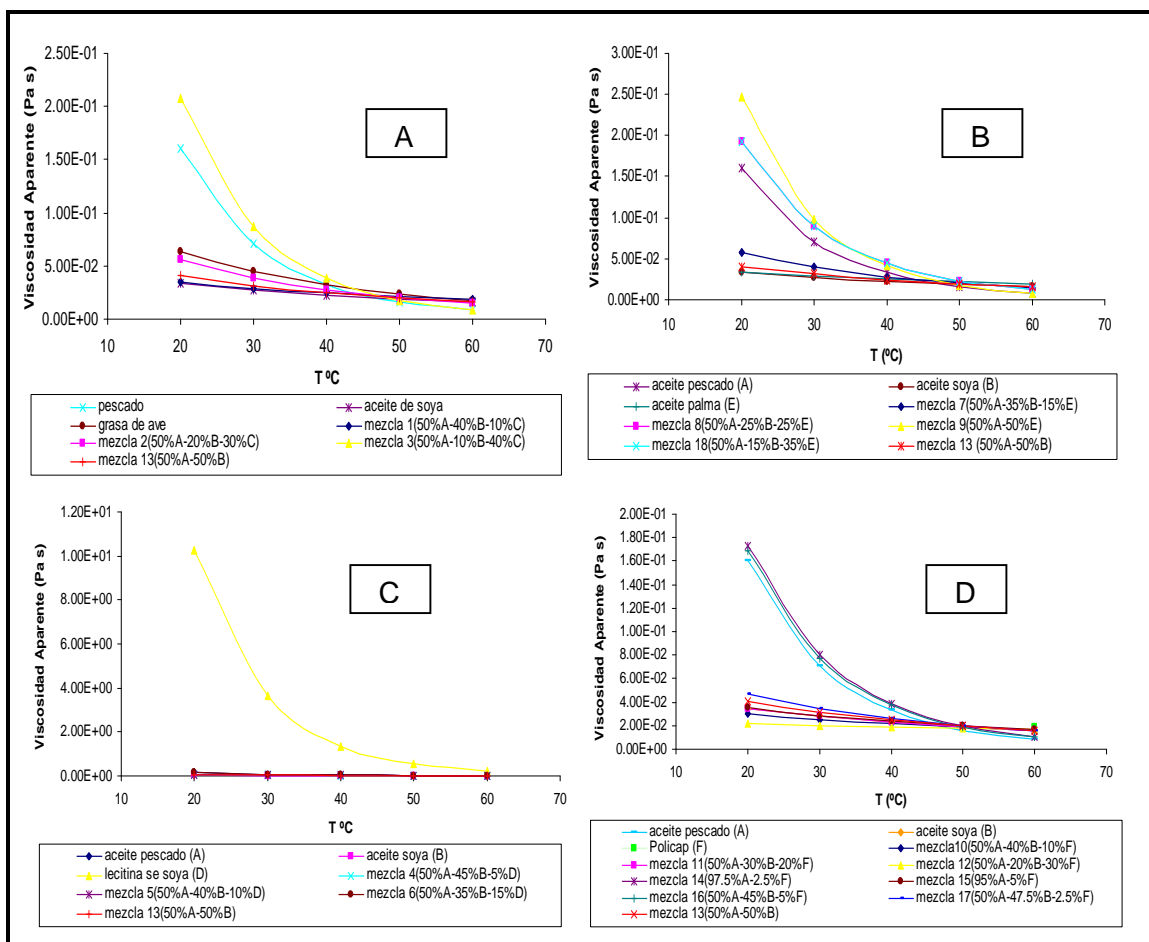


FIGURA 16 Comparación de la viscosidad aparente experimental entre mezclas frente a la temperatura

Las FIGURA 17, A y B, muestra las gráficas comparativas entre los resultados de viscosidad obtenidos de forma experimental y los logrados de modo teórico. Cada fila presenta las mezclas diseñadas con los mismos componentes, a su vez las columnas, reflejan la variación de la viscosidad producto del aumento de la temperatura. De esta forma se persigue comparar los valores experimentales de viscosidad con los teóricos y visualizar las diferencias de viscosidad producidas por la variación en la composición de las mezclas frente a la temperatura.

De este procedimiento, se aprecian diferencias entre las viscosidades obtenidas de forma experimental y las calculadas de manera teórica, comprobándose una

proporcionalidad no lineal en el cambio de viscosidad producto de la variación en la composición de las mezclas. Si se observa una tendencia de aumento de viscosidad con el incremento de la grasa de ave, lecitina de soya, aceite de palma o policap, eso si, sujeta a la temperatura de ensayo, tipo de lípido y porcentaje de este en la mezcla.

Utilizando el error cuadrático medio RMSE, se determino que existe una dispersión entre los resultados de viscosidad experimental con los teóricos, para las mezclas en estudio, de RMSE 0,185, presente en el ANEXO 5.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X_{ops})^2}$$

N = número de valores analizados

X_i = valor pronosticado para la celda

X_{ops} = valor observado para la celda

Esto demuestra la posibilidad de generar ecuaciones que estimen la viscosidad en mezclas de lípidos, teniendo en claro que dichas ecuaciones tendrán un error apreciable, las cuales pueden llegar a un error relativo porcentual superior al 2000% como lo presente en la mezcla 5 CUADRO 13, al considerar solamente como factores en la ecuación el efecto de la temperatura y el porcentaje composicional de cada lípido en la variación de la viscosidad de la mezcla. Por ello, es necesario incorporar dentro de la ecuación factores de corrección, siendo uno de estos posiblemente el porcentaje de derretimiento de los ácidos grasos presentes, de acuerdo a la temperatura de ensayo.

De la observación de las gráficas de las FIGURAS 17.A y 17.B, se aprecia que las mezclas 1, 2, 4, 5, 7, 10, 11, 12 y 15 presentan valores de viscosidad similares a la mezcla 13. Esto hace suponer que el porcentaje del componente variable, ya sea grasa

de ave, lecitina de soya, aceite de palma o Policap no produce un efecto notorio en la viscosidad de la mezcla, dependiendo de la temperatura de evaluación. Interpretando con esto, que la interacción significativa tuvo lugar entre las mezclas aceite pescado y aceite de soya.

Respecto a otras mezclas que presenten un comportamiento similar, se encuentra la mezcla 8 con la 18, en este caso diseñadas con aceite de pescado, aceite de soya y el 25% o 35% de aceite de palma. Lo mismo sucede con la mezcla ternaria 16 (50A:45B:5F) y la mezcla binaria 14 (97,5A:2,5F).

CUADRO 13 Comparación resultados de viscosidad aparente (Pa s) experimental y teórico

T°	Aceite de Pescado			Aceite de Soya			Grasa de Ave			Lecitina de Soya			Aceite de Palma			Policap		
	experimental			experimental			experimental			experimental			experimental			experimental		
20	1,60E-01			3,40E-02			6,39E-02			1,03E+01			3,29E-02			ND		
30	7,08E-02			2,77E-02			4,47E-02			3,63E+00			2,87E-02			ND		
40	3,29E-02			2,29E-02			3,20E-02			1,37E+00			2,52E-02			ND		
50	1,61E-02			1,92E-02			2,34E-02			5,48E-01			2,23E-02			ND		
60	8,18E-03			1,62E-02			1,74E-02			2,17E-01			1,99E-02			1,85E-02		
	Mezcla 1			Mezcla 2			Mezcla 3			Mezcla 4			Mezcla 5			Mezcla 6		
	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error
20	1,00E-01	3,45E-02	190,52	1,06E-01	5,66E-02	87,52	1,09E-01	2,08E-01	47,51	6,10E-01	4,95E-02	1131,96	1,12E+00	5,25E-02	2038,17	1,64E+00	1,48E-01	1003,38
30	5,10E-02	2,89E-02	76,23	5,44E-02	3,91E-02	39,08	5,61E-02	8,69E-02	35,48	2,29E-01	3,55E-02	546,56	4,10E-01	3,85E-02	964,21	5,90E-01	7,97E-02	639,47
40	2,88E-02	2,45E-02	17,55	3,07E-02	2,76E-02	10,93	3,16E-02	3,84E-02	17,77	9,52E-02	2,60E-02	266,68	1,63E-01	2,88E-02	465,01	2,30E-01	4,46E-02	414,98
50	1,80E-02	2,10E-02	14,19	1,89E-02	1,99E-02	5,40	1,93E-02	1,78E-02	8,24	4,41E-02	1,94E-02	127,41	7,05E-02	2,19E-02	222,15	9,70E-02	2,59E-02	274,60
60	1,23E-02	1,82E-02	32,28	1,26E-02	1,47E-02	14,59	1,27E-02	8,68E-03	46,11	2,30E-02	1,47E-02	56,13	3,38E-02	1,69E-02	99,38	4,46E-02	1,55E-02	187,14
	Mezcla 7			Mezcla 8			Mezcla 9			Mezcla 10			Mezcla 11			Mezcla 12		
	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error
20	9,70E-02	5,79E-02	67,44	8,02E-02	1,93E-01	58,43	9,66E-02	2,46E-01	60,80	ND	3,03E-02	--	ND	3,40E-02	--	ND	2,17E-02	--
30	4,94E-02	3,98E-02	24,23	3,54E-02	9,04E-02	60,80	4,97E-02	9,80E-02	49,26	ND	2,54E-02	--	ND	2,76E-02	--	ND	2,03E-02	--
40	2,83E-02	2,78E-02	1,08	1,65E-02	4,45E-02	62,89	2,91E-02	4,13E-02	29,69	ND	2,15E-02	--	ND	2,28E-02	--	ND	1,91E-02	--
50	1,81E-02	2,01E-02	10,01	8,06E-03	2,28E-02	64,73	1,92E-02	1,84E-02	4,34	ND	1,84E-02	--	ND	1,89E-02	--	ND	1,80E-02	--
60	1,27E-02	1,47E-02	13,49	4,11E-03	1,22E-02	66,36	1,41E-02	8,59E-03	63,49	1,24E-02	1,59E-02	22,15	1,27E-02	1,59E-02	20,67	1,29E-02	1,71E-02	24,52
	Mezcla 13			Mezcla 14			Mezcla 15			Mezcla 16			Mezcla 17			Mezcla 18		
	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error	T	E	error
20	9,72E-02	4,06E-02	139,45	ND	1,73E-01	--	ND	3,50E-02	--	ND	1,68E-01	--	ND	4,73E-02	--	9,68E-02	1,92E-01	49,61
30	4,93E-02	3,13E-02	57,22	ND	7,98E-02	--	ND	2,86E-02	--	ND	7,73E-02	--	ND	3,47E-02	--	4,96E-02	8,99E-02	44,80
40	2,79E-02	2,46E-02	13,53	ND	3,86E-02	--	ND	2,37E-02	--	ND	3,74E-02	--	ND	2,60E-02	--	2,87E-02	4,41E-02	34,89
50	1,76E-02	1,96E-02	10,15	ND	1,96E-02	--	ND	1,98E-02	--	ND	1,89E-02	--	ND	1,98E-02	--	1,87E-02	2,26E-02	17,31
60	1,22E-02	1,58E-02	23,03	8,44E-03	1,03E-02	23,81	8,70E-03	1,68E-02	20,22	1,23E-02	9,94E-03	18,17	1,22E-02	1,53E-02	48,21	1,35E-02	1,21E-02	11,58

T: Viscosidad Teórica; E: Viscosidad Experimental; error: $((E - T)/E) \cdot 100 =$ error relativo porcentual

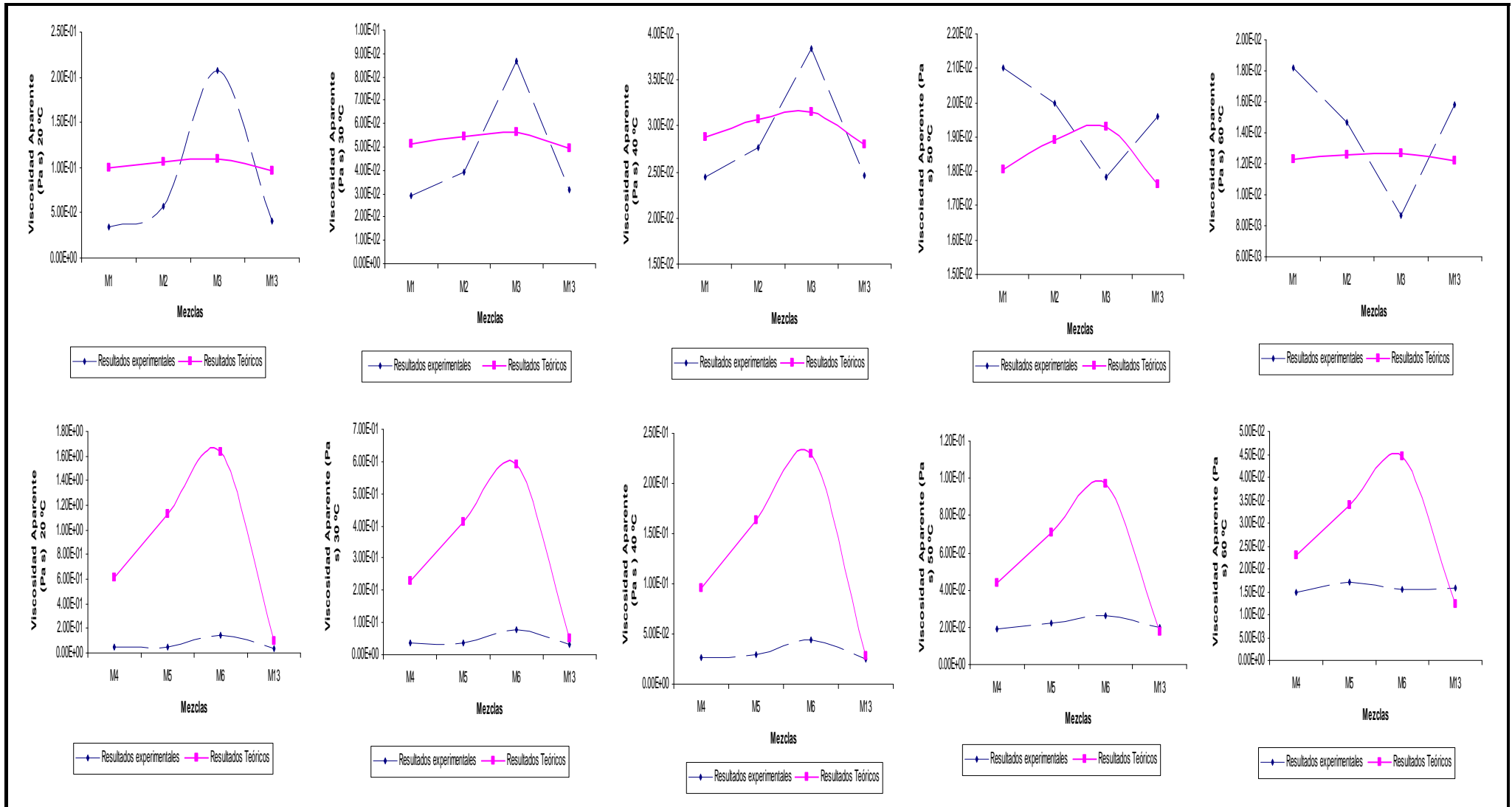


FIGURA 17.A Comparación resultados de viscosidad aparente experimental (Pa s) y viscosidad teórica (Pa s) que asume proporcionalidad.

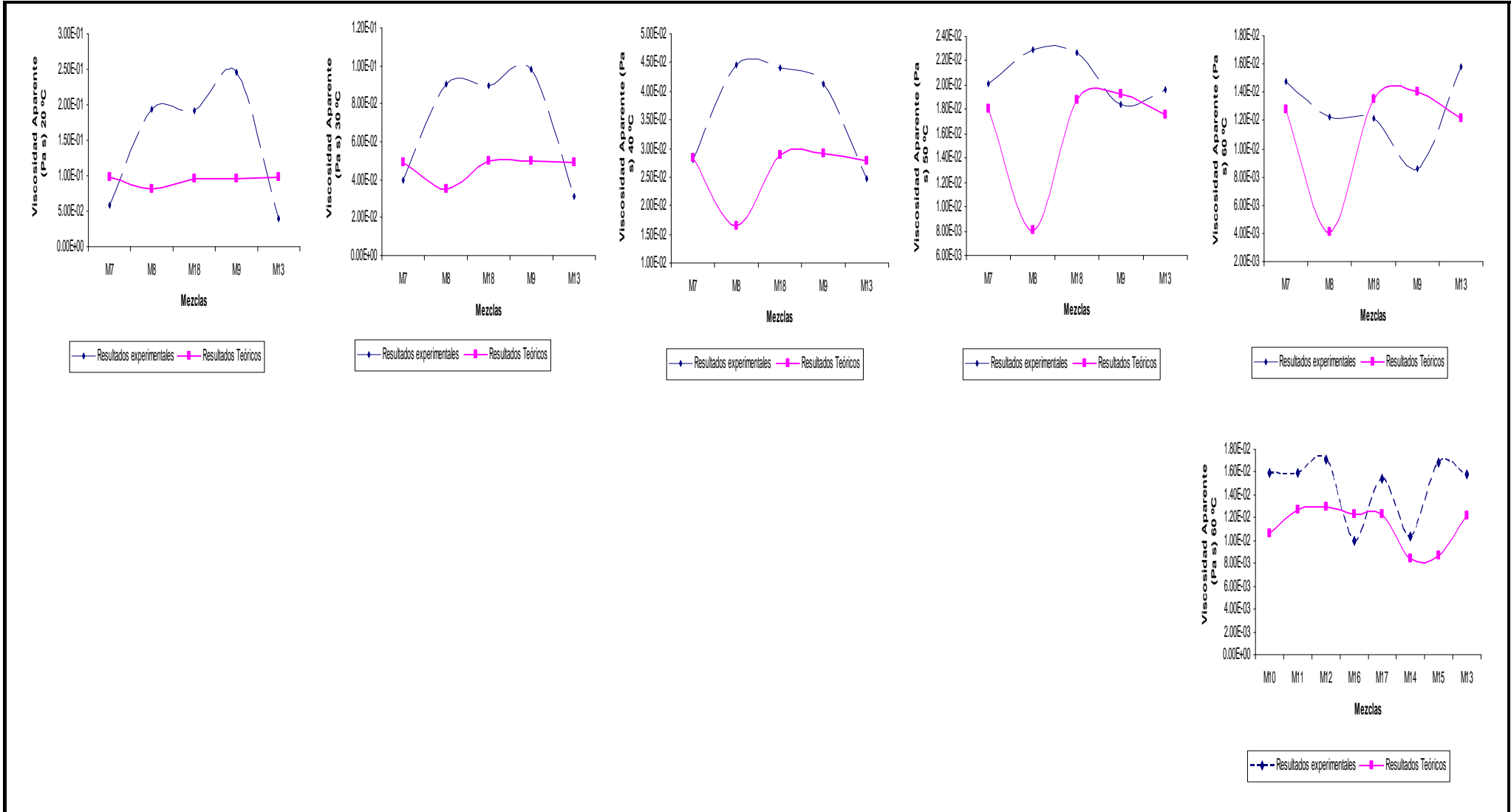


FIGURA 17.B Comparación resultados de viscosidad aparente experimental (Pa s) y viscosidad teórica (Pa s) que asume proporcionalidad.

5. CONCLUSIÓN

Se demostró la posibilidad de modelar el comportamiento reológico de las diferentes muestras, teniendo en claro que dichos modelos son específicos para cada caso y temperatura. Los resultados de viscosidad obtenidos de estos modelos difieren en un RMSE de 0,185 con respecto a los resultados de viscosidad teóricos, lo cual confirma que la variación de la viscosidad en mezclas de lípidos no es directamente proporcional a la variación de los componentes en la mezcla.

De la comparación de los perfiles térmicos obtenidos por el DSC 823e, se comprueba la influencia del grado de saturación de los lípidos sobre los resultados en los procesos de cristalización y fusión. Aceites conformados por un alto porcentaje de ácidos grasos saturados requieren una mayor temperatura para lograr la fluidez en comparación de aceites que presenten un alto porcentaje de ácidos grasos insaturados o poliinsaturados.

Las muestras analizadas, presentan en general un comportamiento reológico dilatante. A su vez el aceite de pescado, la lecitina de soya, las mezclas binarias 9 (50A:50E), 14 (97,5A:2,5F) y las mezclas ternarias 3 (50A:10B:40C), 8 (50A:25B:25E), 16 (50A:45B:5F) y 18 (50A:15B:35E) muestran entre 10 °C y 30 °C un comportamiento pseudoplástico, cambiando posteriormente al estado dilatante.

Se aprecia un aumento en los valores de la energía de activación producto del aumento en la concentración de ácidos grasos saturados. Observándose además que entre 20 °C – 30 °C o 20 °C – 40 °C existen los resultados de energía de activación más altos, por sobre los rangos siguientes, lo cual produce variaciones de viscosidad más rápida en dichas etapas.

Con la comparación de los resultados de viscosidad experimental, se observan tendencias similares entre mezclas diseñadas con diferentes concentraciones y tipo de lípidos. Ejemplo de esto se aprecia en las mezclas 3, 6, 9, 8, 14, 16 y 18 las cuales muestran una tendencia similar al comportamiento del aceite de pescado entre 20 °C a 60 °C, siendo que están diseñadas con los mayores porcentajes de grasa de ave, lecitina de soya y aceite de palma. A su vez las mezclas 1, 2, 4, 5, 7, 10, 11, 12, y 15 presentan resultados de viscosidad semejantes a la mezcla 13, muestra binaria diseñada a base de aceite de pescado y aceite de soya. Esto hace suponer niveles de concentración que no entregan un efecto notorio en la viscosidad e interacciones de mayor relevancia sobre la viscosidad de la mezcla de lípidos, dependiendo de la temperatura de ensayo.

Teniendo en conocimiento los resultados de viscosidad aparente experimental obtenidos para las diferentes mezclas diseñadas, a base de aceite de pescado, aceite de soya, grasa de ave, lecitina de soya, aceite de palma y Policap S.A. Se deja la posibilidad de generar modelos de comportamiento específico para las mezclas en evaluación, bajo el rango de temperatura en ensayo (20 °C - 60 °C) y concentraciones de los componentes, por medio de una programación computacional, utilizando un software comercial apropiado.

6. RESUMEN

En el presente trabajo se ha determinado la viscosidad de algunos lípidos en estado de pureza técnica y de algunas de sus mezclas, con el fin de conocer si la variación de la viscosidad en mezclas de lípidos estará directamente relacionada con la variación en la composición de dichas mezclas. Se caracterizó el comportamiento de fusión dada por la composición de los lípidos, por medio de un programa de calentamiento en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC-823e Mettler Toledo) y se utilizó un viscosímetro rotatorio, Visco Star R de Fungilab, para determinar la viscosidad en función de la velocidad de rotación en un rango de temperatura entre 10 °C y 60 °C, lo que permite conocer el comportamiento reológico de las muestras, obteniendo así los índices de comportamiento y de consistencia, a través del método de conversión de Mitschka. Se demostró que todas las muestras tienen un comportamiento no-newtoniano independiente del tiempo, algunas pseudoplásticas, otras dilatantes. El efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico fue cuantificado usando una ecuación de tipo Arrhenius. La viscosidad experimental de las muestras difiere con un RMSE de un valor promedio de 0,185 de la viscosidad teórica calculada por medio de modelos lineales, específicos para cada mezcla y, generados en base a los resultados experimentales de los lípidos puros y la proporción de estos en las mezclas. Por lo tanto, cada mezcla presentará un comportamiento propio y definido, con ecuaciones predictivas específicas para cada diseño y temperatura.

PALABRAS CLAVE: Lípidos, viscosidad, no newtoniano, fusión, DSC.

SUMMARY

In this work, viscosity of several technically pure lipids and their mixtures were determined, in order to find out if viscosity of the mixtures is related to composition. Fusion behaviour of the lipids mixtures was characterised using a Differential Scanning Calorimeter (DSC823e Mettler Toledo), while a rotative viscometer, Visco Star Fungilab, was used to measure viscosity as a function of speed of rotation within a temperature range between 10 and 60 °C. Rheological behaviour was thus quantified, and fluid index as well as consistency index was obtained, after transformation of the data by a conversion method described by Mitschka. It was found that all the samples showed a non-newtonian behaviour, that was time independent. Some samples had a pseudoplastic behaviour, while others showed to be dilatant fluids. Effect of temperature on viscous behaviour was described using the Arrhenius equation. Experimental viscosity differed from theoretical viscosity by a mean RMSE of 0.185. Theoretical viscosity was calculated using a linear model, that was specific for each mixture and was derived from experimental results of viscosity of the individual lipids and their proportion in the mixtures. It has been found that every mixture had a specific behaviour, needing specific equation to calculate viscosity for every design of mixture and temperature.

Key words: Lipids, viscosity, non-newtonian, fusion, DSC

7. BIBLIOGRAFÍA

ANON, 2000. Desafíos de la industria: estrategia para el desarrollo. *Aquanoticias* 56: 39-45.

BARBOSA-CANOVAS, 1993. Propiedades reológicas para alimentos fluidos. Revisión. *Alimentaria*. 241, 39-89.

BELL, M.V, HENDERSON, R.J. y SARCENT J.R. 1986. The role of polyunsaturated fatty acids in fish. *Comp. Biochem. Physiol.*, 83B: 711-719.

BELL, J.; HENDERSON, R.; TOCHER, D. *et al.* 2002. Substituting Fish Oil with Crude Palm Oil in the Diet of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Affects Muscle Fatty Acid Composition and Hepatic Fatty Acid Metabolism. *The Journal of Nutrition*. 132: 222-230.

BELL, J.; TOCHER, D.; HENDERSON, R. *et al.* 2003. Altered Fatty Acid Compositions in Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Fed Diets Containing Linseed and Rapeseed Oils Can Be Partially Restored by a Subsequent Fish Oil Finishing Diet. *The Journal of Nutrition*. 133: 2793-2801.

BONDI, A. 1956. Theories of viscosity. En "Rheology, I". Ed. Eirich, F. R. Academic Press. New York. U.S.A.

BOURNE, C. 1992. Calibration of rheological techniques used for foods. *Journal food Eng.* 16:151- 163.

BOYACI, I. 2002. Viscosity estimation of vegetable oils based on their fatty acid composition. *Journal of food lipids* 9: 175-183.

BOYACI, I.; KARABULUT, I y TURAN, S. 2003. Slip melting point estimation of fat blends before and after interesterification based on their fatty acid compositions. *Journal of food lipids* 10: 193-202.

CABALLERO, M; OBACH, A; ROSENLUND, G. *et al.* 2002. Impact of different dietary lipid sources on growth, lipid digestibility, tissue fatty acid composition and histology of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Aquaculture* 214, 253-271.

CAÑAS, R. 1998. Alimentación y nutrición animal. In: Nutrición y alimentación de peces. Colección en agricultura. Facultad de Agronomía, Pontificia Universidad Católica de Chile. Pp. 449-461.

CÁRCAMO, L. 2005. Comportamiento Reológico de la Pasta de Murta (*Ugni molinae turcz*) en Estado Fresco y Congelado. Memoria de Título Lic. Cs. Alim. Valdivia. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias. 97 p

CHILE, Asociación de la industria del salmón de Chile A.G. (SalmonChile). 2007. "Industria del salmón en Chile: Un ejemplo de innovación". (One line). SalmonChile A.G.

<http://www.salmonchile.cl/frontend/seccion.asp?contid=&secid=33&subsecid=117&pag=1> (15 ago. 2007).

CHO, C y KAUSHIK, S. 1990. Nutricional energetics in fish: Energy and Protein Utilization in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *World Review of Nutrition and Dietetics* 61:132-172.

CONCHILLO, A.; VALENCIA, I. *et al.* 2006. Componentes funcionales en aceite de pescado y de alga. Departamento de bromatología, tecnología de Alimentos y Toxicología. Facultad de Farmacia. Universidad de Navarra. España. *Nutrición Hospitalaria* 21(3): 369-373.

COVARRUBIAS, M. 2002. Informe de Residencia Ácidos Grasos Omega 3 y Omega 6. Memória de Título Ing. Agrônomo. Santiago. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía. 60 p

CRAIG, R. 2004. Lecithin Applications. Aqua Feeds: Formulation & Beyond. 1(2): 26-27.

DE MAN, J.1999. Principles of Foods Chemistry 3^o edition. An aspen publication. Gaithersburg. Maryland. 595 p.

FAO. 1993. Control de Calidad de Insumos y Dietas Acuicolas. (One line). Departamento de Pesca.

<<http://www.fao.org/docrep/field/003/AB482S/AB482S00.HTM>> (4 abr. 2007).

FAO. 1971. Guía de Calidad de la Harina y Aceite de Pescado. Departamento de Pesca.

FEDNA. 2003. Tablas FEDNA de composición y Valor Nutricional de Alimentos para la formulación de piensos compuestos. (One line). Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal.

<http://www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa_pollo.htm> (10 abr. 2007).

FELLOWS, P. 2000. Food processing technology. Woodhead publishing limited 2^o edition. Cambridge. England. 575 p.

FENNEMA, O. 2002. Química de los Alimentos. Editorial Acribia, S.A, Zaragoza, España. 1095 p.

FIGUEIREDO-SILVA, A; ROCHA, E.; DIAS, J. et. al. 2005. Partial replacement of fish oil by soybean oil on lipid distribution and liver histology in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) juveniles. Aquaculture Nutrition. 11: 147-155.

FREDERICK, F. 2000. In Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology. 2nd edition (cd-room) 2723 p.

GRIMALDI, R. 2001. Interactions in interesterified palm and kernel oils mixture. II – Microscopy and Differential Scanning Calorimetry. *Grasas y Aceites*. 52(6): 363-368.

GUILLAUME, J. 2004. Nutrición y alimentación de peces y crustáceos. Mundi-prensa. Madrid. 475 pp.

HIGGS, J. y NORRINGTON, J. 1971. Rheological properties of selected foodstuffs. *Process Biochem*. 615: 52- 54.

HIGGS, J. y DONG, F. 2000. Encyclopedia of Aquaculture. New York, USA.

HIGGS, D; BALFRY, S; OAKES, J *et. al.* 2006. Efficacy of an equal blend of canola oil and poultry fat as an alternate dietary lipid source for Atlantic salmon (*Salmon salar* L.) in sea water. I: effects on growth performance, and whole body and fillet proximate and lipid composition. *Aquaculture Research* 37: 180-191.

IBARZ, A. y BARBOSA-CANOVÁS, G.V. 1999. Operaciones Unitarias en la Industria de Alimentos. Technomic Publishing Company, Inc. Pennsylvania. USA. pp. 85 – 204.

JIMÉNEZ, M. 2003. Resultados de preliminares en la caracterización de mezclas de aceites de oliva por calorimetría diferencial de barrido. *Ciencia y Tecnología de Alimentaria*. Sociedad Mexicana de nutrición y tecnología de alimentos. México 4(1): 47-54.

KAUSHIK, S. 2004. Fish oils replacement in aquafeeds. *Nutrition Aquaculture & Genomics* 1(1): 3-6.

KOKINI, J y DICKIE, A. 1981. An attempt to identify and model transient viscoelastic flow in food. *Journal texture stud.* 12, 539-557.

KOKINI, J. 1985. Fluid and semi-solid texture y texture-taste interactions. Food Technology. 39: 86-94.

KOKINI, J. 1992. Rheological properties of foods. En "Handbook of food engineering". Heldman, D. R y Lund, D. B. Eds. Marcel Dekker. New York. pp. 1-38.

KRAMER, A. y TWIGG, B. 1970. Quality control for the foods industry. I. AVI Publishing Co., Westport, Connecticut. U.S.A.

LAWSON, H. 1999. Aceites y Grasas Alimentarios; tecnología, utilización y nutrición. Acribia S.A. Zaragoza, España. 333 p.

LEE, D. y SINNHUBER, O. 1972. Lipid Requirements. In Halver, J. y Ashley, L. Fish Nutrition. Academic Press. New York. pp. 145-177.

LUI, K.; BARROWS, F.; HARDY, R.; DONG, F. 2004. Body composition, growth performance, and product quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed diets containing poultry fat, soybean/corn lecithin, or menhaden oil. Aquaculture 238: 309 – 328.

MATEOS, G., REBOLLAR, P. y MEDEL. P. 1996. Utilización de grasas y productos lipídicos en alimentación animal: Grasas puras y mezclas. Departamento de producción animal. Universidad Politécnica de Madrid. XII Curso de especialización FEDNA.

MEHLENBACHER, V. 1970. Análisis de grasas y aceites. Enciclopedia de la Química Industrial Tomo 6. Ed. Urmo. Bilbao. España. 637 p.

METAILLER, R. 1980. Influence of the feeding level on growth, feed conversion, protein efficiency and chemical composition of juvenile European seabass. Proc. World Maricul. Soc. 11: 436-444.

MITRANO, V. 2007. Estabilidad para la harina y el aceite de pescado. (On line). Revista AQUA. 38-43.

<http://www.dapel.cl/contenido/pdf/Acuicola/Balance/En2007estabilidadparalaharinayacitedepescado.pdf>.> (10 jun. 2007).

MITSCHKA, P. 1982. Simple Conversión of Brookfield R. V. T. readings into viscosity functions. Rheol. Acta 21: 207-209.

MULLER, H.G. 1973. Introducción a la Reología de los Alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza, España. 174 p.

NG, W.; SIGHOLT, T Y BELL, J. 2004. The influence of environmental temperature on the apparent nutrient and fatty acid digestibility in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fed finishing diets containing different blends of fish oil, rapeseed oil and palm oil. Aquaculture Research 35: 1228-1237.

NG, W. 2004. Palm oils in salmonid feeds. Aqua Feeds: Formulation & Beyond 1(1): 7-9.

NG, W.; TOCHER, D.; BELL, J. 2007. The use of palm oil in aquaculture feeds for salmonid species. European Journal of Lipid Science and Technology 109 (4):394-399.

OTTO, C. 2006. Characterization of vegetable oils by DSC. (One line). Mettler Toledo. http://us.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/3/TA_UserCom23_EditorialGeneric_1166702702516_files/51724455_UserCom23_TA_e.pdf>

PANREAC, 1987. Métodos analíticos en alimentaria: aceites y grasas. Barcelona. 268 p.

PERRY, R.H. y CHILTON, C.H. 1982. Manual del ingeniero químico. 2nd edición. McGraw-Hill. México.

PEARSON, D. 1998. Técnicas de laboratorio para el análisis de alimentos. Ed Acribia. Zaragoza. España. 331 p

PONIAK, J.; MUÑOZ, S.; DÍAZ, N. *et al.* 2004. Efecto de dietas con diferentes proporciones de proteínas y lípidos sobre la respuesta productiva y características de la canal del salmón del pacífico (*Oncorhynchus kisutch*). (One line). Arch. Med. Vet. 36(2).

http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0301-732X2004000200007&script=sci_arttext

PRENTICE, J.H. 1984. Measurements in the rheology of foodstuffs. Elsevier Applied Science Publishers. Ltd. Barking. England.

RAFOA. 2005. Researching Alternatives to Fish Oils in Aquaculture. (One line).

<<http://www.rafoa.stir.ac.uk>.> (20 may. 2007)

RAO, V.N.M.; HAMANN, D.D. y HUMPHRIES, E.G. 1975. Apparent viscosity as a measure of moist mouthfeel of sweet potatoes. Journal Food Science. 40: 97-100.

RAO, M. A. 1977. Measurement of flow properties of fluid foods. Developments, limitations, and interpretation of phenomena. *J. Texture Stud.* 8, 257-282.

RAO, M.A. y RIZVI, S.S.H. 1986. Engineering properties of foods. Ed. Marcel Dekker, inc. New York.

REID, R. 1968. Propiedades de los gases y los lípidos. Centro regional de ayuda técnica. México. 719 pp.

RHA, C. 1978. Reology of fluid foods. Food technology. 32(7): 77-82.

RODRIGUEZ, C. 2004. El aceite de Echium: ¿Una alternativa al aceite de pescado en la fabricación de piensos para acuicultura?. X Congreso Nacional de acuicultura (one line).

<http://www.observatorio-acuicultura.org/downloads/publicaciones/documentos/nutri.pdf>.

(18 jun 2007)

ROSENLUND, G; OBACH, A; SANDBERG, M *et. al.* 2001. Effect of alternative lipid sources on long-term growth performance and quality of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquaculture Research*. 32(1): 323-328.

SHAMA, F. y SHERMAN, P. 1973. Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity. II. Oral methods. *Journal Texture Stud.* 4:111-118.

SHAW, D. 1977. *Introducción a la química de superficies y coloides*. 2 Ed. Editorial Alhambra. Madrid. España. 276 p.

SHERMAN, P. 1970. *Industrial rheology*. Academic Press. New York.

STEFFE, J.F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2nd Ed Freeman Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418 p.

TACON, A. 1987. *Nutrición y alimentación de peces y camarones cultivados: manual de capacitación*. FAO. Brasilia 1: 28-43.

TANGLERTPAIBUL, T. y RAO, M.A. 1987. Rheological properties of tomato concentrates as affected by particle size and methods of concentration. *J. Food Sci.* 52, 141-145.

THOMASSEN. M; ROSJO, C. 1989. Different Fats in Feed for Salmon: Influence on Sensory Parameters, Growth Rate and Fatty Acids in Muscle and Heart. *Aquaculture*. 79: 129-135.

TUNG, M.A.; RICHARDS, J.F.; MORRISON, B.S. y WATSON, E.L. 1970. Rheology of fresh, aged and gamma-irradiated egg white. *Journal Food Science*. 35: 872-874.

ZIGGERS, D. 2003. Vegetable oils fuel the diet. *FeedTech* 7(1): 26-29.

ZIGGERS, D. 2005. Oils and fats indispensable en feed. *FeedTech* 9(3): 16-19.

ZILLER, S. 1996. Grasas y Aceites Alimentarios. Acribia S.A. Zaragoza, España. 67 p.

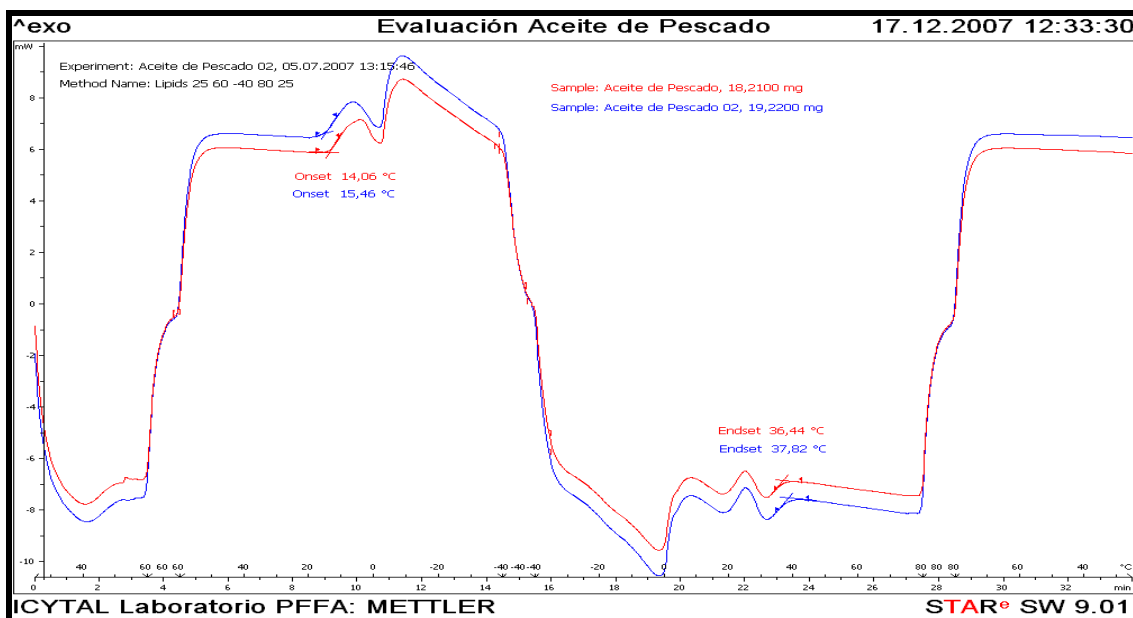
WHITE, G. 1970. Rheology in food research. Journal Food Technol. 5:1-32.

WOOD, F.W. 1968. Psychophysical studies on the consistency of liquid foods. En "Rheology and texture of foodstuffs. SCI Monograph No. 27. The Society of Chemical Industry. London. Engly.

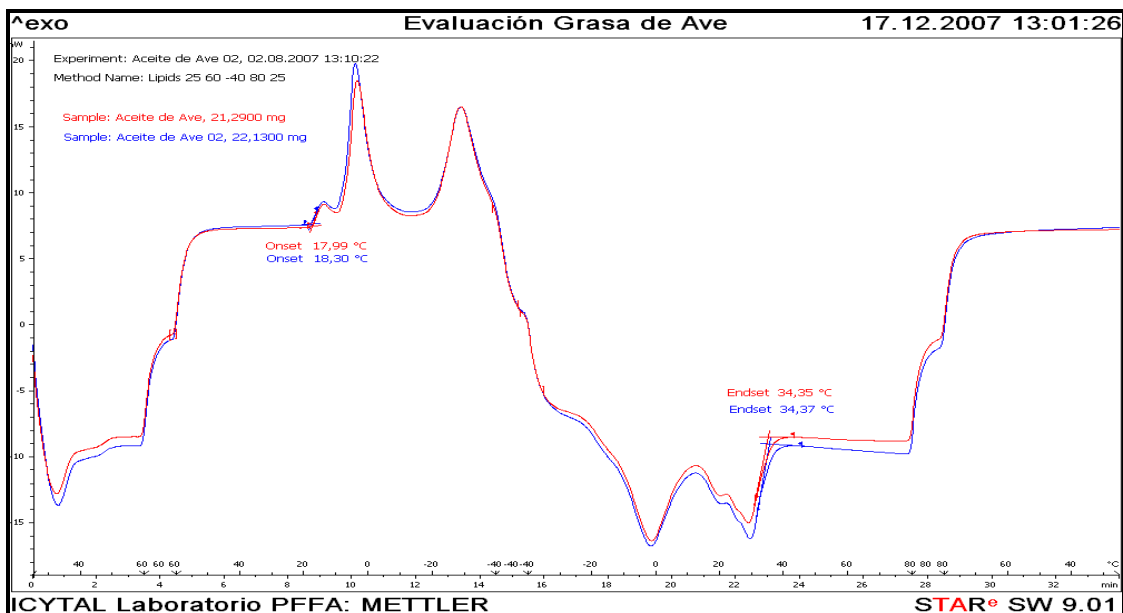
ANEXO

ANEXO 1.

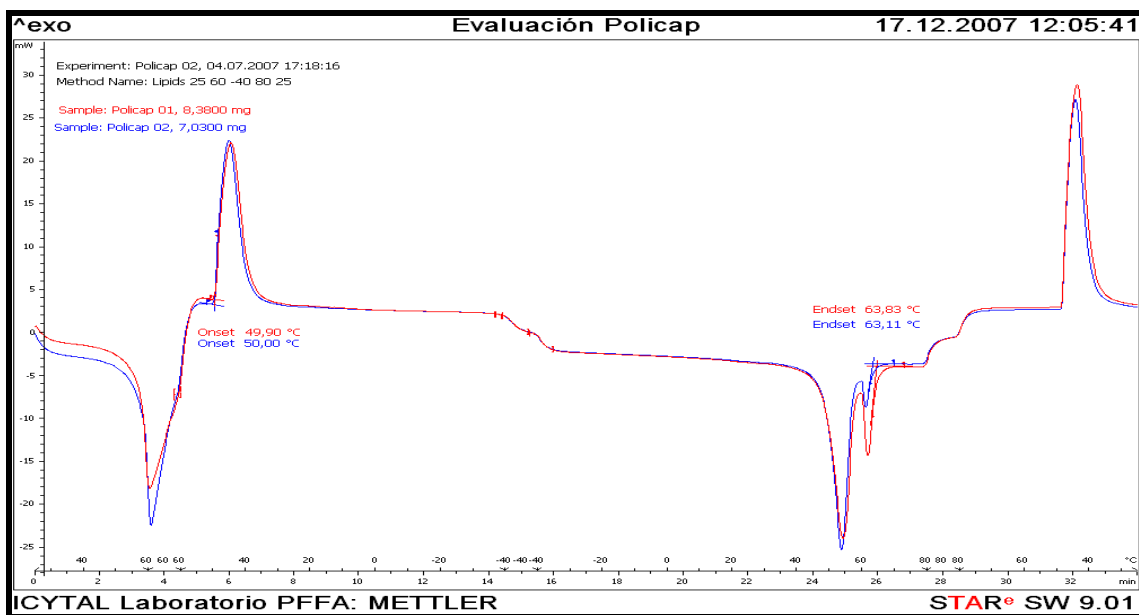
Perfiles térmicos obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido durante el proceso de enfriamiento y calentamiento.



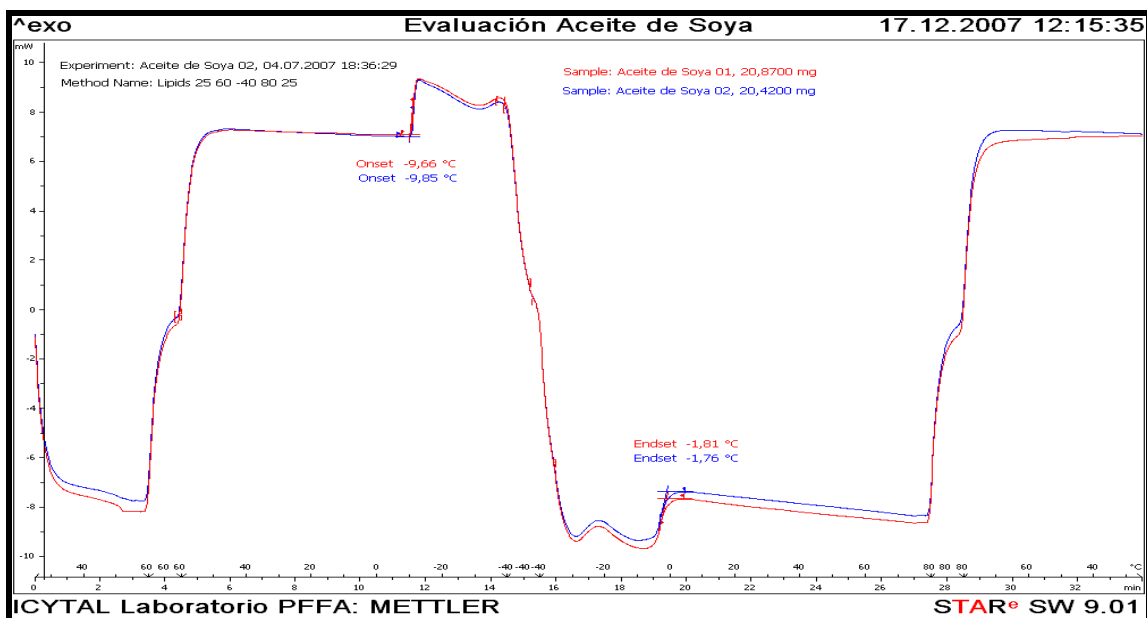
A 1.1 Termograma Aceite de pescado, proceso de cristalización y fusión.



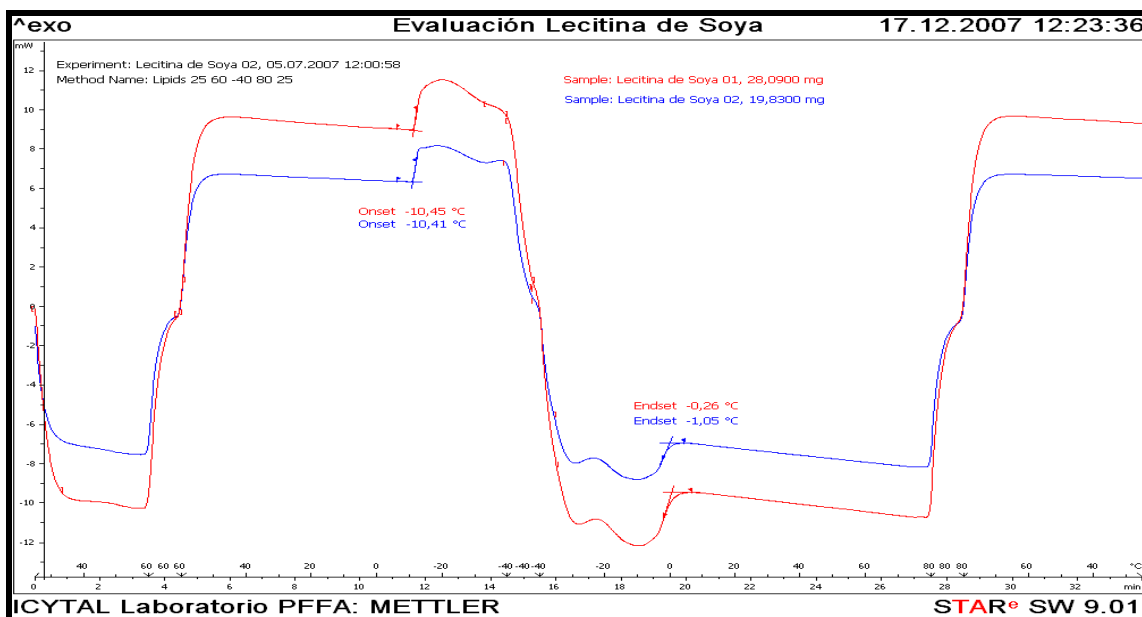
A 1.2 Termograma Grasa de ave, proceso de cristalización y fusión.



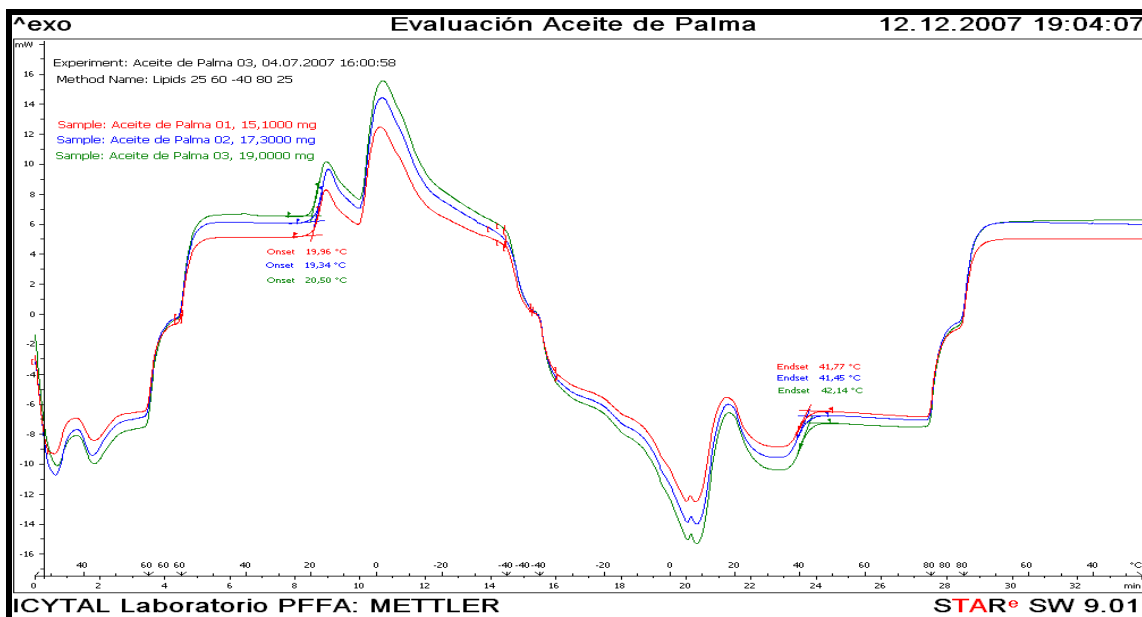
A 1.3 Termograma producto Policap, proceso de cristalización y fusión.



A 1.4 Termograma Aceite de soya, proceso de cristalización y fusión.



A 1.5 Termograma Lecitina de soya, proceso de cristalización y fusión.



A 1.6 Termograma Aceite de palma, proceso de cristalización y fusión.

ANEXO 2

A 2.1 EJEMPLO PROCEDIMIENTO MÉTODO DE MITSCHKA

DATOS	
Nº Husillo	2
FC	400/N
KAT	0.119

Procedimiento del método de Mitschka para el aceite de Pescado a 30 °C											
Temperatura	30 °C			FC	α = VNE/FC			Esfuerzo de Corte			LOG N
rpm	VNE	VNE	VNE		σ = α * KAT						
60	58	58	58	6.7	8.7	8.7	8.7	1.035	1.035	1.035	1.78
100	75	77	74	4.0	18.8	19.3	18.5	2.231	2.291	2.202	2.00
200	102	105	101	2.0	51.0	52.5	50.5	6.069	6.248	6.010	2.30
Finalizada esta primera etapa se prosigue a graficar el LOG N (X) versus el Esfuerzo de Corte (Y), logrando por medio de este procedimiento el valor del índice de comportamiento reológico (n).											
Valor índice comportamiento reológico (n) = 1,473						Valor índice de consistencia (k) = 0,024					
$KNY = 0.2859*(n)^{-0.6944}$				Relación de Deformación				Viscosidad Aparente (Pa s)			
				$\dot{\gamma} = KNY * N$				$\eta = \sigma / \dot{\gamma}$			
0.218512152				13.111				0.08			
0.218512152				21.851				0.10			
0.218512152				43.702				0.14			
La segunda etapa consiste en la determinación del valor del índice de consistencia (k), esto se logra al graficar los valores de Relación de Deformación (X) por el Esfuerzo de Corte (Y).											
Los valores de viscosidad aparente que se logran al realizar este ejercicio son puntuales a la relación de deformación obtenida.											

A 2.2 RESUMEN ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE ÍNDICE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

Analysis of Variance for indice comp - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Muestras	1.02445	23	0.0445414	3.03	0.0001
B:Temperatura °C	1.22361	5	0.244723	16.66	0.0000
RESIDUAL	1.14581	78	0.0146899		
TOTAL (CORRECTED)	3.2767	106			
All F-ratios are based on the residual mean square error.					
Multiple Range Tests for indice comp by Temperatura °C					
Method: 95.0 percent LSD					
Temperatura °C	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups	
10	3	1.00452	0.0761894	X	
20	16	1.10856	0.0321034	X	
60	24	1.36875	0.0247402	X	
50	23	1.37832	0.0257934	X	
30	19	1.38724	0.0291448	X	
40	22	1.39308	0.0266242	X	
Multiple Range Tests for indice comp by Muestras					
Method: 95.0 percent LSD					
Muestras	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups	
D	4	0.881566	0.0623024	X	
M8	5	1.15622	0.0556883	X	
M18	5	1.20622	0.0556883	XX	
M6	5	1.22222	0.0556883	XX	
M3	5	1.22422	0.0556883	XX	
A	6	1.235	0.0494804	XX	
M14	5	1.24022	0.0556883	XXX	
M16	5	1.25222	0.0556883	XXX	
M9	5	1.25422	0.0556883	XXX	
M15	4	1.26407	0.0623024	XXXX	
C	4	1.27407	0.0623024	XXXX	
E	3	1.29003	0.0719039	XXXX	
M10	3	1.31003	0.0719039	XXXX	
M7	5	1.31822	0.0556883	XXX	
M12	3	1.32003	0.0719039	XXXX	
M2	5	1.32222	0.0556883	XXX	
F	1	1.32466	0.124073	XXXX	
M17	5	1.32822	0.0556883	XXX	
M5	5	1.33022	0.0556883	XXX	
M11	2	1.33988	0.0879191	XXXX	
M1	5	1.34022	0.0556883	XXX	
M4	5	1.34622	0.0556883	XXX	
M13	6	1.375	0.0494804	XX	
B	6	1.40667	0.0494804	X	

A 2.3 ECUACIONES PREDICTIVAS DE VISCOSIDAD (Pa s) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (K)
Y LA RELACIÓN DE DEFORMACIÓN (s⁻¹)

Muestras	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²	Rango T° (°C)	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²
Aceite de Pescado (A)	$\eta = 2,81 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{7256,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,24}$	0,76	10 – 30	$\eta = 2,67 \cdot 10^{-26} \exp\left(\frac{16665}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,09}$	0,98
			30 – 60	$\eta = 4,96 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1175,3}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,41}$	0,98
Aceite de Soya (B)	$\eta = 7,09 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1808,6}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,41}$	0,73	10 – 30	$\eta = 3,79 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{4003,6}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,42}$	0,95
			30 – 60	$\eta = 2,12 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{700,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,41}$	0,87
Grasa de Ave (C)	$\eta = 1,30 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{3165}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	0,89			
Lecitina de Soya (D)	$\eta = 2,01 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{9249}{T}\right) \dot{\gamma}^{-0,01}$	0,84	30 – 40	$\eta = 8,22 \cdot 10^{-29} \exp\left(\frac{20125}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,95}$	1,00
			40 – 60	$\eta = 1,22 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{4157,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,02}$	0,97
Aceite de Palma (E)	$\eta = 5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1227,1}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,4}$	0,99			
Mezcla 1 (50% A – 40% B – 10% C)	$\eta = 1,68 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1559,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,39}$	0,97			
Mezcla 2 (50% A – 20% B – 30% C)	$\eta = 7,62 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{3286,1}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,37}$	0,82	20 – 40	$\eta = 1,69 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{5122,1}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,36}$	0,96
			40 – 60	$\eta = 1,52 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1573,6}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,40}$	0,99
Mezcla 3 (50% A – 10% B – 40% C)	$\eta = 6,88 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{7745,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,28}$	0,60	20 – 30	$\eta = 1,55 \cdot 10^{-46} \exp\left(\frac{30812}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,06}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 8,84 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{984}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,43}$	0,99
Mezcla 4 (50% A – 45% B – 5% D)	$\eta = 2,04 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2958,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,40}$	0,84	20 – 30	$\eta = 6,22 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{6745,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 8,68 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1749,3}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,42}$	0,95

Continuación A2.3					
Muestras	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²	Rango T° (°C)	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²
Mezcla 5 (50% A – 40% B – 10% D)	$\eta = 4,27 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2759,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	0,84	20 – 30	$\eta = 9,35 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{8007}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 4,01 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1295}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,40}$	0,96
Mezcla 6 (50% A – 35% B – 15% D)	$\eta = 1,03 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{5503,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,27}$	0,86	20 – 40	$\eta = 3,82 \cdot 10^{-15} \exp\left(\frac{9260,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,21}$	0,98
			40 – 60	$\eta = 1,99 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{800}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,39}$	0,81
Mezcla 7 (50% A – 35% B – 15% E)	$\eta = 6,51 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{3339,1}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,37}$	0,86	20 – 40	$\eta = 7,84 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{5360,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,36}$	0,96
			40 – 60	$\eta = 3,72 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1284,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,39}$	0,91
Mezcla 8 (50% A – 25% B – 25% E)	$\eta = 2,04 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{6730,3}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,21}$	0,79	20 – 30	$\eta = 9,04 \cdot 10^{-35} \exp\left(\frac{22753}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,02}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 8,12 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1831,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,34}$	0,89
Mezcla 9 (50% A – 50% E)	$\eta = 1,81 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{8186,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,31}$	0,66	20 – 30	$\eta = 9,94 \cdot 10^{-45} \exp\left(\frac{29617}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,15}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 4,94 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1923,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,42}$	0,99
Mezcla 10 (50% A – 40% B – 10% F)	$\eta = 1,47 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1560,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,42}$	0,98			
Mezcla 11 (50% A – 30% B – 20% F)	$\eta = 6,2 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1848,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,44}$	1,00			
Mezcla 12 (50% A – 20% B – 30% F)	$\eta = 3,0 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{579,3}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,43}$	0,99			

Continuación A2.3					
Muestras	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²	Rango T° (°C)	$\eta = K_T \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dot{\gamma}^{n-1}$	R ²
Mezcla 13 (50% A – 50% B)	$\eta = 1,61 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{2294,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,39}$	0,82	10 – 30	$\eta = 4,59 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{4660,6}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,39}$	0,98
			30 – 40	$\eta = 9,41 \cdot 10^1 \exp\left(\frac{-2519,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	1,00
			40 – 60	$\eta = 2,10 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2977,7}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,36}$	0,90
Mezcla 14 (97.5% A – 2.5% F)	$\eta = 1,10 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{6879,5}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,29}$	0,63	20 – 30	$\eta = 8,81 \cdot 10^{-40} \exp\left(\frac{26146}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,19}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 5,51 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1163,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,37}$	0,91
Mezcla 15 (95% A – 5.0% F)	$\eta = 7,71 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{1792,9}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,37}$	0,99			
Mezcla 16 (50% A – 45% B – 5.0% F)	$\eta = 9,96 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{6900,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,30}$	0,64	20 – 30	$\eta = 1,64 \cdot 10^{-38} \exp\left(\frac{25268}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,17}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 2,31 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1433,4}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,4}$	0,97
Mezcla 17 (50% A – 47.5% B – 2.5% F)	$\eta = 4,06 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{2743,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	0,74	20 – 30	$\eta = 2,73 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{8345,3}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,36}$	1,00
			30 – 60	$\eta = 6,31 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1116,7}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,41}$	0,99
Mezcla 18 (50% A – 15% B – 35% E)	$\eta = 1,93 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{6745,2}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,26}$	0,77	20 – 30	$\eta = 7,70 \cdot 10^{-28} \exp\left(\frac{18015}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,07}$	1,00
			30 – 50	$\eta = 1,19 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{4604,7}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,38}$	0,93
			50 – 60	$\eta = 1,02 \cdot 10^{-1} \exp\left(\frac{-524,8}{T}\right) \dot{\gamma}^{0,37}$	1,00

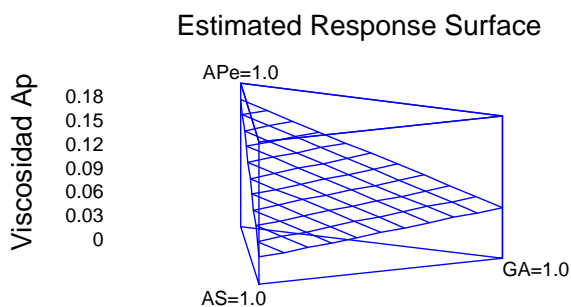
ANEXO 3

RESUMEN ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE VISCOSIDAD APARENTE EXPERIMENTAL.

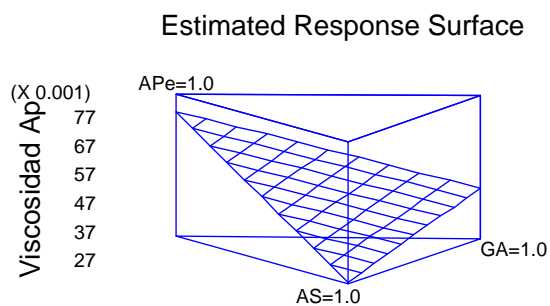
Analysis of Variance for Viscosidad exp - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Muestras	48.1592	23	2.09388	2.81	0.0003
B:Temperatura °C	4.14428	4	1.03607	1.39	0.2446
RESIDUAL	65.6768	88	0.746328		
TOTAL (CORRECTED)	118.006	115			
All F-ratios are based on the residual mean square error.					
Multiple Range Tests for Viscosidad exp by Temperatura °C					
Method: 95.0 percent LSD					
Temperatura °C	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups	
60	24	0.023586	0.176343	X	
50	23	0.0429345	0.183851	XX	
40	23	0.0886315	0.183851	XX	
30	23	0.206463	0.183851	XX	
20	23	0.537611	0.183851	X	
Multiple Range Tests for Viscosidad exp by Muestras					
Method: 95.0 percent LSD					
Muestras	Count	LS Mean	LS Sigma	Homogeneous Groups	
M12	5	0.019236	0.386349	X	
M10	5	0.022318	0.386349	X	
M11	5	0.023874	0.386349	X	
B	5	0.024	0.386349	X	
M15	5	0.024804	0.386349	X	
M1	5	0.025424	0.386349	X	
E	5	0.02582	0.386349	X	
M13	5	0.026388	0.386349	X	
M17	5	0.028626	0.386349	X	
M4	5	0.029012	0.386349	X	
M2	5	0.031598	0.386349	X	
M5	5	0.03172	0.386349	X	
M7	5	0.032102	0.386349	X	
C	5	0.03629	0.386349	X	
A	5	0.0576566	0.386349	X	
M16	5	0.0623642	0.386349	X	
M6	5	0.062796	0.386349	X	
M14	5	0.064276	0.386349	X	
M3	5	0.071939	0.386349	X	
M18	5	0.072162	0.386349	X	
M8	5	0.072592	0.386349	X	
M9	5	0.0825752	0.386349	X	
F	1	0.174809	0.878799	X	
D	5	3.2139	0.386349	X	

ANEXO 4

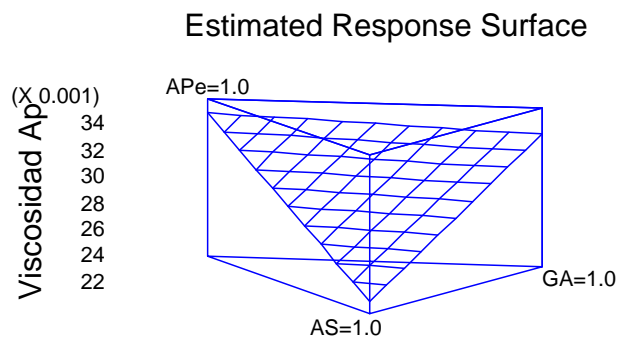
A 4.1 SUPERFICIE DE RESPUESTAS SUBGRUPO 1



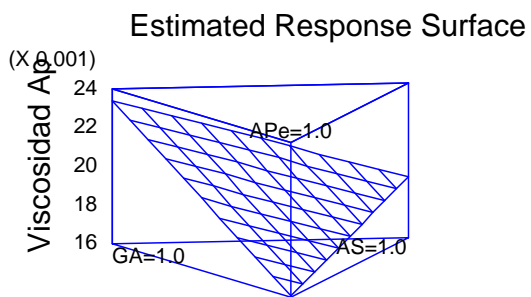
$$\text{Viscosidad Ap } 20 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,1603 \cdot X_{APe} + 0,0340 \cdot X_{AS} + 0,0639 \cdot X_{GA}$$



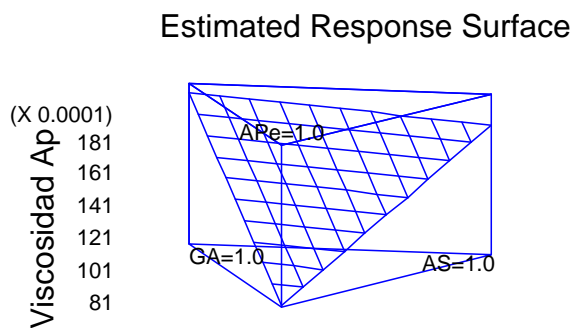
$$\text{Viscosidad Ap } 30 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,0708 \cdot X_{APe} + 0,0277 \cdot X_{AS} + 0,0447 \cdot X_{GA}$$



$$\text{Viscosidad Ap } 40 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,0329 \cdot X_{APe} + 0,0229 \cdot X_{AS} + 0,0320 \cdot X_{GA}$$

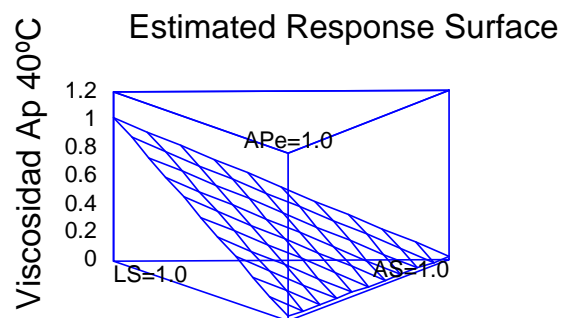
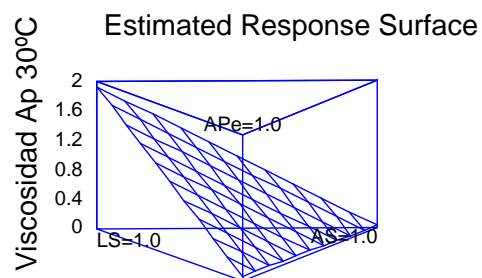
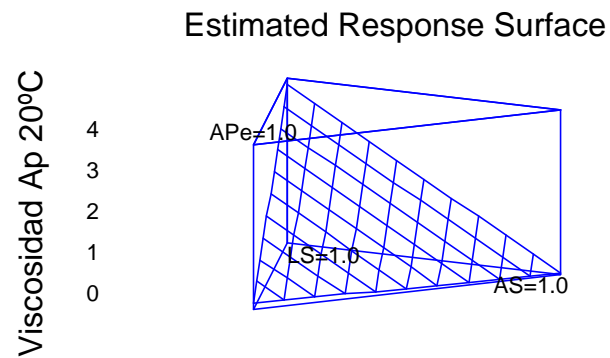


$$\text{Viscosidad Ap } 50 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,0161 \cdot X_{APe} + 0,0192 \cdot X_{AS} + 0,0234 \cdot X_{GA}$$

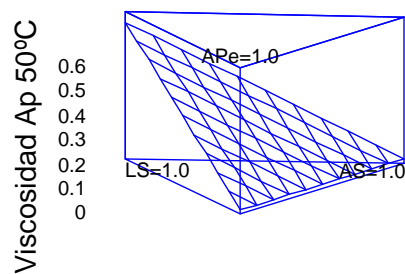


$$\text{Viscosidad Ap } 60 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,0082 \cdot X_{APe} + 0,0162 \cdot X_{AS} + 0,0174 \cdot X_{GA}$$

A 4.2 SUPERFICIE DE RESPUESTA SUBGRUPO 2

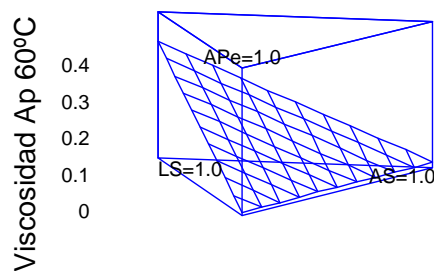


Estimated Response Surface



$$\text{Viscosidad Ap } 50^{\circ}\text{C} = 0,0161 \cdot X_{Ape} + 0,0192 \cdot X_{AS} + 0,5480 \cdot X_{LS}$$

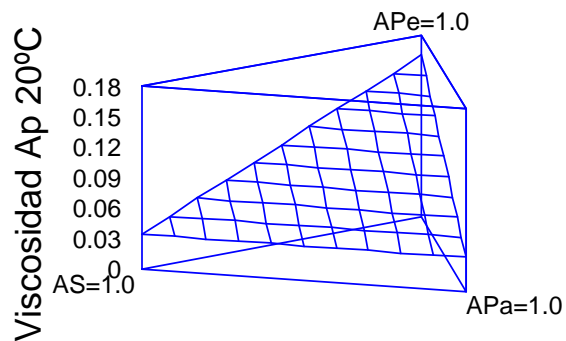
Estimated Response Surface



$$\text{Viscosidad Ap } 60^{\circ}\text{C} = 0,0082 \cdot X_{Ape} + 0,0162 \cdot X_{AS} + 0,2320 \cdot X_{LS}$$

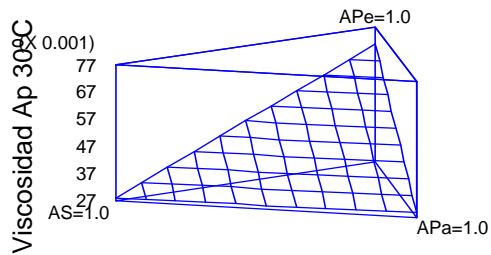
A 4.3 SUPERFICIE DE RESPUESTA SUBGRUPO 3

Estimated Response Surface



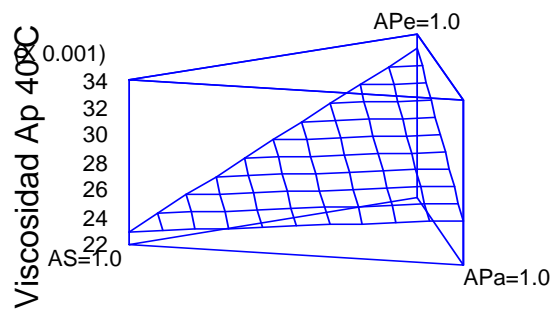
$$\text{Viscosidad Ap } 20^{\circ}\text{C} = 0,1603 \cdot X_{APe} + 0,0340 \cdot X_{AS} + 0,0329 \cdot X_{APa}$$

Estimated Response Surface

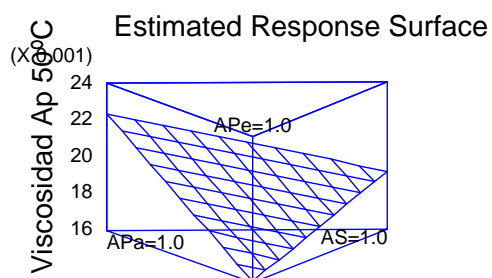


$$\text{Viscosidad Ap } 30^{\circ}\text{C} = 0,0708 \cdot X_{APe} + 0,0277 \cdot X_{AS} + 0,0287 \cdot X_{APa}$$

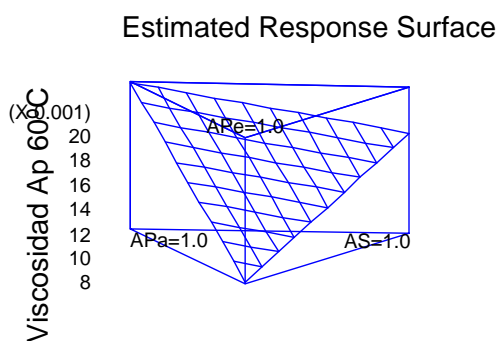
Estimated Response Surface



$$\text{Viscosidad Ap } 40^{\circ}\text{C} = 0,0329 \cdot X_{\text{Ape}} + 0,0229 \cdot X_{\text{AS}} + 0,0252 \cdot X_{\text{Apa}}$$

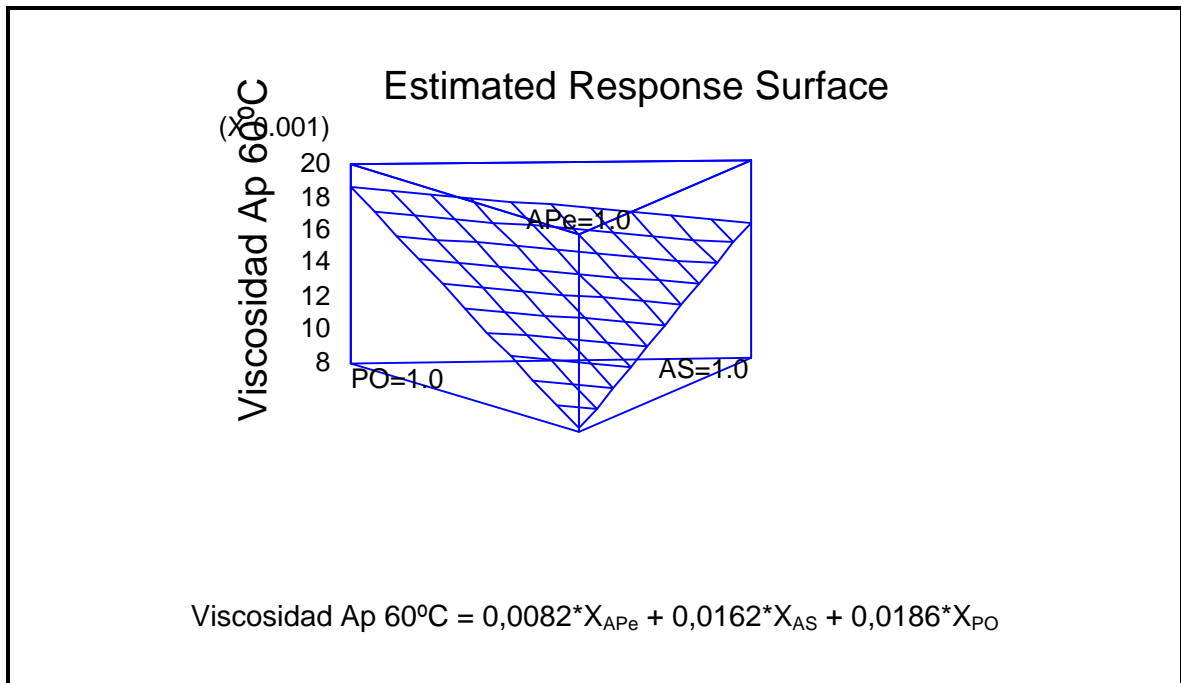


$$\text{Viscosidad Ap } 50^{\circ}\text{C} = 0,0161 \cdot X_{\text{Ape}} + 0,0192 \cdot X_{\text{AS}} + 0,0223 \cdot X_{\text{Apa}}$$



$$\text{Viscosidad Ap } 60^{\circ}\text{C} = 0,0082 \cdot X_{\text{Ape}} + 0,0162 \cdot X_{\text{AS}} + 0,0199 \cdot X_{\text{Apa}}$$

A 4.4 SUPERFICIE DE RESPUESTA SUBGRUPO 4



ANEXO 5

TABLA DE RESULTADOS ERROR CUADRATICO MEDIO

Muestras	Temperatura °C	V E	V T	(VE-VT)^2
M1	20	0,03447	0,10014	4,313E-03
	30	0,02892	0,05096	4,859E-04
	40	0,02453	0,02884	1,854E-05
	50	0,02102	0,01804	8,900E-06
	60	0,01818	0,01231	3,446E-05
M2	20	0,05659	0,10611	2,453E-03
	30	0,03908	0,05435	2,333E-04
	40	0,02764	0,03066	9,126E-06
	50	0,01997	0,01889	1,161E-06
	60	0,01471	0,01256	4,607E-06
M3	20	0,20787	0,10910	9,755E-03
	30	0,08688	0,05605	9,501E-04
	40	0,03839	0,03157	4,654E-05
	50	0,01784	0,01932	2,164E-06
	60	0,00869	0,01269	1,604E-05
M4	20	0,04951	0,60991	3,141E-01
	30	0,03548	0,22938	3,760E-02
	40	0,02597	0,09523	4,797E-03
	50	0,01938	0,04408	6,098E-04
	60	0,01472	0,02298	6,827E-05
M5	20	0,05251	1,12266	1,145E+00
	30	0,03848	0,40951	1,377E-01
	40	0,02877	0,16253	1,789E-02
	50	0,02190	0,07054	2,366E-03
	60	0,01694	0,03378	2,835E-04
M6	20	0,14822	1,63542	2,212E+00
	30	0,07974	0,58963	2,600E-01
	40	0,04463	0,22983	3,430E-02
	50	0,02589	0,09700	5,056E-03
	60	0,01552	0,04457	8,439E-04
M7	20	0,05793	0,09700	1,526E-03
	30	0,03977	0,04941	9,283E-05
	40	0,02797	0,02827	9,153E-08
	50	0,02010	0,01809	4,046E-06
	60	0,01474	0,01275	3,952E-06
M8	20	0,19298	0,08023	1,271E-02
	30	0,09042	0,03545	3,022E-03
	40	0,04447	0,01650	7,821E-04
	50	0,02285	0,00806	2,188E-04
	60	0,01222	0,00411	6,580E-05

