



Aspectos de Calidad a Considerar en la Fabricación de Harinas de Origen Animal

Kemin Industries, Inc.
José Arturo Paulin Nardoni

16 – 17 de Septiembre del 2014



Aspectos de Calidad

Oxidación

Rol de Los Antioxidantes

Selección de Antioxidantes

**Programa para Mantener la Estabilidad
en la Materia Prima (Render)**



Paradoja del Oxigeno

- Esencial para la vida
- Destructivo para la vida



OXIDACIÓN

Proceso irreversible por lo cual el oxígeno molecular se combina con nutrientes del ingrediente o dieta final, generando rancidez y depreciando la calidad y valor nutricional.



Proceso de Auto-oxidación

- El proceso de Auto-oxidación es un proceso químico.
 - Iniciado por Radicales Libres
 - El oxígeno molecular se combina con los dobles enlaces.
 - La Oxidación regenera los Radicales Libres.
 - Proceso autopropagado.



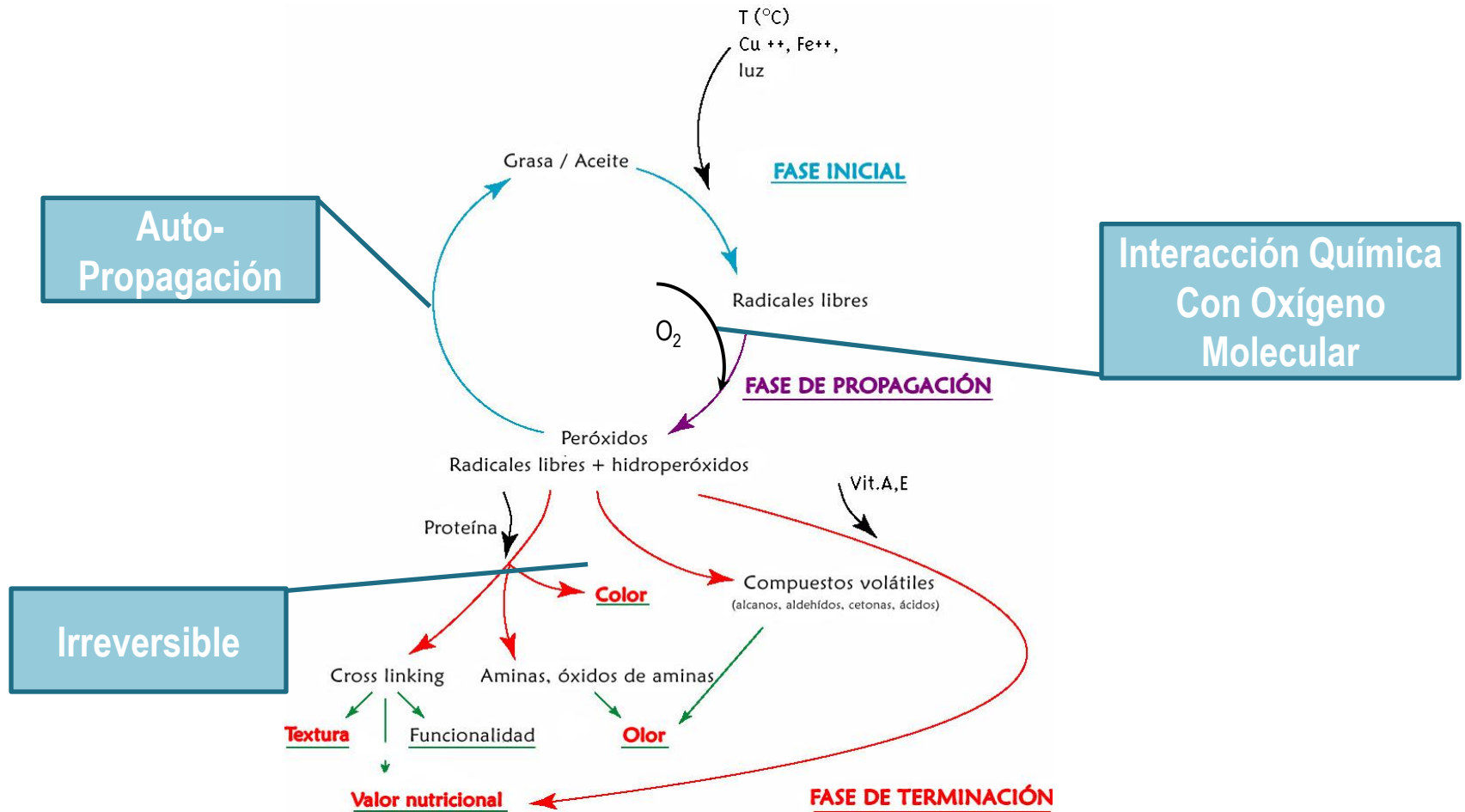
Precursores de Radicales Libres

- Luz
- Temperatura
- Enzimas (Lipoxigenasas)
- Iones metálicos – especialmente cobre y hierro



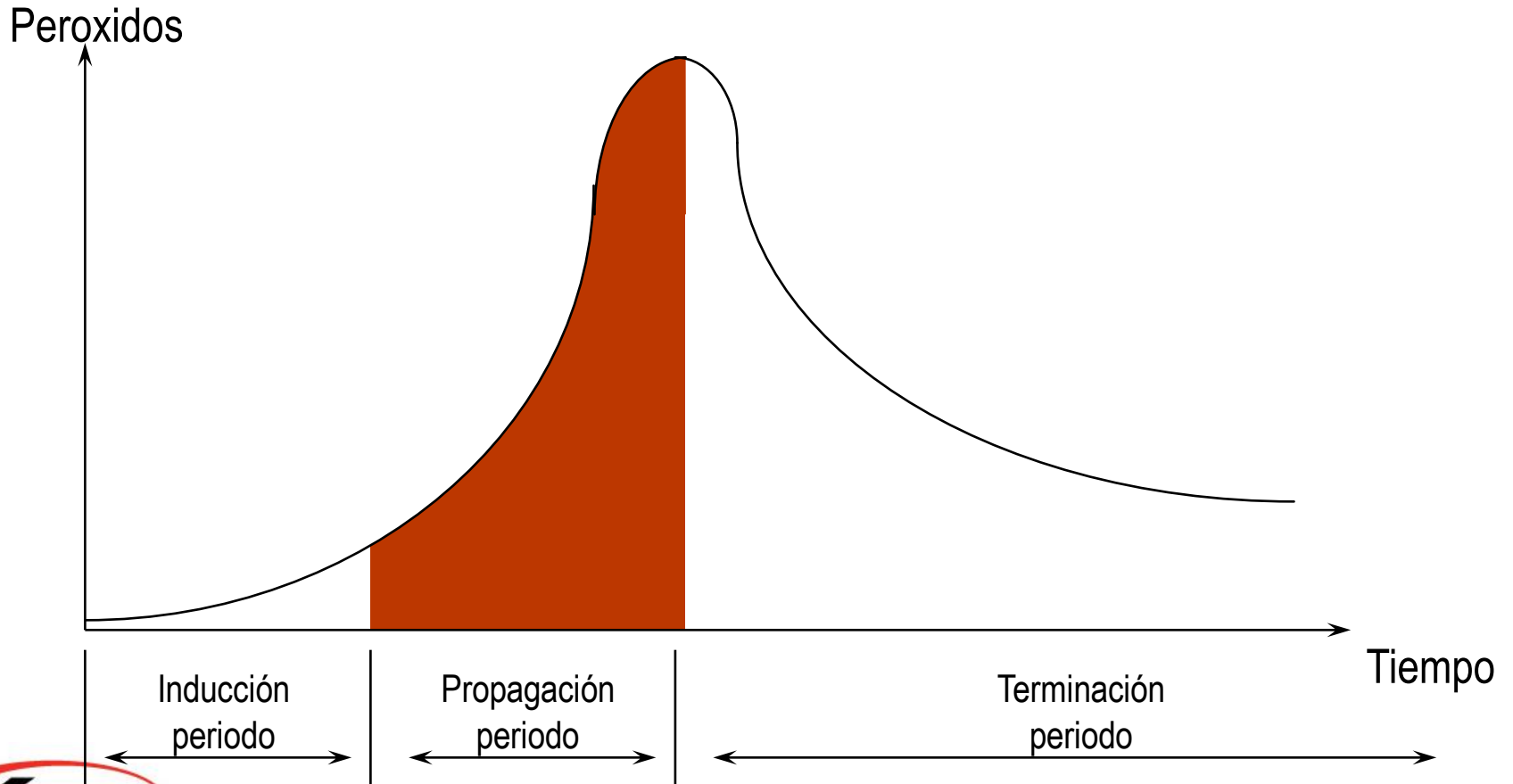
Waters, W. A. (1971) J. Amer. Oil Chem. Soc. 48: 427-433.
Schaich, K. M. (1980) CRC Reviews in Food Science and Nutrition,
pp 189-244.

Proceso de Auto-oxidación



Kemin Internal Data PRE-12-00055

LA EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN



Efecto Pro-oxidante de los Metales

Concentración del ion metálico para reducir la estabilidad de la manteca de cerdo en un 50% a 98°C

Metal	Concentración (ppm)
Cobre	0.05
Manganeso	0.6
Hierro	0.6
Cromo	1.2
Níquel	2.2
Vanadio	3.0
Zinc	19.6
Aluminio	50

Gunstone, F. D. and F. A. Norris. 1983. Lipids in Foods: Chemistry, Biochemistry and Technology. Pergamon Press Ltd., Oxford, UK.



Contenido de Hierro de los Ingredientes

Ingrediente	Hierro (ppm) (base peso seco)
Harina de sangre	4000
Harina de carne y hueso	750
Harina de ave	260
Granos de maiz	30
Bazo (fresco)	1700
Pulmones (fresco)	320
Higado (fresco)	165
Arenque (fresco)	50



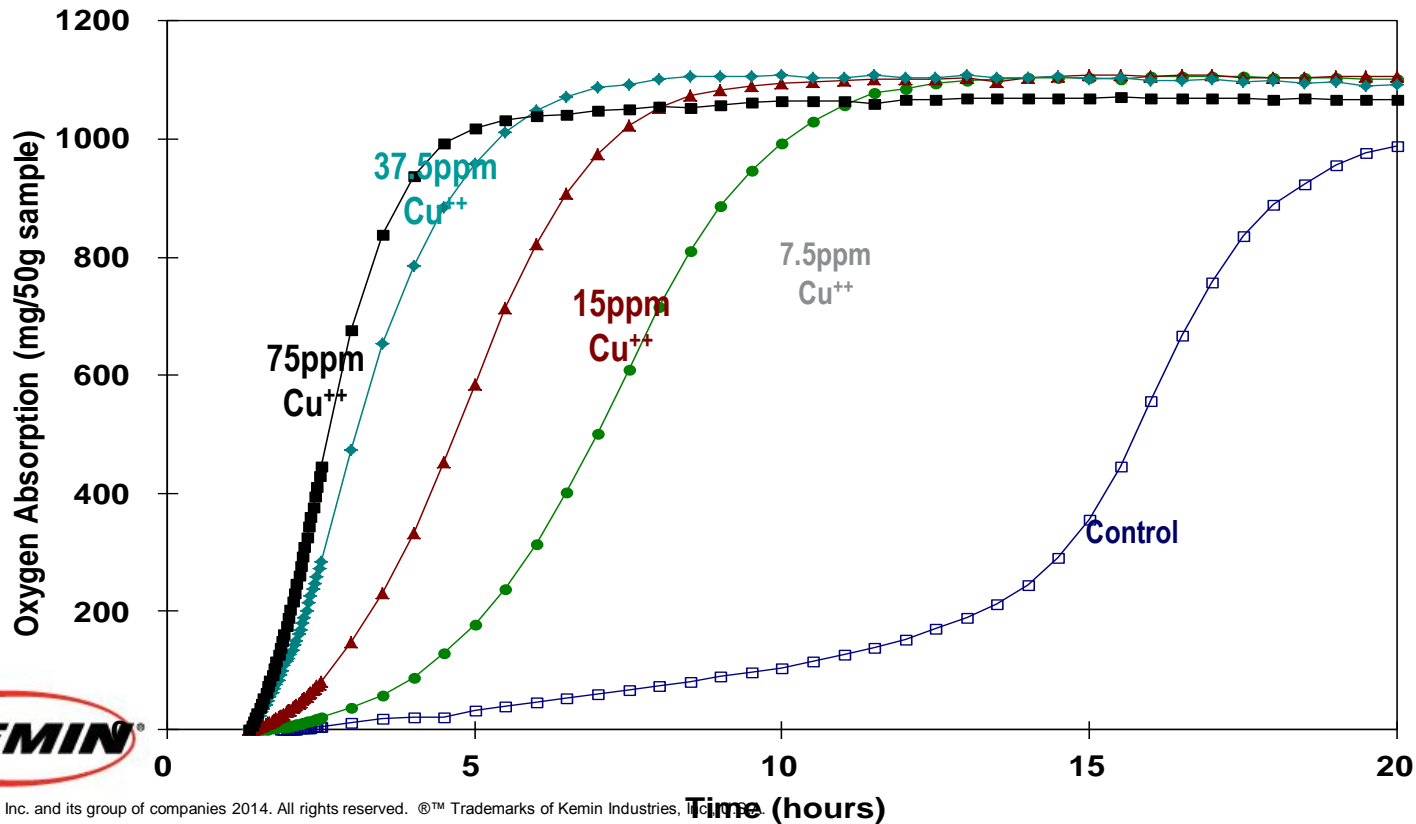
Kemin Internal Data PRE-12-00055

Contenidos de Fe y Cu en harinhas y grasas de origem animal, disponibles en el mercado de America Latina en 2008.

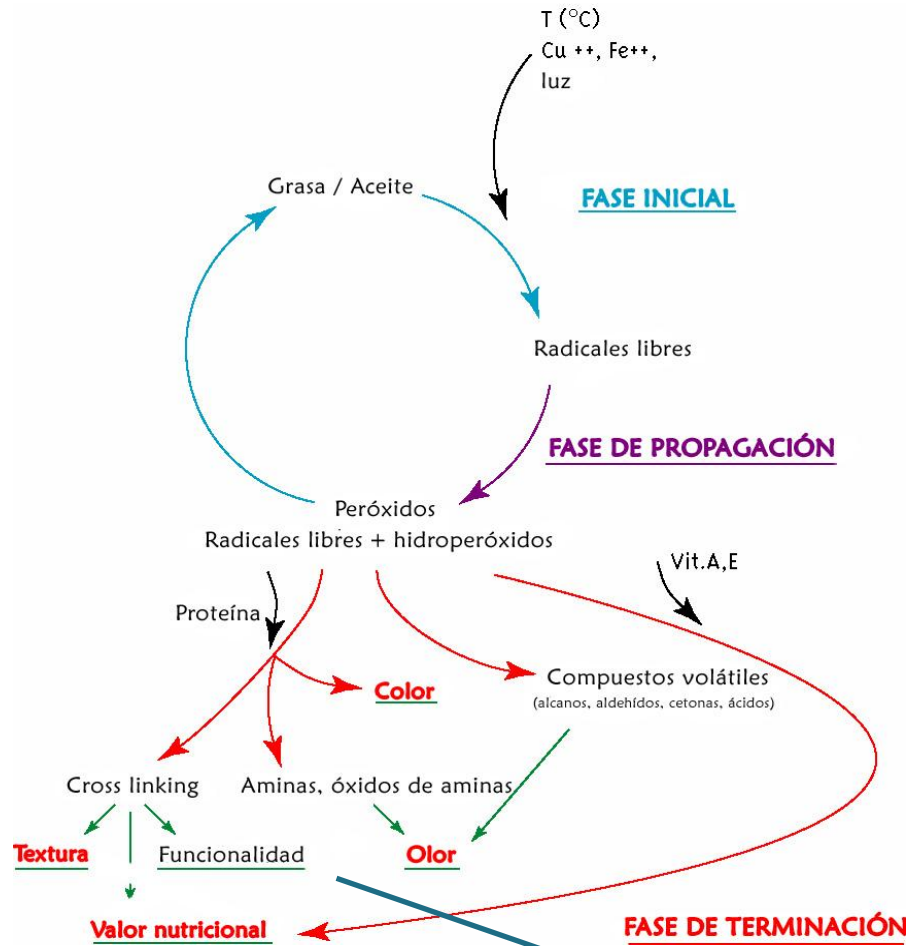
Amostra	Cu (ppm)	Fe (ppm)
Grasa de pollo A	-	9,94
Grasa de pollo B	-	10,26
Grasa de pollo C	-	19,72
Harina de Carne A	7,1	215,8
Harina de Carne B	6,8	227,28
Harina de Carne C	6,95	279
Harina de Carne D	6,6	211,93
Harina de Carne E	7,05	237,65
Harina de Vísceras A	11,35	225,65
Harina de Vísceras B	31,9	278,8
Harina de Vísceras C	11,65	228,9
Harina de Vísceras D	11,6	232,28
Harina de Vísceras E	12,3	233,53



Estabilidad de la dieta de acuerdo el Contenido del Metal (Cobre)



La Auto-Oxidación degrada la Calidad



Rancidez:
Degrada el valor nutritivo, y
cambios organolépticos.



Kemin Internal Data BB-03-00898

Rendering en America Latina - Aspectos de Calidad

Oxidación

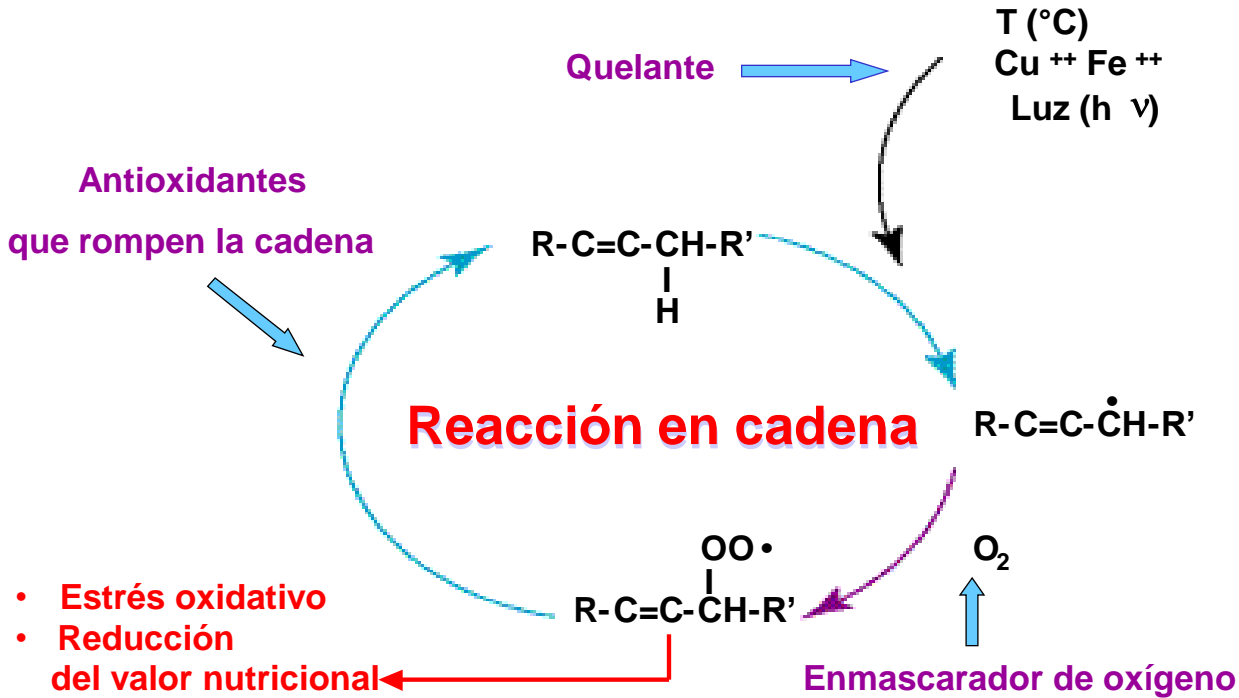
Rol de los Antioxidantes

Selection of Antioxidants

On-Going Program to Maintain Stability of Rendered Materials

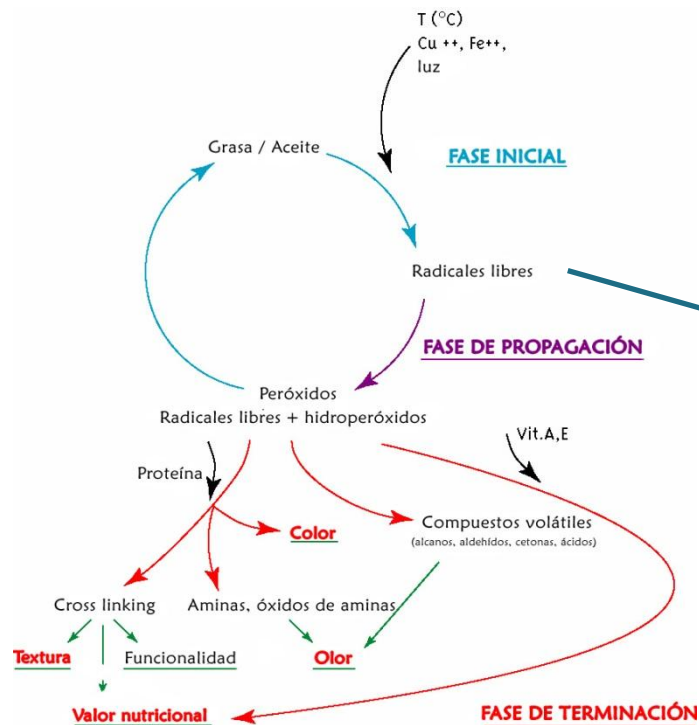


Efecto inhibidor de los antioxidantes en el proceso de oxidación



Kemin Internal Data BB-03-00898

Mecanismo Antioxidante Primario



- Los Antioxidantes primarios actúan como “buscadores” de Radicales Libres para inhibir la oxidación.

- Hidrógeno es sustraído del grupo OH del antioxidante y es donado al Radical Libre



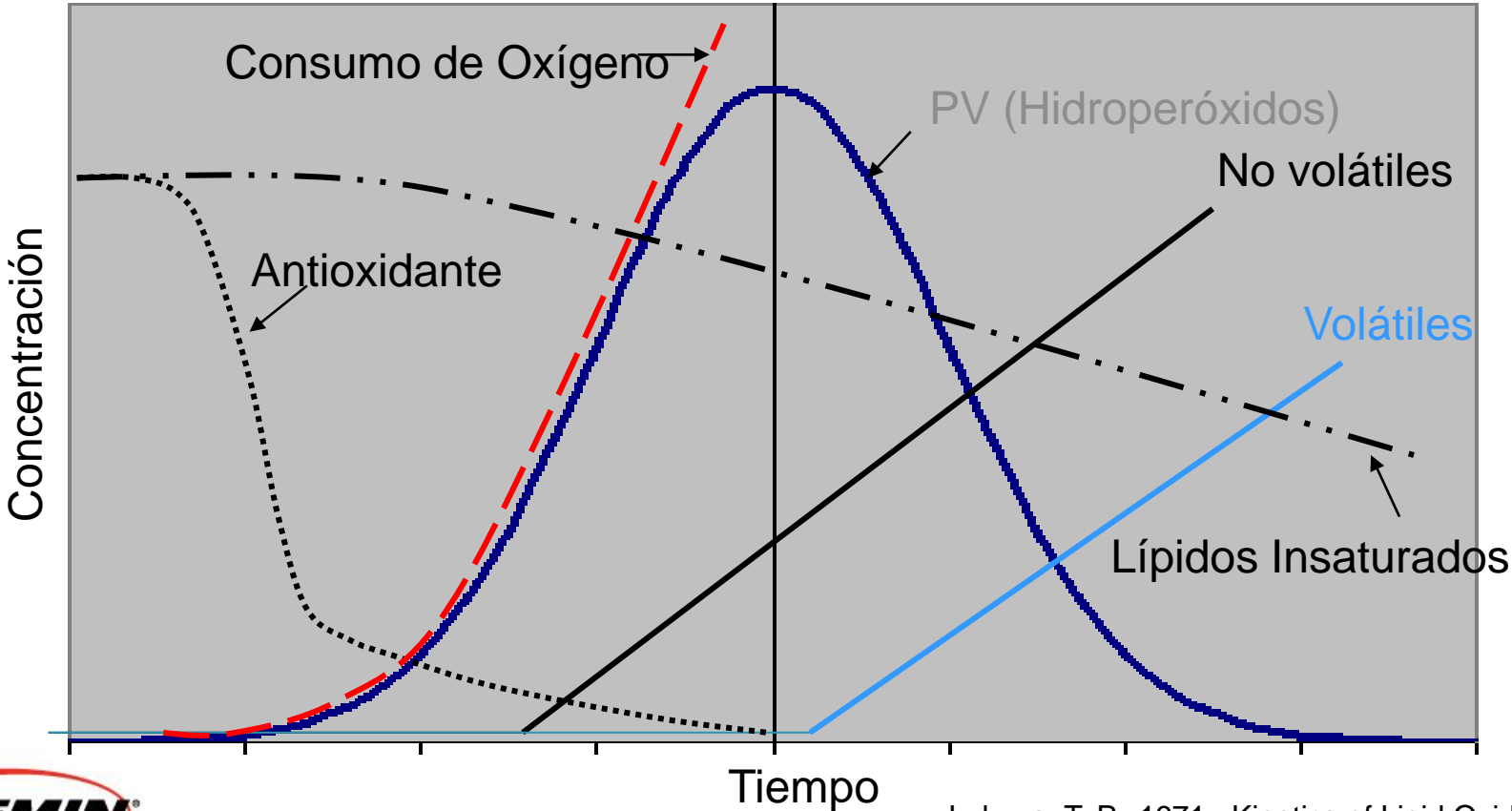
- El resultado es una neutralización del Radical Libre, y no habrá contribución a la reacción de propagación.



de Guzman, R., H Tang, S. Salley and K. Y. S. Ng (2009)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 86: 459-467

Efecto inhibidor de los antioxidantes en el proceso de oxidación

Retrasan la rancidez por que son preferentemente oxidados antes que los nutrientes..



Lubuza, T. P. 1971. Kinetics of Lipid Oxidation in Foods, *CRC Crit. Rev. Food Technol.* 2: 355-405.

Tipos de Antioxidantes

- Sintéticos

BHA, BHT, EQ, TBHQ, PG

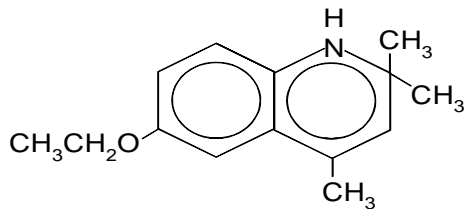
- Naturales

Tocoferoles, Extractos de Plantas

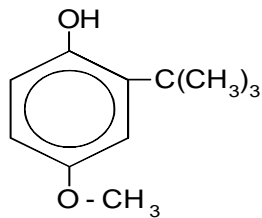


Estructura química de los antioxidantes sintéticos

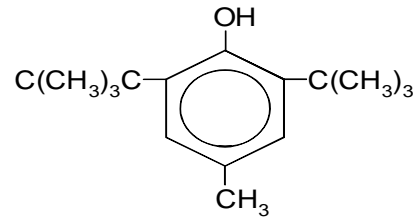
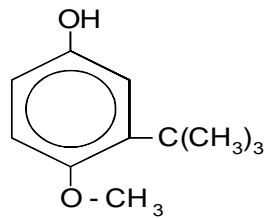
ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS



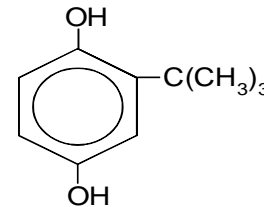
Etoxiquina (EQ)
Peso mol. 217



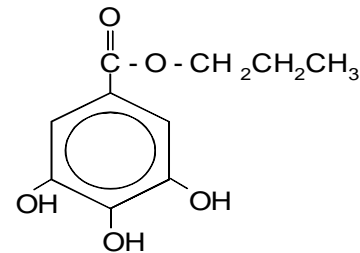
**Hidroxianisol
butilado (BHA)**
Peso mol. 180



**Hidroxitolueno
butilado (BHT)**
Peso mol. 220



**Butilhidroquinona
terciaria (TBHQ)**
Peso mol. 166



Galato de propilo
Peso mol. 212



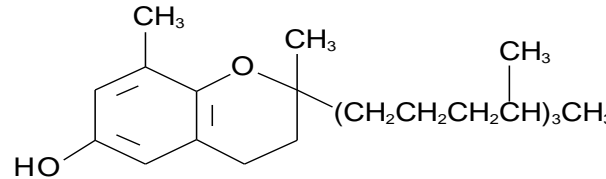
Estructura química de los antioxidantes naturales

Tocoferoles Naturales

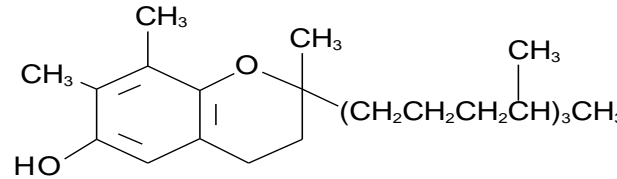
Homólogo Delta tiene la más alta actividad antioxidante

Incremento de Actividad Antioxidante

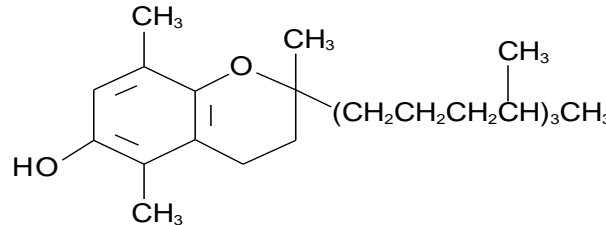
δ Tocopherol
Mol. Wt. = 402



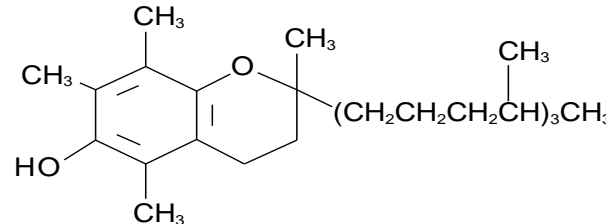
γ Tocopherol
Mol. Wt. = 416



β Tocopherol
Mol. Wt. = 416



α Tocopherol
Mol. Wt. = 430

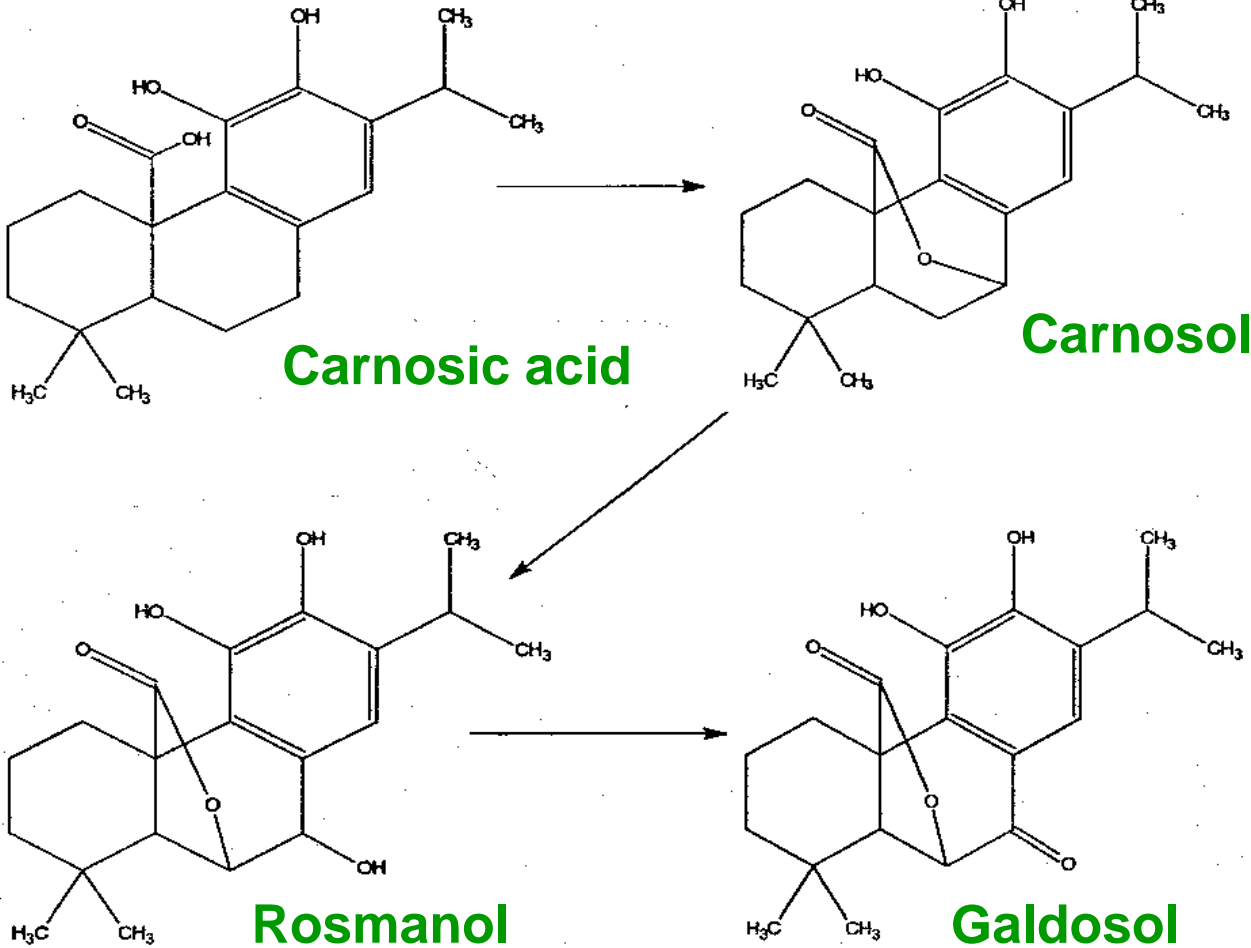


Incremento de Actividad Vitamínica E

Homólogo Alpha homologues tiene la más alta actividad de Vitamina E



Compuestos Naturales con actividad antioxidante derivados del Extracto de Romero

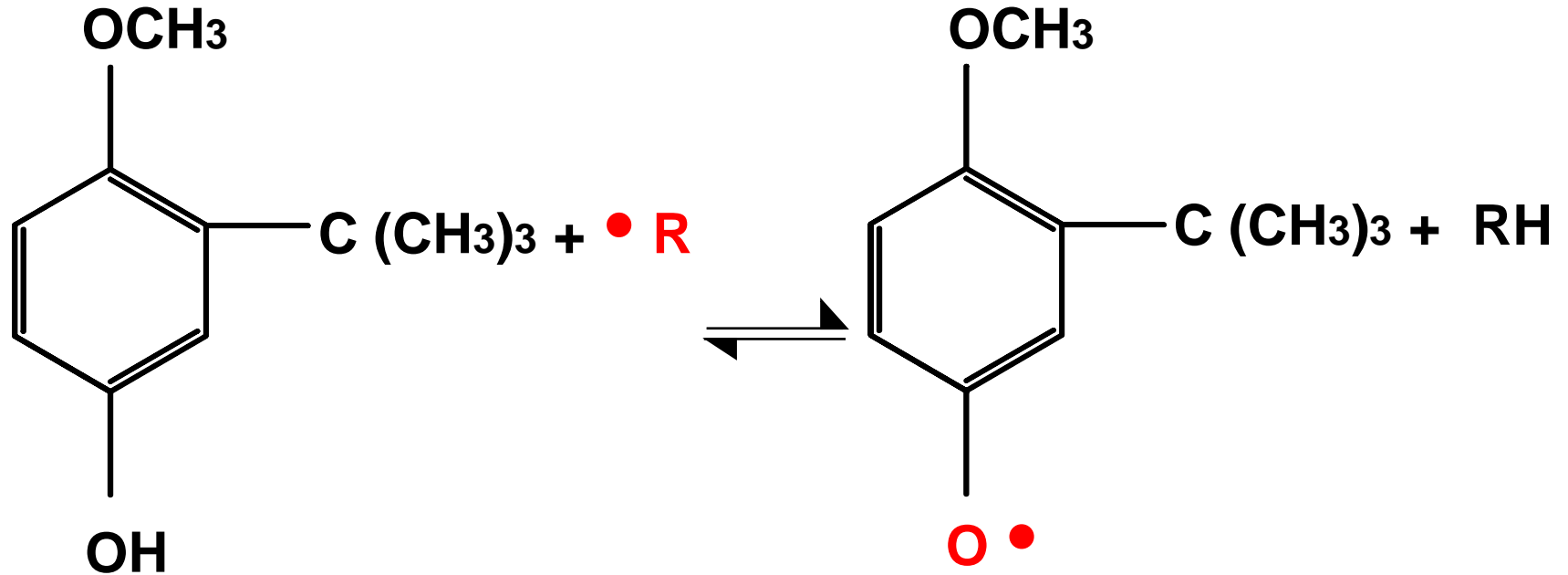


Acción del Antioxidante Primario

- Actúan 1 a 1



Neutralización de los radicales libres por hidroxianisol butilado (BHA)



• R es un Radical Libre Activo

Oxidado BHA es un Radical Libre Estable



Beneficio del uso de Antioxidantes

- Protección de Grasas e ingredientes que contienen grasas, de la Auto-oxidación
- Reducción de la formación de Olores desagradables.
- Reducción de formación de compuestos tóxicos.
- Mantenimiento del valor energético
- Protección de nutrientes , inclusive vitaminas y proteínas.



Rendering en America Latina - Aspectos de Calidad

Oxidation

Role of Antioxidants

Selección de Antioxidantes

**Maintain Stability of Rendered
Materials**



Factores que afectan la elección de Antioxidantes

- Estabilidad Térmica
- Efecto Sinérgico de mezcla de antioxidantes.
- Tipo de sustrato..



Selección de Antioxidante – Estabilidad Térmica

- Conversión de subproductos en ingredientes para alimentos en LA estan sujetos a condiciones duras de proceso:
 - El cocimiento se realiza en Cockers de Hierro, muy pocos de Acero inox.
 - Calor directo era utilizado en modo común, actualmente son encamisados.
 - Temperaturas típicas de 120 - 180°C
 - Tiempos de cocimiento son de 60 – 120 minutos
 - Presión de trabajo 1.2 – 1.6 kg / cm²
- Filtración Post Proceso, separa el Aceite / Grasa y sólidos que son molidos a Harina.



Sanhueza, J., S. Nieto and A. Valenzuela. (2000)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 77: 933-936.

Selección de Antioxidantes – Estabilidad Térmica

- Aceites y Harinas sin tratar tienen un riesgo alto de degradación Oxidativa.
- Los Antioxidantes sintéticos son comunmente agregados para proteger las materias primas y productos . Los puntos de aplicación incluyen.

Punto de aplicación de Antioxidante	Stress Térmico	Temperatura	Tiempo
Materia prima antes del cocimiento	Exposición total	150 - 180°C	60 – 120 minutos
Proceso	Parcial	150 - 180°C	Menos de 120 minutos
Post cocimiento	Mínima	80 - 100°C	No hay exposición al calor

- La eficacia esta influenciada por la estabilidad termica de los antioxidantes. Especialmente cuando existen condiciones extremas de temperatura y presión.



Sanhueza, J., S. Nieto and A. Valenzuela. (2000)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 77: 933-936.

Selección de Antioxidantes – Sinergismo

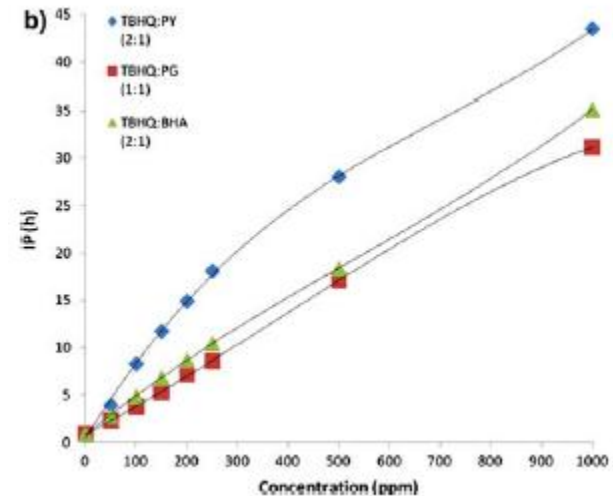
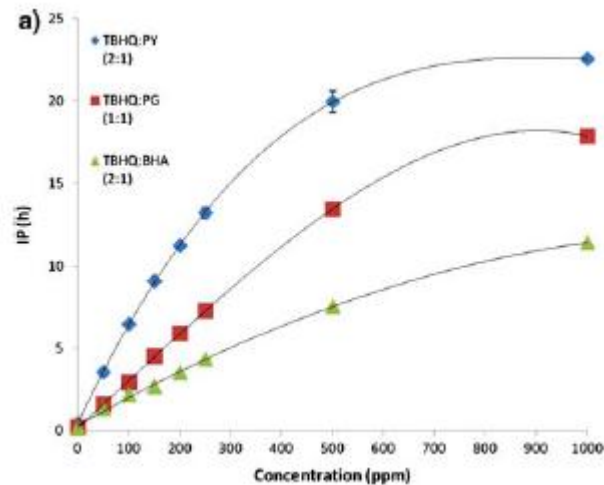
- Actividad Sinérgica, puede ocurrir cuando se utilizan antioxidantes combinados.
- Hay dos mecanismos de sinergia conocidos:
 1. Donor de Hidrógeno del antioxidante más activo al antioxidante alternativo.
 - El donador es consumido mientras el receptor es regenerado.
 - El antioxidante regenerado continúa la actividad antioxidante.
 2. Formación de Hetero-Dímeros.
 - La degradación de los antioxidantes primarios forman dímeros que también poseen actividad antioxidante.
 - El sinergismo es el resultado de los heterodímeros acoplados con los antioxidantes originales resultando en una actividad incrementada.
- Mezclas de BHA y BHT muestran fenómeno de Sinergia.



de Guzman, R., H Tang, S. Salley and K. Y. S. Ng (2009)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 86: 459-467

Selección de Antioxidantes - Sinergia

- La dosis Optima de mezclas sinérgicas es dependiente del sustrato.
- de Guzman (et al) observaron que la mezcla sinérgica proveen máxima performance a 500 ppm biodiesel de Soja (a) pero la performance continua hasta 1000 ppm en biodiesel de aceite aviar (b)



de Guzman, R., H Tang, S. Salley and K. Y. S. Ng (2009)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 86: 459-467

Selección de Antioxidantes- Sinergia

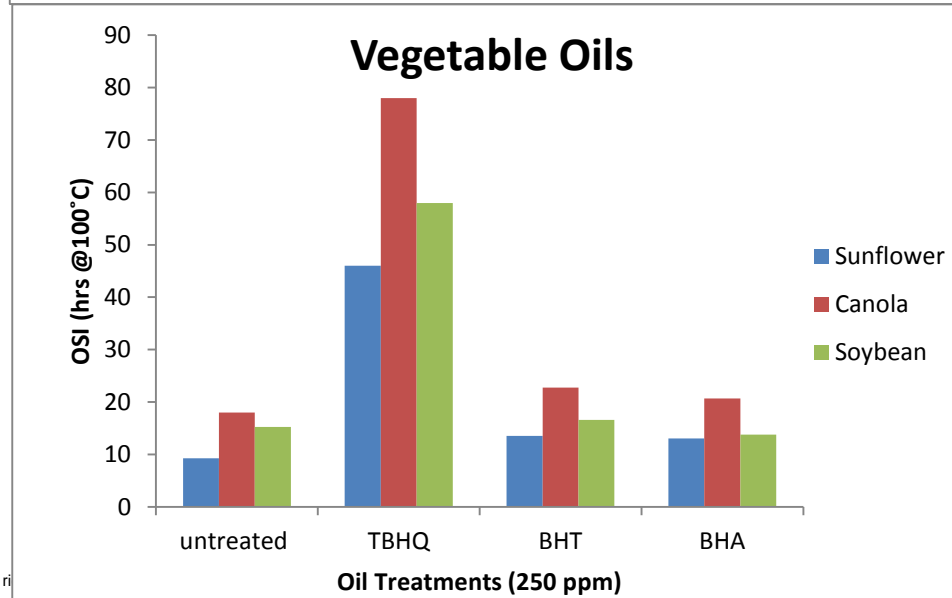
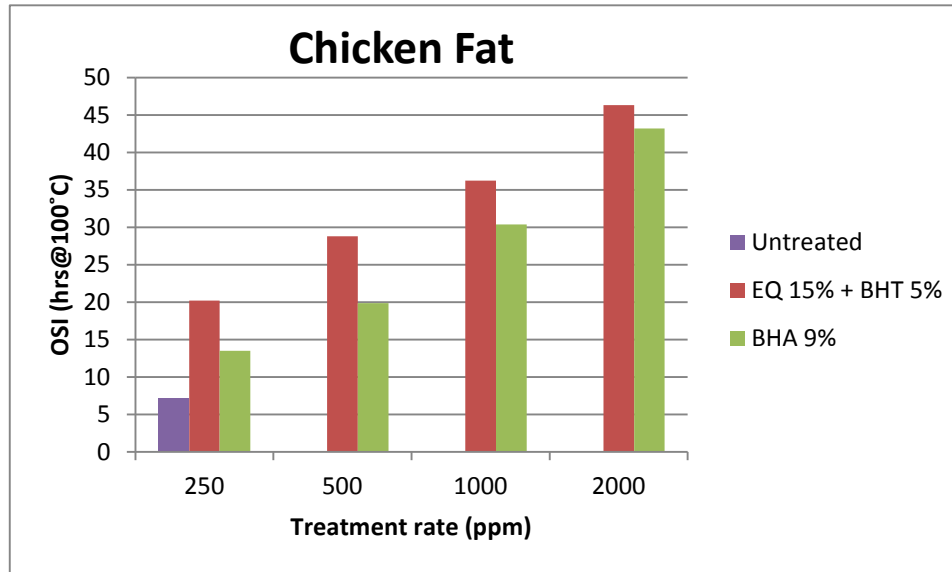
- Sinergia de Antioxidantes también es dependiente del sustrato.
- Antagonismo, que ha sido observado, con combinación de antioxidantes es también dependiente del sustrato.
- La dosis óptima de aplicación para Sinergia es también dependiente del Sustrato.

- La mezcla de antioxidantes y dosis de aplicación deben ser diseñadas para cada sustrato para maximizar el comportamiento sinérgico y evitar el potencial antagonismo.



de Guzman, R., H Tang, S. Salley and K. Y. S. Ng (2009)
J. Amer. Oil Chem. Soc. 86: 459-467

Selección del Antioxidante – Substrato



Rendering en America Latina - Aspectos de Calidad

Oxidation

Role of Antioxidants

Selection of Antioxidants

Programa para mantenimiento de la estabilidad en Materiales de Rendering



Controlando el Proceso de Autoxidación

- Los Antioxidantes pueden controlar la oxidación en tanto que los activos tengan nivel residual presente. (Los antioxidantes no revierten las consecuencias de la oxidación)
- A mayor PV inicial, mayor es la demanda química de antioxidantes
- Los pro- oxidantes pueden generar rápidamente radicales libres que causan stress oxidativo y pueden rápidamente sobrepasar la capacidad protectora de los antioxidantes..



Rendering en America Latina

Rendering en LA sobrepasa 6 M ton de productos destinados a consumo animal, grasas refinadas, mascotas y oleoquímica

- El objetivo buscado para subproductos son:
 - Índice de Peróxido < 10 meq / kg grasa para grasas y aceites
 - Índice de Peróxido < 10 - 15meq / kg grasa para Harinas
- A pesar de los Objetivos, el comportamiento oxidativo de las Harinas es muy variable y frecuentemente insatisfactorio.
- El monitoreo permanente contribuye a la capacidad de mejorar la calidad
- Kemin realiza > 5000 analisis por año para clientes en Latinoamerica

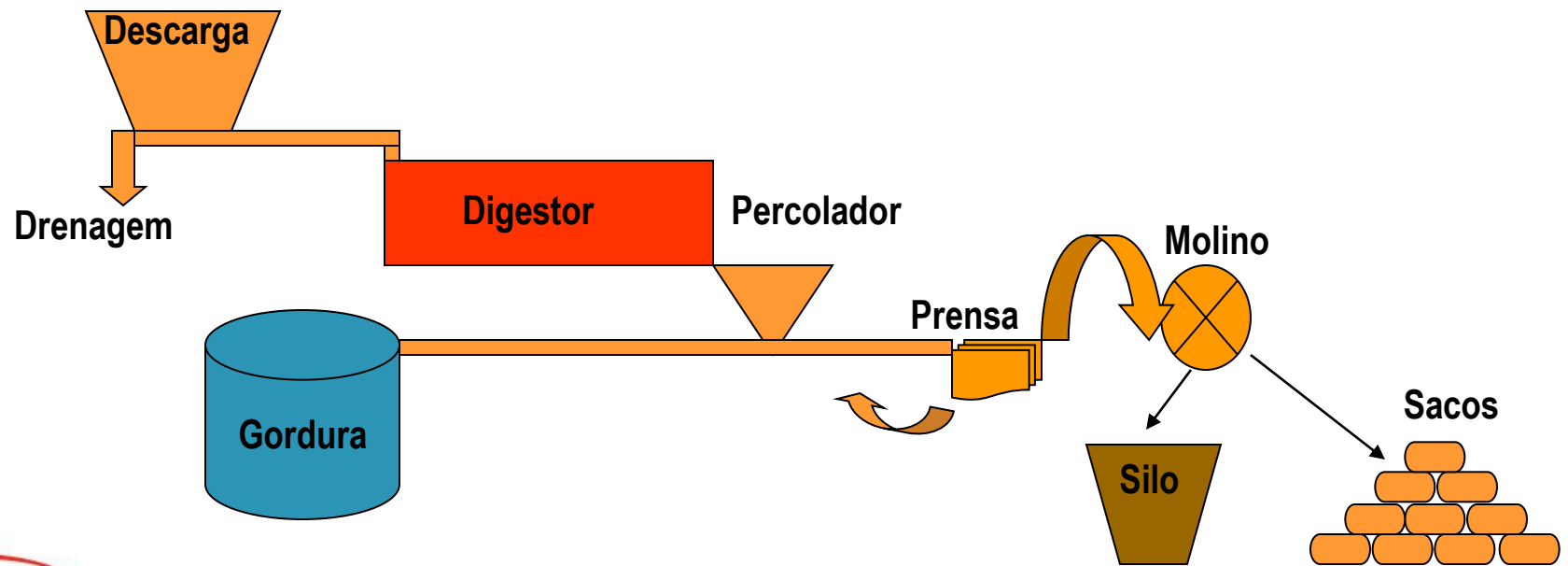


Programa para mantenimiento de la estabilidad de Materiales de Rendering.

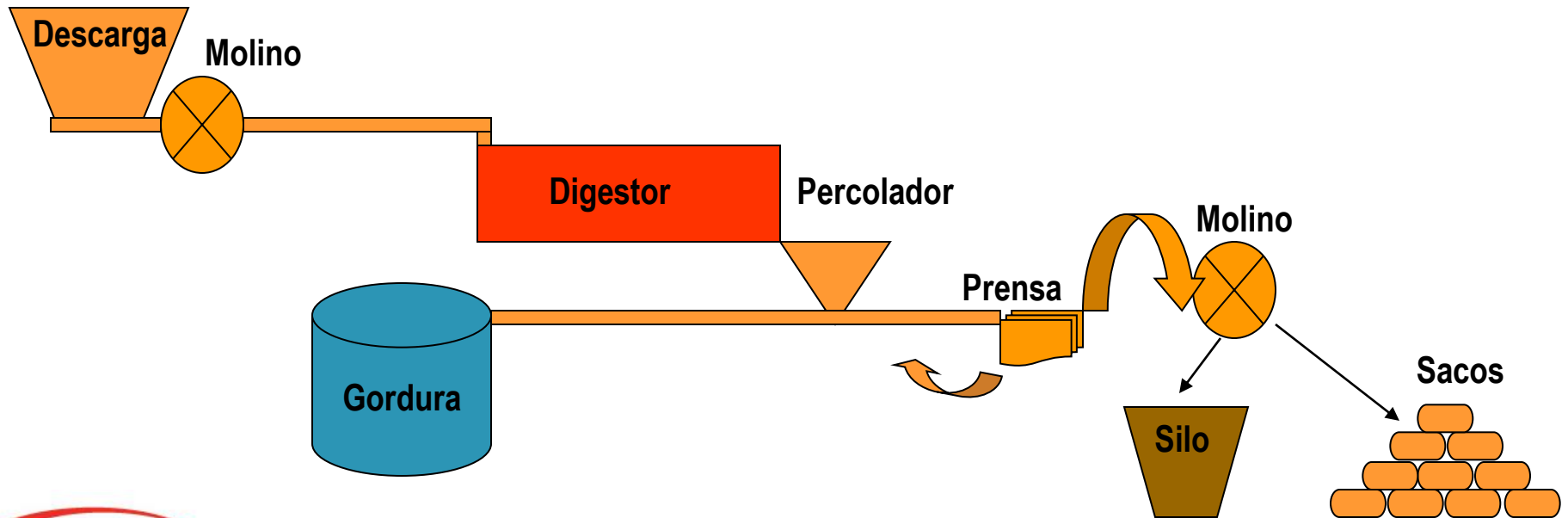
- La pro-oxidación de los materiales de rendering, varia según:
 - Fuente de la Materia Prima
 - Estacionalidad, especialmente temperatura.
 - Proceso, especialmente temperatura y presión.
 - Aplicación de antioxidante desporejo o ausente.
 - Cambios de Personal en la Planta.
- Un programa de monitoreo es recomendable para:
 - Rápida reacción ante los cambios
 - Componente adicional al programa de Aseguramiento de Calidad.
 - Incremento de la confianza y agrega valor a los productos de Rendering.
 - Una variedad de test son necesarios para comprender el status oxidativo de los diferentes sustratos.



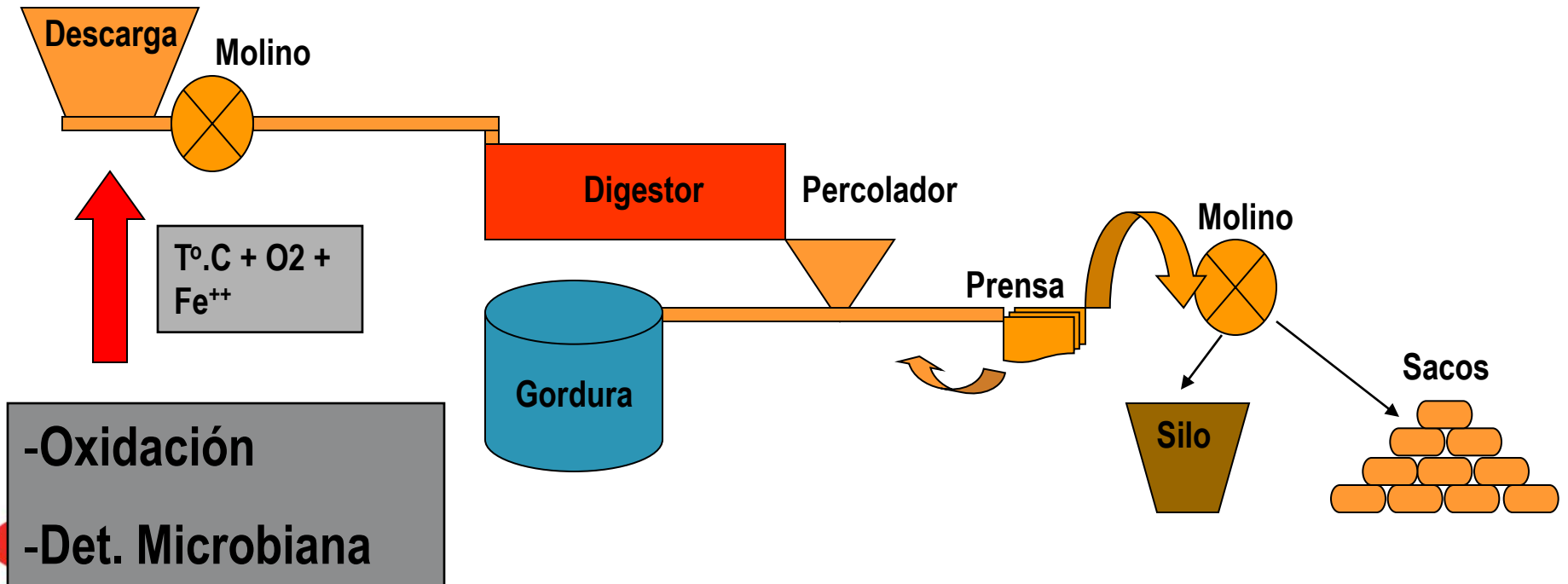
Flujo del Proceso (Har. Visceras)



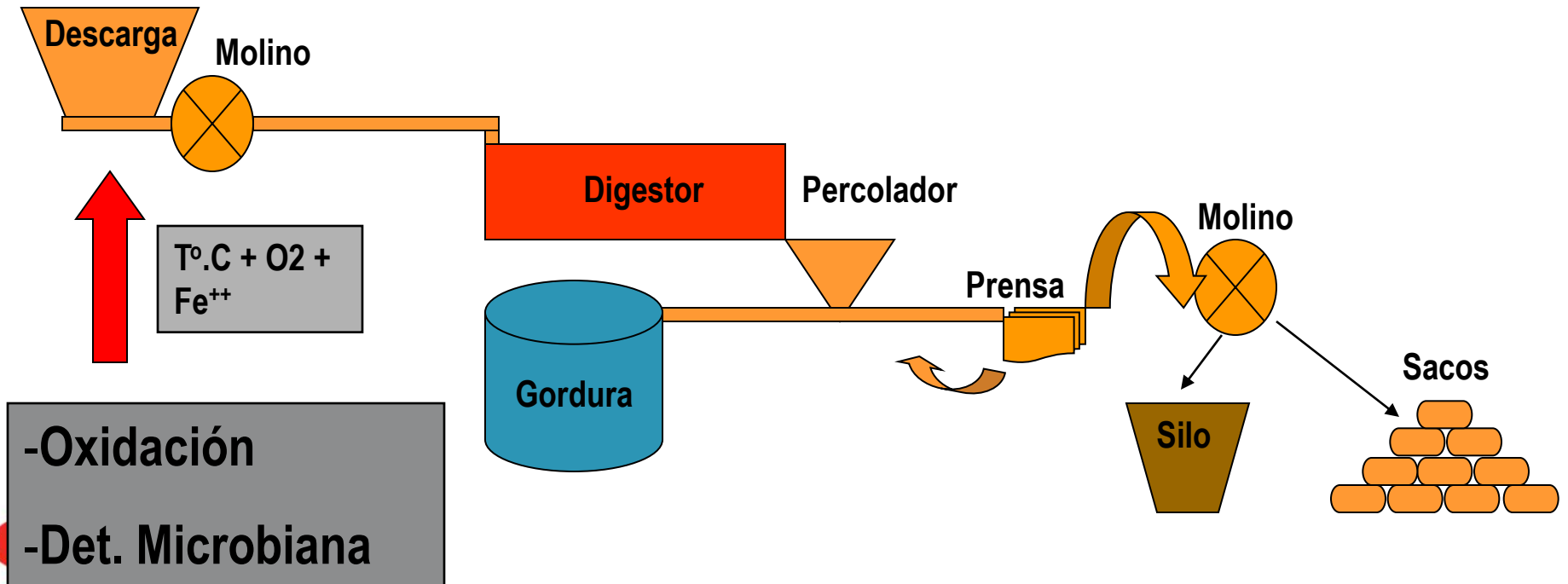
Flujo del Proceso (Har. Carne y Huesos)



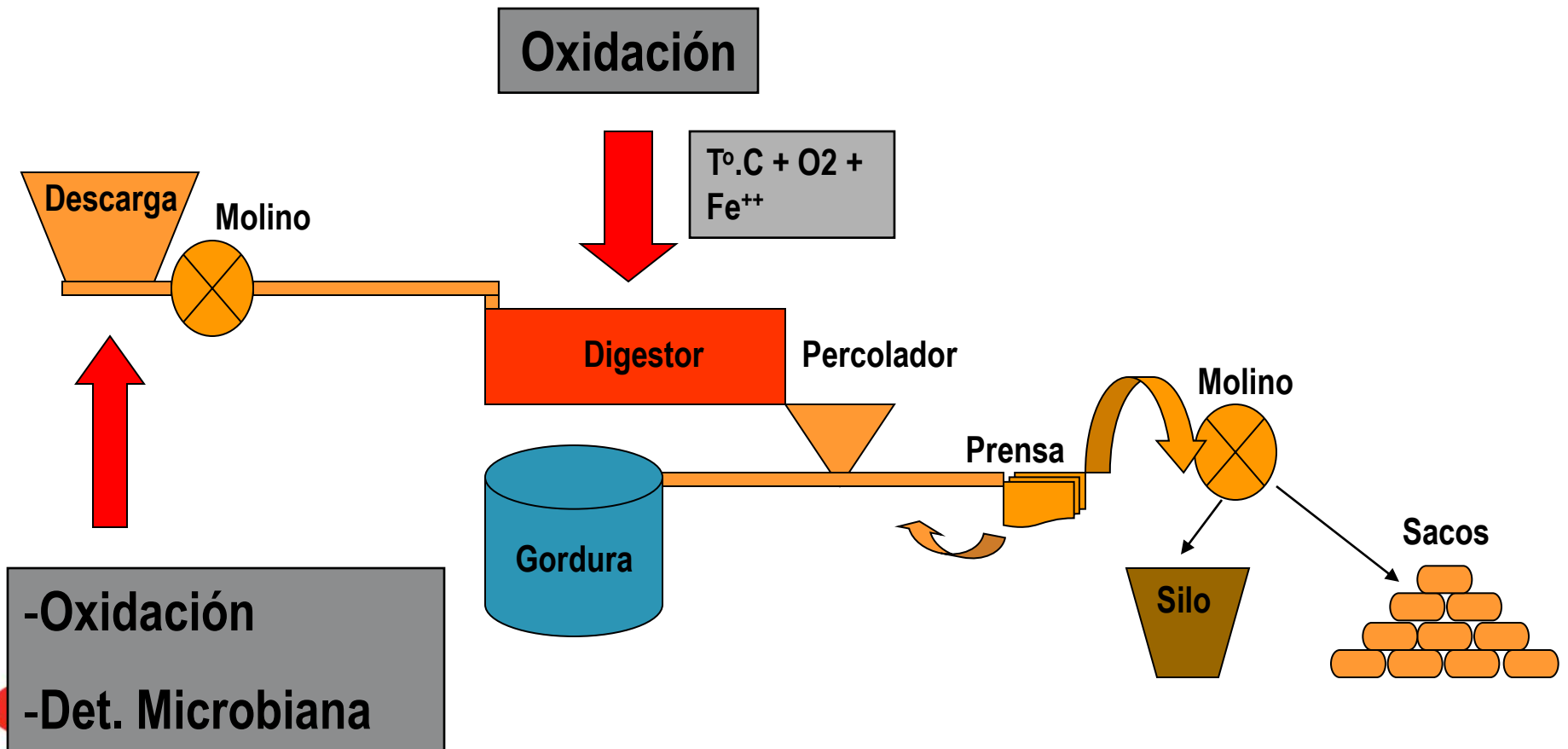
Flujo del Proceso (Puntos Criticos)



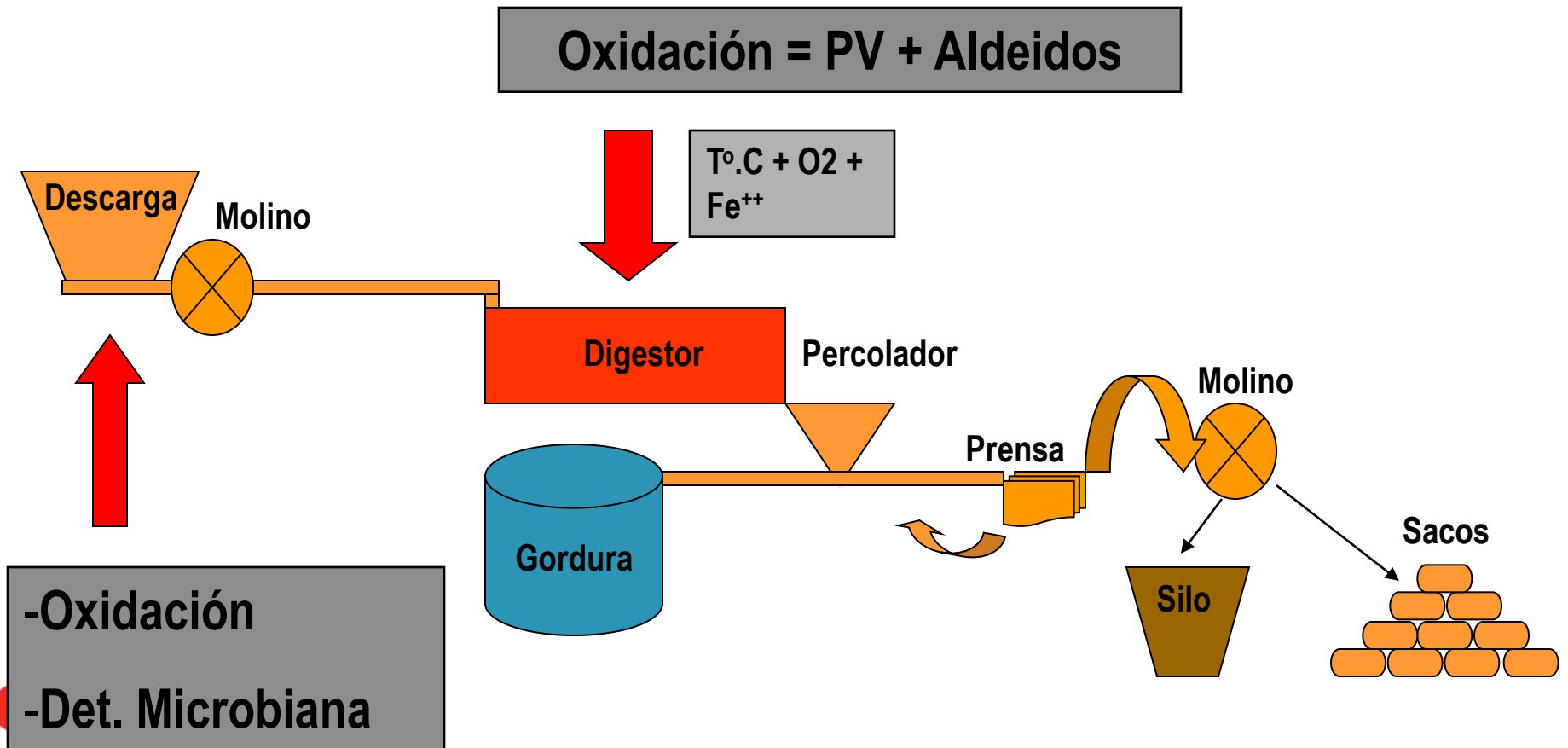
Flujo del Proceso (Puntos Criticos)



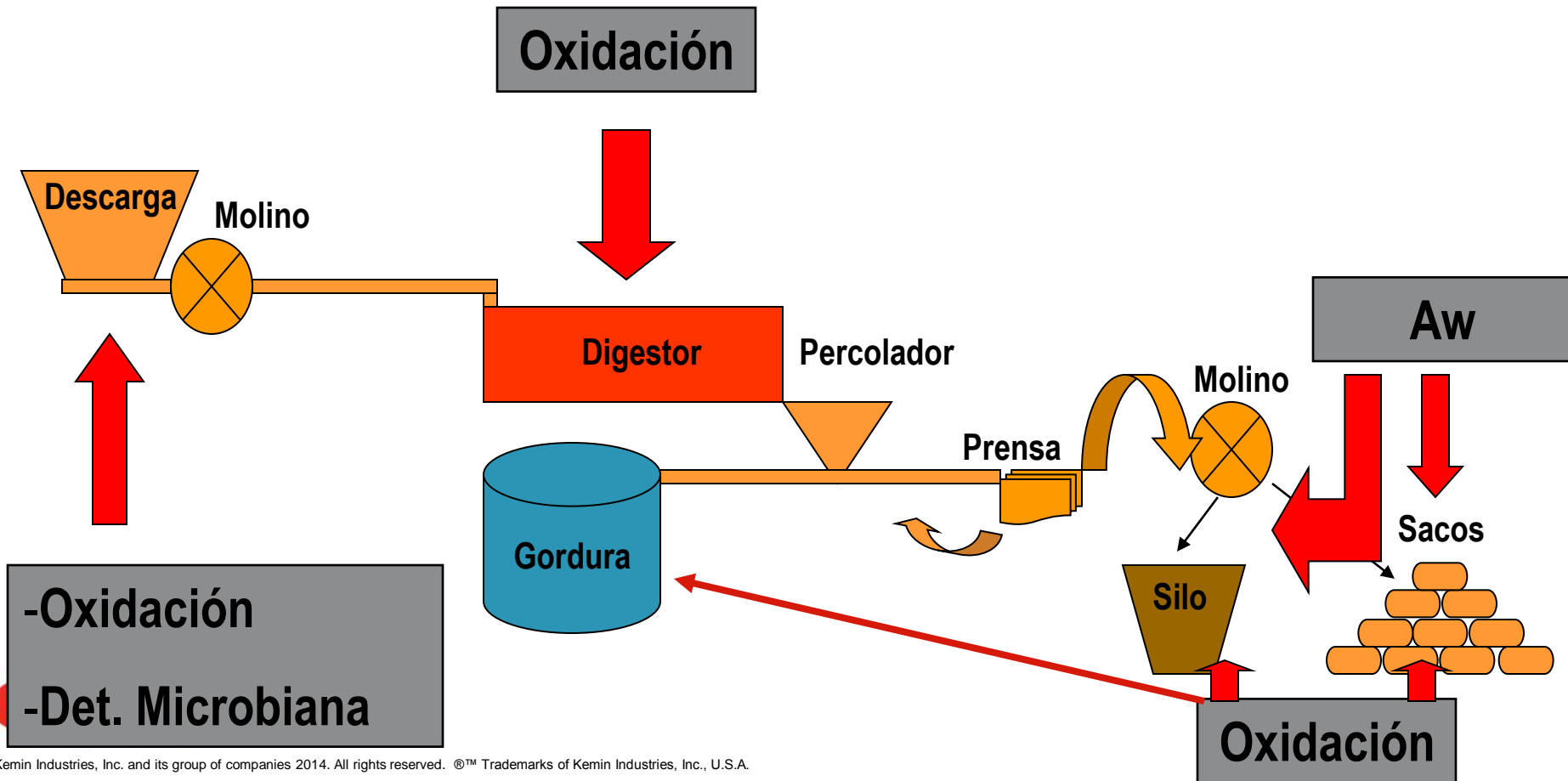
Flujo del Proceso (Puntos Criticos)



Flujo del Proceso (Puntos Criticos)



Flujo del Proceso (Puntos Criticos)



Variabilidad en Aceite de Pollo

			Poultry Oil			
	samples		PV (meq / kg fat)	BHA (ppm)	BHT (ppm)	EQ (ppm)
Argentina	40	max	4,70	2070,00	778,00	731,00
		min	0,50	32,00	4,00	6,00
		AVE	1,51	453,08	220,20	110,58
Chile	7	Max	6,00	186,00	332,00	114,00
		Min	0,60	7,00	89,00	16,00
		AVE	2,00	91,40	173,40	53,67
Colombia	6	max	2,10	0,00	948,00	15,00
		min	0,10	0,00	2,00	13,00
		AVE	1,10	0,00	475,00	14,00
Mexico	13	max	12,20	154,00	363,00	11,00
		min	0,70	2,00	3,00	11,00
		AVE	4,54	59,83	104,30	11,00



Internal Kemin Data SD-14-00008

Variabilidad en Grasa Vacuna/Sebo

		Summary FAT					
	Samples		PV (meq / kg fat)	BHA (ppm)	BHT (ppm)	EQ (ppm)	TBHQ (ppm)
Argentina	10	max	3,60	450,00	432,00	0,00	0,00
		min	0,20	0,00	243,00	0,00	0,00
		ave	0,85	97,60	390,43	N/A	N/A
Chile	20	Max	4,90	82,00	234,00	168,00	158,00
		Min	0,60	3,00	4,00	9,00	19,00
		Ave	2,03	39,00	83,07	99,25	88,50
Colombia	6	max	0,50	1,00	278,00	5,00	0,00
		min	0,10	1,00	84,00	5,00	0,00
		ave	0,38	1,00	161,40	5,00	N/A
Mexico	94	max	6,30	1157,00	979,00	11,00	0,00
		min	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
		average	2,46	53,56	50,07	8,00	N/A



Internal Kemin Data SD-14-00008

1. *Diagnostico*

- Alimento terminado

<u>Analyte</u>	<u>Result</u>	<u>Units</u>
Peroxide Value	0.08	mEq/kg Sample
BHA	<1	ppm
BHT	55	ppm
TBHQ	<5	ppm
EQ	<5	ppm
Hexanal	3	ppm
2.4-Decadienal	1	ppm
Water Activity	0.653	
Moisture	10.58	%



1. *Diagnostico*

- Harina de Carne

<u>Analyte</u>	<u>Result</u>	<u>Units</u>
Peroxide Value	5.63	mEq/kg Sample
BHA	<1	ppm
BHT	1	ppm
TBHQ	<5	ppm
EQ	<5	ppm
Hexanal	253	ppm
2.4-Decadienal	42	ppm
Water Activity	0.435	
Moisture	6.21	%



Metodos para establecer la estabilidad oxidativa.

Equipo de bomba de oxígeno

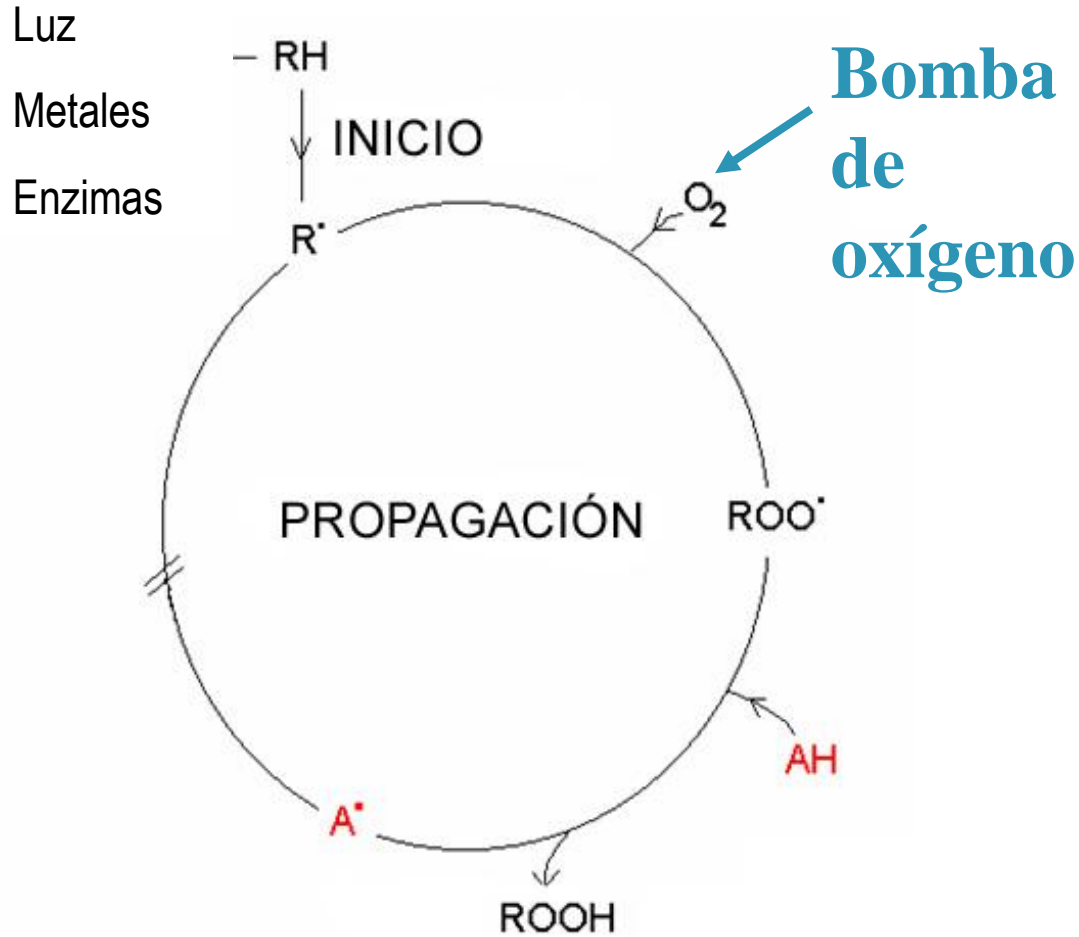


Parr Instruments parrinst.com



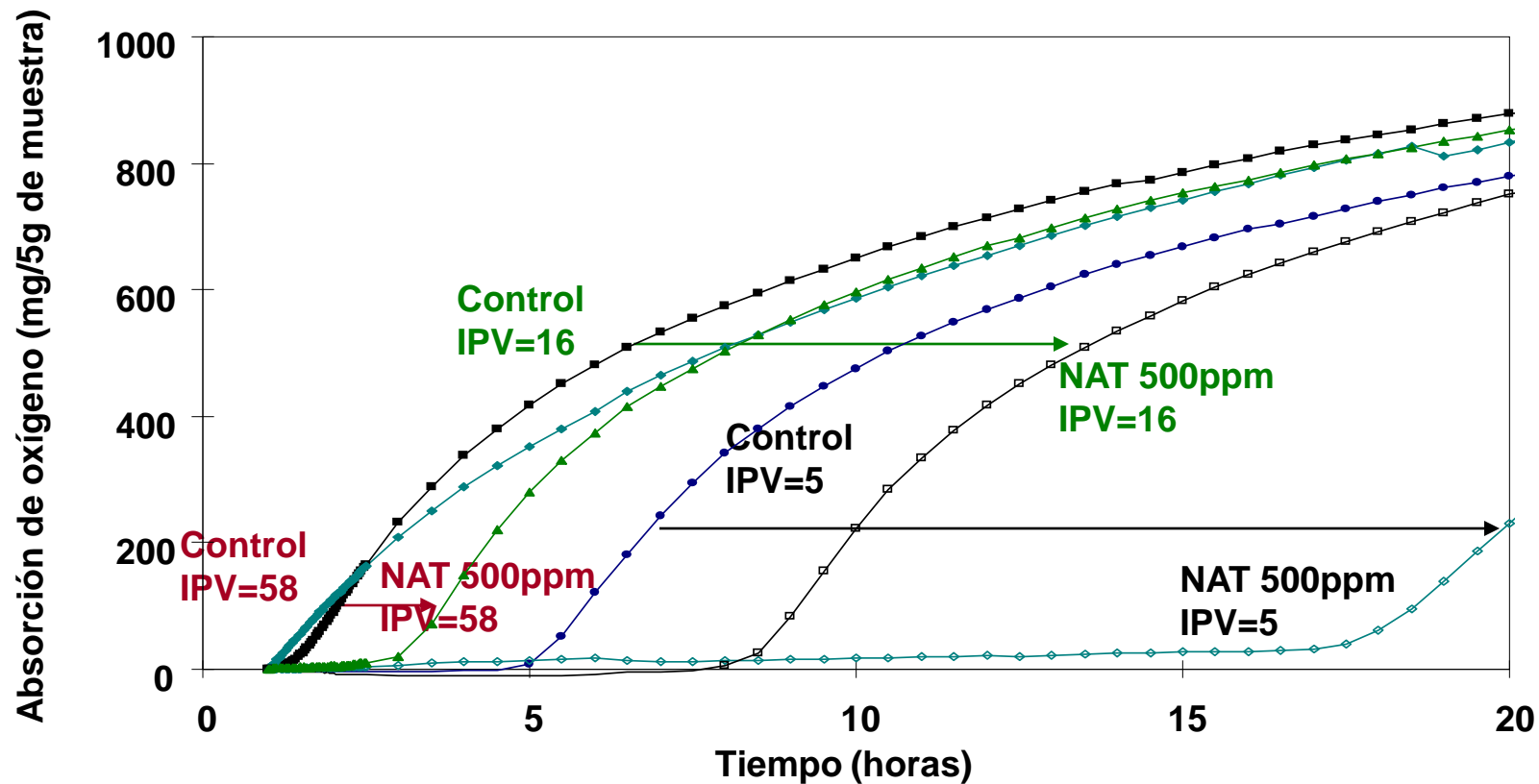
Principio de la bomba de oxígeno

Principio de la bomba de oxígeno



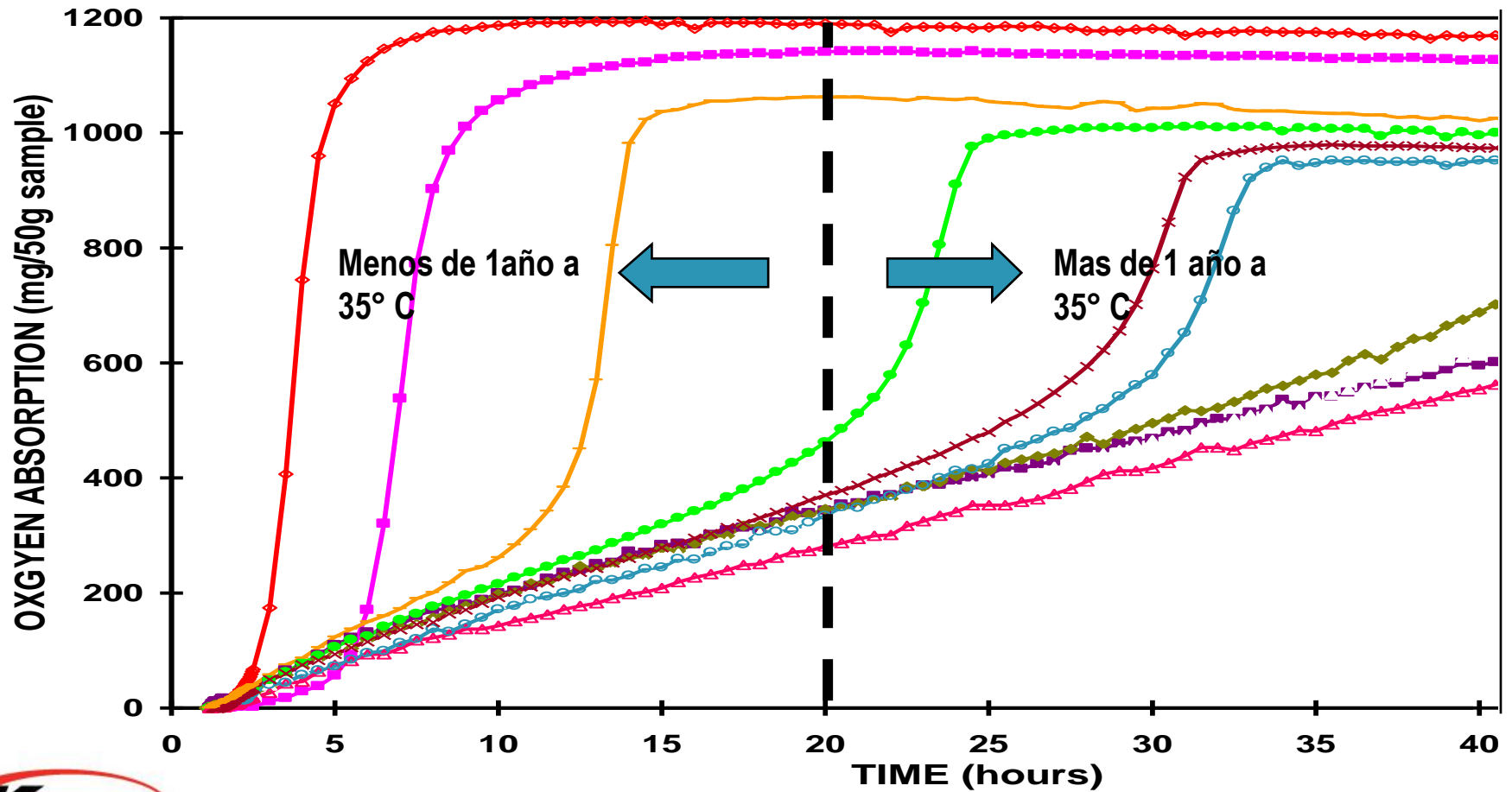
Kemin Internal Data PRE-12-00055

Correlación Entre el Valor de Peróxido Inicial y la Estabilidad Oxidativa en Grasas de Cerdo



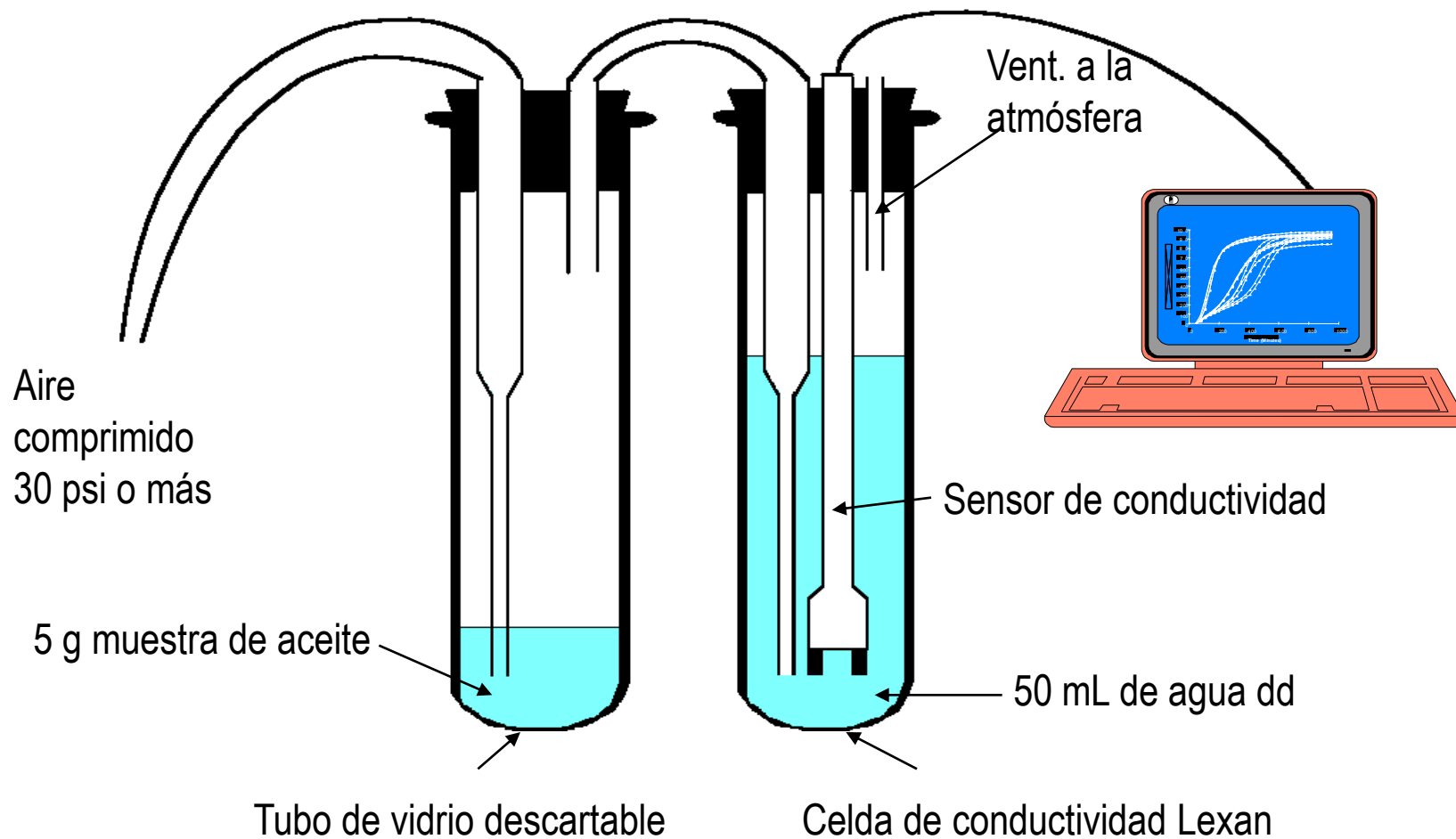
Kemin Internal Data PRE-12-00055

Bomba de Oxígeno vs Estabilidad

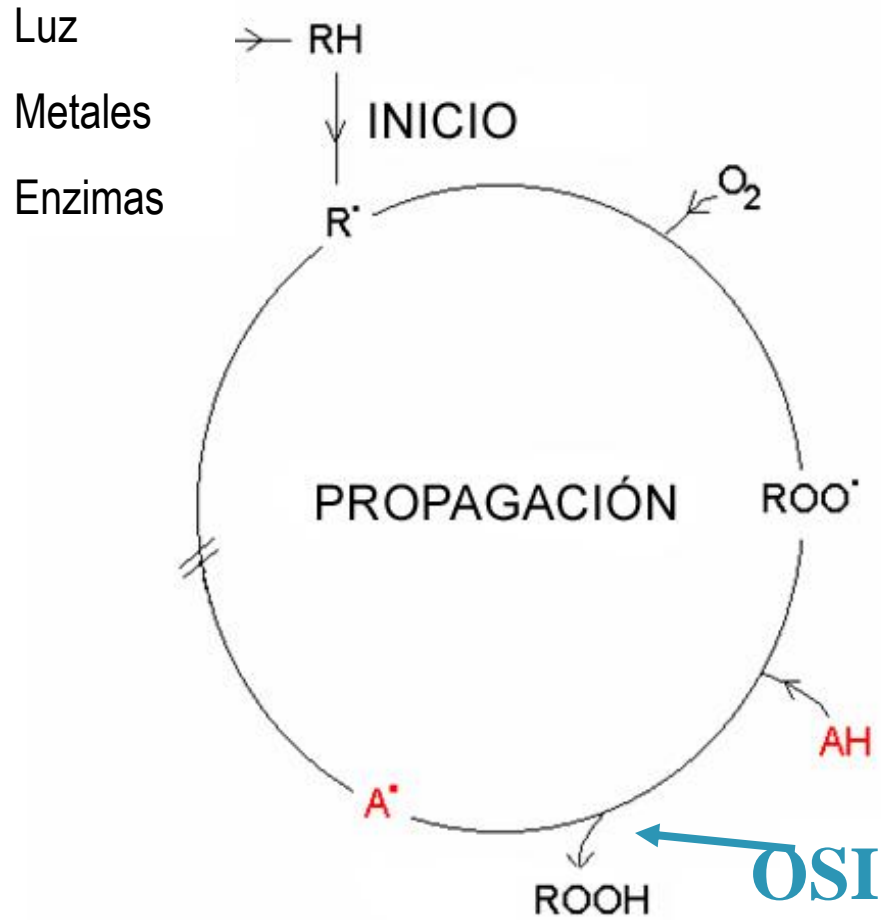


Kemin Internal Data PRE-12-00055

Método para establecer la estabilidad : OSI

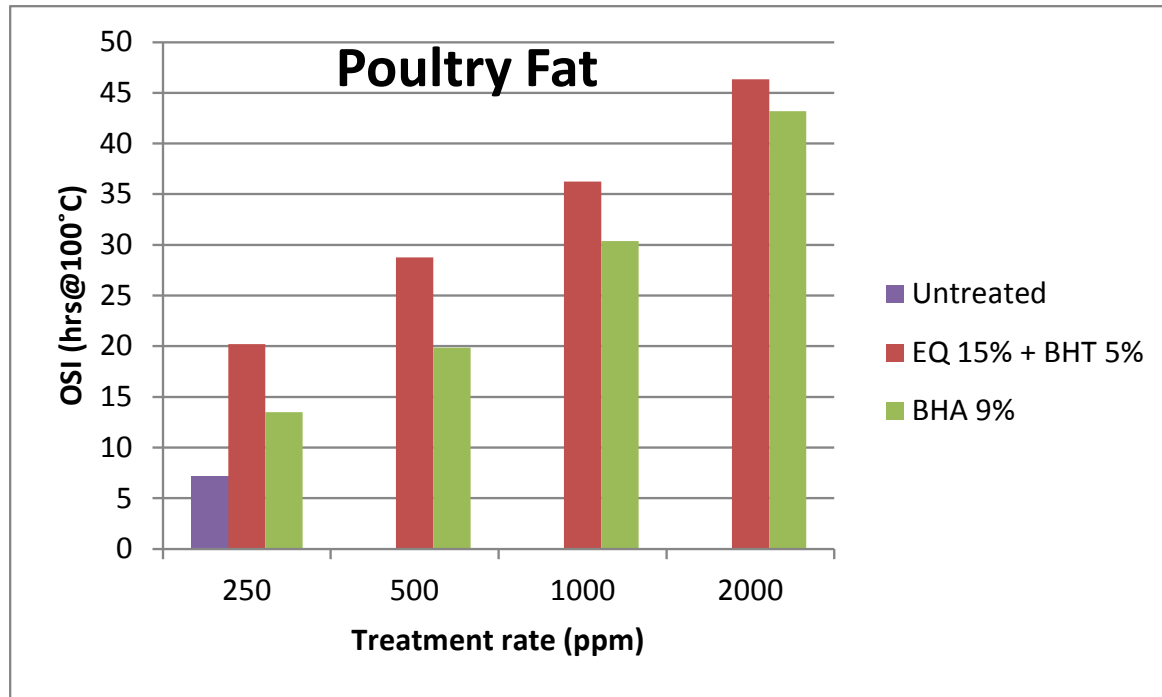


Principio del OSI



Kemin Internal Data PRE-12-00055

Principio del OSI



Programa para mantener la estabilidad de Materiales de Rendering.

- Consideraciones sobre el Programa.
 - . Optimización de mezcla sinérgica basado en el proceso y
 - Tipo de materia prima y prácticas de manejo.
 - Temperatura y presión de proceso de Rendering.
 - Optimización de Mezcla Sinérgica según el sustrato.
 - Variación estacional en tipo y dosis de aplicación de antioxidante
 - Seguimiento de parametros de oxidación, PV, Residualidad, estabilidad.



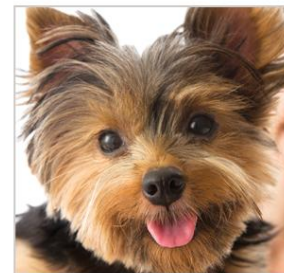
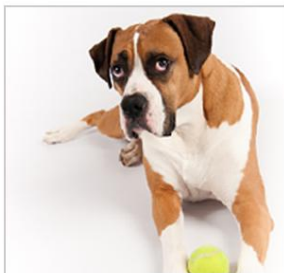
Grado de pérdida de substâncias antioxidantes (%) durante la fabricación del pet food

INDUSTRIAS

Etapa del Proceso	Desafío Bajo	Desafío Alto
Extrusión	15	35
Secado	20	45
Total	32	64

50%





Gracias!

Costa Rica
16 – 17 Septiembre 2014

Kemin Contact: Jose Paulin
Jose.paulin @kemin.com



INSPIRED MOLECULAR SOLUTIONS™

