



SECCION TECNICA
REVISION OFICINA
CLASE A-23
INVENTOR J

362253

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR PROTEINA DEL PESCADO",
a favor de la firma estadounidense JOHN J. RYAN & SONS, INC.
residente en 445 Park Avenue, NUEVA YORK; N.Y. (EE.UU.)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Un procedimiento para recuperar un hidrolizado proteínico de pescado entero o producto del pescado, como por ejemplo harina de pescado, que comprende digerir una lechada homogeneizada del pescado a temperatura elevada,
5. en un medio ácido, a pH de 1 aproximadamente, y separar y purificar la fase acuosa de la etapa de digestión; el hidrolizado proteínico resultante del procedimiento anterior tiene un contenido extremadamente bajo de aceite de pescado y en consecuencia es más agradable al paladar y resistente a la descomposición.
- 10.



Exposición del invento

- La recuperación del contenido proteínico del pescado entero o de la porción que queda después de separar las partes convencionales vendibles, o de los productos de pescado, en forma estable y agradable al paladar implica normalmente una digestión del pescado en forma subdividida, en un medio ácido o neutro, con temperatura y presión elevadas, seguido por una separación de las capas resultantes de la etapa de digestión y por concentración consecutiva; en algunos procedimientos se incluye otro tratamiento todavía para eliminar los contaminantes de ácido y/o sal.
- 5.
- 10.

- Hasta ahora, los procedimientos para recuperar el contenido proteínico han dado un producto que tiene un porcentaje importante de aceite residual de pescado. Por ejemplo, el procedimiento descrito en la patente norteamericana N° 2.589.287 proporciona un producto de "pescado líquido", por llamarlo así, que tiene una concentración de aceite de 5 a 10% aproximadamente respecto al contenido de materia sólida seca de proteína (N x 6,25), aceite y cenizas.
- 15.

- Sorprendentemente, se ha descubierto que efectuando la digestión con un pH de 1 aproximadamente, seguida por separación y purificación de la fase acuosa resultante, se obtiene un hidrolizado de proteína con una concentración de aceite menor del 0,15 % y sin embargo se obtiene una recuperación elevada del contenido original de proteína.
- 20.
- 25.



5. A pH de 0,5 a 1,5 se ha obtenido una recuperación superior al 50% del valor proteínico presente en el producto tratado originalmente. A pH 1,5, el contenido de aceite fue de 0,12%; y a pH 0,5, el contenido de aceite fue inferior a 0,1%.

10. En general, el procedimiento comprende digerir pescado o productos de pescado, finamente divididos, a pH de 1 aproximadamente. Se usa de preferencia ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Cuando la masa tiene el pH apropiado, se la expone a temperatura elevada. Puede utilizarse presión superior a la atmosférica. Se ha comprobado que una temperatura de 120°C y una presión de 15 psig por un período de 15 minutos resultan apropiadas, aunque puede emplearse una gama distinta de temperatura, presión y período de tratamiento.

15.

20. Cuando se usa pescado entero o un residuo de éste, la subdivisión puede lograrse por molturación y maceración del pescado en un medio acuoso, de ordinario, pero no necesariamente, que contenga una cantidad apropiada de antioxidante y, preferentemente, en atmósfera inerte.

25. Si se desea, cuando se utiliza pescado entero, la etapa de molturación y maceración puede seguirse de una separación, por ejemplo mediante centrifugación, para eliminar las espinas y las escamas, con lo que el líquido sobrenadante queda constituido principalmente por agua, proteína y



aceite de pescado. Alternativamente, el precipitado procedente de esta separación (espinas y escamas) puede someterse a extracción acuosa para separar otras cantidades de proteína y aceite. Las fracciones sobrenadantes de cada una de las separaciones pueden combinarse y tratarse de la manera que se ha descrito antes.

5.

Después de la digestión con ácido, puede enfriarse la masa, si se desea, y separarse del líquido sobrenadante el material insoluble resultante, de ordinario un sólido flocculento, por ejemplo mediante centrifugación desespumante o filtración. Si no se han separado las espinas, se las pueden sedimentar como capa de fondo.

10.

La acidez de la fase líquida que contiene el hidrolizado proteínico disuelto puede luego neutralizarse por adición de base o, preferentemente, pasándola por un medio apropiado cambiador de iones hasta el pH deseado.

15.

Si se desea recuperar en forma sólida el hidrolizado proteínico, el líquido neutralizado puede someterse a una etapa de secado, por ejemplo mediante pulverización o rociadura.

20.

El producto resultante de la etapa de secado es ordinariamente de color amarillo pálido a castaño. El producto puede decolorarse todavía más pasando la solución acuosa neutralizada de proteína, preferentemente antes del secado,



por una absorción de carbón o un cambio de iones.

Como productos secundarios del procedimiento que se ha descrito antes pueden obtenerse un aceite y producto mineral. El aceite puede refinarse por procedimientos tales como extracción con disolventes, calentamiento y presión u otros métodos conocidos por los expertos en la materia.

El producto mineral se obtiene sometiendo el precipitado procedente de la primera etapa de centrifugación, y que consiste principalmente en espinas y escamas, a un tratamiento con ácido a temperatura y presión elevadas. Ejemplos de ácidos apropiados son el clorhídrico y el sulfúrico.

Otra característica de este invento es la preparación directa de un hidrolizado proteínico que tiene un contenido mineral dietéticamente útil, sobre todo por lo que atañe a los elementos calcio y fósforo. En experimentos sobre la harina de pescado del Peru, el contenido de minerales del hidrolizado proteínico preparado calentando a 121°C por 15 minutos a pH 1 fue, respectivamente, de 16,3 y 16,4% cuando se utilizó resina IRA 93 (que se describe más adelante); y de 18,0 y 19,2% cuando se empleó resina IRA 68 (que se describe más adelante). Esto puede compararse favorablemente con el contenido de minerales de la harina original de pescado del Peru, que fue de 14,1% respecto al peso en seco.



- Para preparar un hidrolizado proteínico rico en minerales a partir de pescado entero, no se separan los sólidos resultantes de la molturación y la maceración iniciales, sino que se someten junto con el líquido al tratamiento ácido a pH de 1 aproximadamente. Durante esta etapa se disuelve en el líquido una cantidad importante del contenido de minerales y es retenida en él hasta la etapa de secado. Los sólidos no disueltos que quedan después del tratamiento con ácido pueden separarse durante la etapa de separación del aceite.
- 5.
10. El invento se ilustra también en los Ejemplos que siguen.

EJEMPLO I

1. Desintegración.

15. Se mezclaron 240 gramos de arenque fresco de la composición siguiente:

Agua	188,2 g
Aceite	8,8 g
"Proteína cruda" (nitrógeno total x 6,25)	35,8 g
Cenizas (preparadas a 650-700°C)	5,54 g
20. Componentes no identificados	1,66 g

con 480 cc de agua desionizada y 0,5 g de hidroxí-anisol butilado, en una mezcladora de gran velocidad, por 8 minutos y bajo atmósfera de nitrógeno.



2. Separación de líquidos y sólidos.

- Se centrifugó la masa procedente de (1) en un rotor angular, con una fuerza centrífuga relativa variable de 2000 a 5000 veces la gravedad, por 5 minutos. Al final de la centrifugación, se decantó el líquido sobrenadante y, después de añadir 240 cc de desionizada, se volvió a someter el precipitado a la mezcla de la etapa (1) por un período de 2 minutos y luego a centrifugación y se separó el líquido sobrenadante. Se combinaron las capas sobrenadantes procedentes de cada centrifugación y se sometieron a un tratamiento con ácido de la manera que más adelante se describe con mayor detalle.

El precipitado dio el análisis siguiente:

	Ceniza	2,4 g
15.	Proteína cruda	3,9 g
	Aceite	0,2 g
	Material no identificado	0,2 g.

3. Tratamiento con ácido.

- Al líquido sobrenadante combinado se añadieron 206 cc de ácido clorhídrico concentrado (al 38%) para lograr una concentración final de ácido clorhídrico 3-n. El pH de la masa resultó inferior a 1. Se calentó la masa a 120°C y con una presión de vapor de 15 libras por pulgada cuadrada, durante 60 minutos. A continuación se enfrió la masa hasta la temperatura ambiente. A esta temperatura aparecie-



- ron dos fases, una de líquido límpido y la otra de sólido flocculento que flotaba en el líquido. Se filtró la masa por un papel de filtro Whatman N° 12 para separar el líquido y el sólido, y la parte sólida (torta del filtro) se lavó repetidamente con agua desionizada para eliminar el exceso de ácido y se filtró. Los filtrados se combinaron con el filtrado inicial y se sometieron a un tratamiento de cambio de iones de la manera que se describe más adelante.
- 5.

La torta del filtro dio el análisis siguiente:

10.	Aceite	8,6 g
	Proteína cruda	0,9 g
	Ceniza	0,04 g
	Material no identificado o pérdida	0,36 g.

4. Tratamiento de cambio de iones.

15. Los filtrados procedentes de la etapa de tratamiento con ácido se pasaron por un lecho de una resina cambiadora de aniones débilmente básica, como la Amberlite IRA-93, producida por Rohm & Haas, de Filadelfia, Pensilvania, con el fin de eliminar cualquier ácido clorhídrico residual y de purificar más el producto.
- 20.

Como se informa en el Boletín IE-106-66, de Diciembre de 1966, de la Rohm & Haas, la Amberlite IRA-93 es una resina cambiadora de aniones macrorreticular, débilmente básica y que contiene funcionalidad de amina terciaria dentro de



una matriz de estireno-divinilbenceno.

Después de secar por congelación el efluente del lecho cambiador de iones, se obtuvieron 35,2 g de material seco, que dio el análisis siguiente:

5.	Proteína cruda	31 g
	Ceniza	3,1 g
	Material no identificado	1,1 g
	Aceite, no más de	< 0,002%

10. El producto secado por congelación resultó un polvo de color salmón pálido, completamente soluble en agua y con un olor agradable como de camarones.

EJEMPLO II

15. Se sometió a un tratamiento de cambio de iones, utilizando Amberlite IRA-68, un filtrado preparado como en las etapas 1 a 3 del Ejemplo I. Después de secar el efluente por congelación, se obtuvo un polvo de color rosa pálido, completamente soluble en agua y con un agradable olor como de camarones. El análisis dio los datos siguientes:

20.	Proteína cruda	88	%
	Cenizas	8,1	%
	Aceite	0,001	%



EJEMPLO III

5. Se preparó a partir de anchovita una harina de pescado peruana. Se mezclaron 250 g de la harina de pescado, 625 cc de agua desionizada, 1,5 g de hidroxí-anisol butilado y 200 cc de ácido clorhídrico concentrado (al 38%) y se calentó la mezcla a 120°C y con presión de vapor de 15 libras por pulgada cuadrada durante 60 minutos. El pH de la masa resultó ser inferior a 1.

10. Luego se enfrió la mezcla hasta la temperatura ambiente y se la filtró en papel de filtro Wharman N° 12. Se lavó la torta del filtro con seis porciones de agua desionizada, hasta un total de 1500 cc. Se combinaron todos los filtrados con inclusión del filtrado procedente de la filtración inicial y se secó la torta del filtro, que dio el análisis siguiente:

15.

Aceite	26,2 g
Proteína cruda	13,4 g.

20. Los filtrados combinados se pasaron por un lecho de amberlite IRA-93 y se secó por congelación el efluente. El producto secado por congelación ascendió a 152,7 gramos y dió el análisis siguiente:

25.

Proteína cruda	128,7 g
Cenizas	21,0 g
Material no identificado	4,0 g
Aceite	0,02%.



El producto resultó ser un polvo higroscópico de color castaño claro, completamente soluble en agua y con aroma agradable parecido al del caldo.

EJEMPLO IV

5. Se mezclaron 100 g de harina de pescado del Peru, 250 cc de agua desionizada, 0,5 g de hidroxí-anisol butilado y 65 cc de ácido clorhídrico concentrado (al 38%) y se calentó la mezcla a 120°C con una presión de vapor de 15 libras por pulgada cuadrada durante 15 minutos. El pH de la mezcla al final de la cocción era de 1. Se enfrió la mezcla y se la filtró en papel de filtro Whatman N° 12. Se lavó la torta del filtro con un total de 400 cc de agua desionizada, se pasaron el filtrado y las lavazas por un lecho de Amberlite IRA-93 y se secó por congelación el efluente. El producto ascendió a 50,4 g y dio el análisis siguiente:

Proteína cruda	37,6 g
Cenizas	8,2 g
Material no identificado	4,6 g
Aceite	0,03%.

20. EJEMPLO V

Se mezclaron 100 g de harina de pescado del Peru, 300 cc de agua desionizada, 0,5 g de hidroxí-anisol butilado y 45 cc de ácido sulfúrico concentrado (al 95%) y se calentó la



mezcla a 120°C y con presión de vapor de 15 libras por pulgada cuadrada por 15 minutos. El pH de la mezcla al final de la coción era de 1,25. Se enfrió la mezcla y se la filtró en papel de filtro Whatman N° 12. Se lavó la torta del filtro con un total de 605 cc de agua desionizada, se pasaron inmediatamente el filtrado y las lavazas por un lecho de Amberlite IRA-93 y se secó el efluente por congelación. El producto ascendió a 44 g, que contenían:

	Proteína cruda	37,8 g
10.	Cenizas	5,4 g
	Material no identificado	0,77 g
	Aceite	0,08 %.

Debe entenderse que la expresión "pescado" que aparece en las reivindicaciones que siguen significa pescado entero, residuos de pescado o productos del pescado, salvo cuando se indique otra cosa.



N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para recuperar proteína del pescado, caracterizado porque incluye la etapa de someter el pescado, finamente dividido, a un tratamiento con ácido a temperatura elevada efectuándose el tratamiento con ácido a pH 1,5 o menos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el ácido se elige en el grupo constituido por el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incluir las etapas de separar las fases líquida y sólida resultantes y someter el líquido separado a un tratamiento cambiador de iones con una resina cambiadora de aniones debilmente básica.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la resina cambiadora de iones tiene funcionalidad de amina terciaria dentro de una matriz de estireno-divinilbenceno.
20. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado por comprender:
 - (a) someter pescado finamente dividido a un tratamiento con



- ácido de pH de 1 aproximadamente, temperatura de 120°C aproximadamente y presión de 15 psig por un período de 15 minutos,
- (b) separar de la fase sólida la fase líquida resultante,
- (c) someter la fase líquida procedente de (b) a un tratamiento de cambio de iones con una resina cambiadora de iones debilmente básica, y
5. (d) secar el efluente procedente de (c).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el ácido se elige en el grupo constituido por el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico.
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la resina cambiadora de iones contiene funcionalidad de amina terciaria en una matriz de estireno-divinilbenceno.
8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que (a) se efectúa en presencia de un antioxidante y en atmósfera inerte.
15. 9. Procedimiento para recuperar proteína del pescado. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 20.

Madrid, a 8 ENE. 1969

p.a.

JOSÉ RODRÍGUEZ
P. P.
firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ