



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**“ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE CICLO DE VIDA Y
RIESGOS PARA EL DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE
PROCESAMIENTO SUSTENTABLE DE LÍPIDOS”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS**

PRESENTA:

I.Q. RAFAEL MONSIVÁIS ALONSO

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALICIA ROMÁN MARTÍNEZ

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

SEPTIEMBRE 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

“ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE CICLO DE VIDA Y
RIESGOS PARA EL DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE
PROCESAMIENTO SUSTENTABLE DE LÍPIDOS”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA:

I.Q. RAFAEL MONSIVÁIS ALONSO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ALICIA ROMÁN MARTÍNEZ

SINODALES

PRESIDENTE: DRA. ALICIA ROMÁN MARTÍNEZ

SECRETARIO: DR. ALEJANDRO ROCHA URIBE

VOCAL 1: DR. JORGE F. TORO VÁZQUEZ

VOCAL 2: M.C. FRIDA V. PÉREZ LÓPEZ
HUVI INGENIERÍA, SAN LUIS POTOSÍ

VOCAL 3: DR. JUAN IGNACIO LAIGLECIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO NEGRO, ARGENTINA

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

SEPTIEMBRE 2020

Proyecto realizado en el:

Laboratorio de Intensificación de Procesos
y en el Centro de Cómputo de Posgrado de la
Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Con el financiamiento de:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
Beca-Tesis
Del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACyT) No. de apoyo: 931139
No. de convocatoria: 130918

El programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos
de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC)
del CONACyT, registro 000588 en el Nivel Maestría (Consolidado).
Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 931139

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer a mi directora de tesis, la Doctora Alicia Román Martínez, ya que, sin su valiosa instrucción y constante apoyo, este trabajo no hubiera sido posible. Su incesante confianza en el proyecto y en mí como investigador, son la piedra angular del mismo.

A mis tutores, el doctor Alejandro Rocha Uribe, y el doctor Jorge Fernando Toro Vázquez por las sugerencias, comentarios, asesoramiento y apoyo en cuestiones teóricas y experimentales que consolidaron el desarrollo del trabajo.

A Humberto López Montiel y Frida Violeta Pérez de HUVI Ingeniería, así como a Alma Delia Montante Montelongo por la propuesta del proyecto y otorgarme la oportunidad de llevarlo a cabo.

A mis compañeros del PCBP que fueron un importante apoyo moral, principalmente a Ismael por su retroalimentación y paciencia, a Emmanuel por su invaluable amistad y a Felipe por su acompañamiento y guía. Agradecimientos especiales a mis compañeros y docentes del Laboratorio de Ingeniería en Alimentos por su asesoramiento en la cuestión de análisis experimentales.

Un agradecimiento especial a mis padres Gabriel y María del Pilar por ser los principales promotores de mis sueños, de mi crecimiento como persona y como profesional. Les dedico el presente trabajo ya que todo lo que soy y lo que he logrado no hubiera sido posible sin su apoyo incondicional y cada una de sus acciones que me han guiado durante mi vida.

A mis hermanos María del Pilar, Elisa, Gabriel y Ernesto; y a mi pareja Ana, que me han apoyado durante toda mi trayectoria, así como a mis amigos y familiares. Gracias por ayudarme a trabajar cuando debía y obligarme a divertirme cuando lo necesitaba.

Finalmente, agradezco a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y la Facultad de Ciencias Químicas por brindar todas las facilidades en mi formación, así como a todos aquellos investigadores y docentes en cuyos hombros pude apoyarme para realizar este proyecto.

Resumen

Los lípidos constituyen una parte importante de la dieta y participan en numerosas funciones biológicas vitales. Particularmente, el aceite de pescado es un valioso producto rico en ácidos grasos poliinsaturados Omega-3, que en la actualidad se considera atractivo por sus efectos benéficos a la salud humana. Los aceites marinos a menudo se descartan como desecho en muchas industrias pesqueras, principalmente debido a la falta de implementación de procesos innovadores de recuperación y refinado de estos recursos de forma lucrativa y sustentable.

En este trabajo se aborda dicha problemática al proponer una metodología sistemática con el objetivo de integrar los aspectos económicos, ambientales y sociales en las decisiones de diseño de procesos de una refinería de aceite de pescado crudo, enfocado en la producción de concentrados de Omega-3 a partir del aceite residual de una planta procesadora de harina de atún en México. Esto puede realizarse mediante la formulación y solución de un problema de optimización multi-objetivo que incluye opciones de procesamiento convencionales, así como intensificadas dentro una superestructura. El problema MINLP (Mixed Integer Non-Linear Programming) resultante es solucionado con una combinación de métodos lexicográfico y de restricción épsilon (ϵ -constraint), para luego someter a una evaluación comparativa las soluciones obtenidas en forma de frente de Pareto utilizando Análisis de Ciclo de Vida y Análisis de Riesgos con la asistencia de un software de simulación de procesos (SuperPro Designer®).

La metodología de búsqueda del diseño de proceso óptimo sustentable arrojó tres configuraciones factibles, destacando la selección de procesos intensificados como nano-neutralización, destilación molecular, transesterificación con ultrasonido y cromatografías argentométrica y con CO₂. De los cuales, el proceso utilizando cromatografía con CO₂ supercrítico resultó tener mejor desempeño en términos de indicadores de Análisis de Ciclo de Vida y seguridad industrial.

A su vez, este trabajo proporciona una base de datos de propiedades de los compuestos lipídicos y técnicas de procesamiento que puede ser implementada en futuros proyectos. Además, ayuda a demostrar que la revalorización de los aceites marinos, así como de los desechos de la industria alimentaria en general, es importante para lograr un modelo de economía circular dentro del desarrollo productivo sustentable.

Palabras clave: Producción de Omega-3, Lípidos, Sustentabilidad, Economía Circular, Análisis de Ciclo de Vida, Optimización Multi-objetivo, MINLP.

Abstract

Lipids constitute an important part of the diet and participate in numerous vital biological functions. Fish oil, in particular, is a valuable nutritious product, mainly due to its Omega-3 polyunsaturated fatty acids content that is currently attractive for its beneficial health effects. Marine oils are often discarded as waste in many seafood industries, primarily due to the lack of implementation of innovative resource recovery and oil refining processes in a lucrative and sustainable way.

This work tackles this issue by proposing a systematic framework with the objective to integrate the economic, environmental and social aspects together in the process design decisions of a crude fish oil refinery focused on the production of Omega-3 concentrates from waste oil of a tuna processing plant in Mexico. This is addressed by the formulation and solution of a multi-objective optimization design problem that includes conventional and intensified processing options in a superstructure. The resulting MINLP (Mixed Integer Non-Linear Programming) problem is solved with a combination of lexicographic and ϵ -constraint methods. Then, the solutions provided in the form of a Pareto front are subject to benchmarking with a Life Cycle Assessment and risk analysis methodology with the assistance of a process simulation software (SuperPro Designer®).

The search methodology of the sustainable optimal process design resulted in three feasible configurations, highlighting the selection of intensified processes such as nano-neutralization, molecular distillation, ultrasound assisted transesterification, and argentometric and CO₂ chromatography. Among these, the process using supercritical CO₂ chromatography has the best performance in terms of Life Cycle Assessment and industrial safety indicators.

At the same time, this work provides a database of lipid compound properties and processing techniques that can be implemented in future projects. In addition, it helps to demonstrate that the revalorization of marine oils, as well as other waste from the food industry in general, is relevant to achieve a circular economy model within sustainable productive development.

Keywords: Omega-3 production, Lipids, Sustainability, Circular Economy, Life Cycle Assessment, Multi-objective Optimization, MINLP.

Contenido

Contenido	i
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	x
Simbología	xvi
1. Capítulo Uno. Introducción	1
1.1 Justificación.....	11
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo General	12
1.2.2 Objetivos específicos	12
2. Capítulo Dos. Antecedentes teóricos.....	14
2.1 Lípidos	14
2.1.1 Componentes naturales de grasas y aceites	15
2.1.2 Beneficios de los ácidos grasos Omega-3.....	22
2.2 Procesamiento de aceites (marinos).....	25
2.2.1 Métodos de extracción.....	25
2.2.2 Refinado de aceites	27
2.2.3 Modificación y concentrado de PUFA	29
2.3 Análisis de aceites y parámetros de calidad	31
2.3.1 Caracterización analítica.....	32
2.3.2 Composición de aceites marinos	33
2.3.3 Deterioro de lípidos.....	35
2.3.4 Requerimientos de calidad	36
2.4 Propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de lípidos	37
2.4.1 Métodos de Contribución de Grupos	38
2.5 Enfoques y herramientas en el diseño de procesos.....	40
2.5.1 Sustentabilidad	40
2.5.2 Análisis de Ciclo de Vida	42
2.5.3 Análisis de Riesgos.....	48
2.5.4 Intensificación de Procesos	51

2.5.5 Optimización matemática de superestructuras.	52
3. Capítulo Tres. Metodología de diseño de procesamiento óptimo sustentable	54
3.1 Formulación del problema: caso de estudio y base de datos.	54
3.1.1 Definición del problema.	56
3.1.2 Identificación de datos requeridos. Base de datos.	56
3.1.3 Selección de indicadores sustentables.	56
3.2 Generación de la superestructura.	58
3.2.1 Recopilación de alternativas (convencionales e intensificadas).	58
3.3 Formulación del problema de optimización.	59
3.3.1 Definición de funciones objetivo sustentables.	60
3.3.2 Formulación de restricciones.	61
3.4 Análisis y desarrollo del problema MINLP.	62
3.4.1 Modelamiento matemático.	63
3.5 Estrategia de solución.	65
3.5.1 Optimización mono-objetivo.	65
3.5.2 Optimización multi-objetivo.	66
3.6 Validación de resultados.	70
3.6.1 Evaluación de Frentes de Pareto.	70
3.6.2 Evaluación comparativa: ACV y Análisis de riesgos.	71
4. Capítulo Cuatro. Resultados de la optimización de un proceso sustentable de lípidos.	72
4.1 Definición del caso de estudio.	72
4.2 Recopilación de información.	77
4.2.1 Desgomado.	78
4.2.2 Neutralización.	91
4.2.3 Lavado/Secado.	99
4.2.4 Blanqueado/Decoloración (Bleaching).	103
4.2.5 Deodorización.	109
4.2.6 Modificación de triacilglicéridos.	119
4.2.7 Concentrado de Omega-3.	128
4.2.8 Encapsulado de producto final y adición de antioxidantes.	143

4.2.9 Costos de los procesos y precios de productos.....	145
4.3 Base de datos y propiedades.....	146
4.4 Superestructura generada.	154
4.5 Formulación del problema de optimización (MINLP).....	156
4.5.1 Definición de funciones objetivo sustentables.	156
4.5.2 Formulación de restricciones del modelo.....	159
4.6 Análisis y desarrollo del MINLP.....	161
4.7 Estrategia de solución.....	163
4.7.1 Prueba preliminar para optimización mono-objetivo.	163
4.7.2 Resultados de la optimización mono-objetivo.....	165
4.7.3 Resultados de la optimización multi-objetivo.	166
4.8 Validación de resultados.	171
4.8.1 Evaluación de alternativas viables.	171
4.8.2 Comparativa y validación mediante ACV y Análisis de Riesgos.....	172
4.8.3 Diagramas de flujo en SuperPro Designer®.....	174
4.8.4 Diseño óptimo sustentable final.	177
5. Capítulo Cinco. Conclusiones.....	180
6. Capítulo Seis. Trabajo a Futuro.....	182
7. Referencias.....	183
APÉNDICES.....	209
Apéndice A. Caracterización experimental del aceite de pescado.....	209
Apéndice B. Factores de separación y rendimientos por proceso.	219
Apéndice C. Costos operativos (OPEX) y capitales (CAPEX) por procesos....	224
Apéndice D. Cálculo de propiedades mediante Contribución de Grupos.....	235
Apéndice E. Cálculo de Análisis de Ciclo de Vida mediante ReCiPe.	240
Apéndice F. Cálculo de Índice Total de Seguridad Inherente.	244
Apéndice G. Código GAMS 24.0.2 para caso corto de desgomado.	250

Lista de figuras.

Figura 1.1 Esquema general del ciclo de vida de los productos con enfoque de Economía Circular. Adaptado de (Silk et al., 2020)	2
Figura 1.2 Consumo global de grasas Omega-3 en adultos (>20 años) por país en el año 2010. El consumo diario mínimo recomendado es de 200 mg. (Micha et al., 2014)	3
Figura 1.3 Consumo global de aceites de pescado en la última década y sus proyecciones futuras. Pronóstico para 2025, basado en datos de 2005-2015. Adaptado de (Finco et al., 2017)	4
Figura 2.1 Clasificación de lípidos. Adaptado de (Murray et al., 2009)	14
Figura 2.2 (a) Ácido graso saturado. (b) Ácido graso monoinsaturado. (c) Los ácidos grasos completamente saturados en forma extendida se empaquetan en arreglos casi cristalinos. (d) La presencia de uno o más dobles enlaces cis interfiere con este empaquetamiento resultando en agregados menos estables. (Lehninger et al., 2005)	16
Figura 2.3 Ésteres de glicerol. a) 1-monoacilglicerol. b) 1,2-diacilglicerol. c) Triacilglicérido. RCO representa el grupo acilo del ácido graso RCOOH. Adaptado de (Hamm et al., 2013)	18
Figura 2.4 Representación molecular de un fosfolípido. a) Fosfolípidos más comunes, donde “X” es el compuesto unido al grupo fosfato que le confiere su polaridad e hidratabilidad. b) Sal metálica de ácido fosfatídico, suelen considerarse no hidratables. Adaptado de (Blanco Rodríguez, 2007)	19
Figura 2.5 Estructuras de algunos ácidos grasos Omega 3 y Omega 6 (Kashiwagi & Huang, 2012)	23
Figura 2.6 Diagrama esquemático de un tanque de almacenamiento de aceite. Adaptado de (Gupta, 2017)	26
Figura 2.7 Esquema comparativo de métodos convencionales de procesamiento de aceites. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010)	28
Figura 2.8 Los tres pilares del desarrollo sustentable (Thomas & Trentesaux, 2014)	40

Figura 2.9 Correlación entre el valor discriminante de los resultados del LCA y su fiabilidad científica. Adaptado de (Vezzoli, 2018)	47
Figura 2.10 Clasificación de Intensificación de Procesos. Adaptado de (Stankiewicz & Drinkenburg, 2004)	52
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología para la optimización multi-objetivo de un proceso óptimo sustentable de lípidos dentro de un modelo de Economía Circular.....	55
Figura 3.2 Representación simplificada de la superestructura para procesamiento de aceite de pescado. Las columnas denotan las etapas de proceso, los bloques representan alternativas (intensificadas) y las flechas indican las conexiones entre ellos.....	58
Figura 3.3 Balance de materia de entradas y salidas en los bloques de proceso... 64	
Figura 3.4 Frente de Pareto de un problema de optimización con dos funciones objetivo. Adaptado de (Arora, 2017).....	66
Figura 4.1 Diagrama esquemático para el proceso de desgomado con agua Alfa Laval (Gupta, 2017).....	79
Figura 4.2 Diagrama esquemático para el proceso de desgomado ácido (Gupta, 2017).....	81
Figura 4.3 Reacción de las fosfolipasas en los enlaces de la molécula de fosfolípido. Los productos generados migran a la fase aceite o acuosa dependiendo de su hidratabilidad. Adaptado de (Gupta, 2017).....	82
Figura 4.4 Diagrama de flujo para el desgomado enzimático industrial modificado para PLA1. Adaptado de (Gupta, 2017).....	84
Figura 4.5 Diagrama de flujo del proceso de desgomado por ultrafiltración. Adaptado de (Marchese et al., 2000).....	85
Figura 4.6 Diagrama de flujo para el desgomado TOP. Adaptado de (Gupta, 2017).....	86
Figura 4.7 Diagrama de flujo para el proceso de desgomado especial Unilever. Adaptado de (Gupta, 2017).....	88
Figura 4.8 Diagrama de proceso del desgomado Soft. Adaptado de (Choukri et al., 2001).....	89

Figura 4.9 Diagrama de proceso para el desgomado especial Alfa-Laval®. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).....	90
Figura 4.10 Diagrama de flujo del proceso de nano-neutralización. Adaptado de (De Greyt, 2012).....	94
Figura 4.11 Diagrama de proceso para la neutralización “Short-Mix”. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).....	96
Figura 4.12 Diagrama de proceso para la neutralización “Long-Mix”. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).....	97
Figura 4.13 Diagrama del proceso de desacidificación enzimática. Adaptado de (Hamm et al., 2013; Mariem & Fatima, 2017).....	99
Figura 4.14 Diagrama de proceso de tratamiento con agua y secado a vacío. Adaptado de (Gupta, 2017).....	101
Figura 4.15 Partícula de gel de sílice Trisyl®. Las impurezas son adsorbidas en la superficie externa de la partícula. Adaptado de (Grace & Co., 2011).....	102
Figura 4.16 Diagrama de proceso del tratamiento con hidrogeles de sílice y secado a vacío. Adaptado de (Grace & Co., 2011).....	103
Figura 4.17 Diagrama de proceso para el blanqueado en seco continuo a vacío. Adaptado de (Chakrabarty, 2003).....	105
Figura 4.18 Diagrama de proceso para un deodorizador de destilación continua. Adaptado de (Gupta, 2017).....	112
Figura 4.19 Diagrama de proceso para la destilación molecular continua. Adaptado de (Olli et al., 2013).....	114
Figura 4.20 Diagrama de proceso para la deodorización por extracción líquido-líquido. Elaboración propia en SuperPro Designer®.....	115
Figura 4.21 Diagrama de proceso para la deodorización con tratamiento GTP. Elaboración propia en SuperPro Designer®.....	117
Figura 4.22 Diagrama de proceso para la deodorización con nanofiltración. Adaptado de (Sereewatthanawut et al., 2011).....	118

Figura 4.23 Reacción completa de transesterificación con etanol de un triacilglicérido. R ₁₋₃ son los distintos ácidos grasos que lo componen. Adaptado de (Nascimento et al., 2015).....	120
Figura 4.24 Diagrama de proceso para la transesterificación química. Adaptado de (Fiori et al., 2017).....	122
Figura 4.25 Diagrama de proceso para la transesterificación química asistida con ultrasonido a nivel industrial. Adaptado de (Hielscher Ultrasound Technology, 2020).....	123
Figura 4.26 Diagrama de proceso de la transesterificación enzimática. Adaptado de (Lourinho & Brito, 2015).....	125
Figura 4.27 Esquema de reacción para el intercambio éster-éster entre TAGs asistido mediante lipasa Sn-1,3. X y Y representan distintos ácidos grasos. (Xu, 2003).....	126
Figura 4.28 Diagrama de proceso de la interesterificación enzimática continua. Adaptado de (Mu et al., 1998).....	128
Figura 4.29 Diagrama de proceso de destilación molecular para ésteres etílicos. Adaptado de (Rossi et al., 2012).....	131
Figura 4.30 Formación de cristales de urea en la ausencia y presencia de ácidos grasos saturados de cadena larga. Adaptado de (Shahidi & Wanasundara, 1998).....	131
Figura 4.31 Diagrama de proceso para la separación de Omega-3 mediante formación de complejo de urea. Adaptado de (Kim & Kim, 2016; Magallanes et al., 2019).....	133
Figura 4.32 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante extracción con CO ₂ supercrítico. Adaptado de (Fiori et al., 2014; Gironi & Maschietti, 2006).....	135
Figura 4.33 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante cromatografía con CO ₂ supercrítico. Adaptado de (Pettinello et al., 2000).	137
Figura 4.34 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante columnas de HPLC argentométrica. Adaptado de (Belarbi et al., 2000)...	139

Figura 4.35 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante filtración con membrana PVDF/sílice. Adaptado de (Ghasemian et al., 2015)	140
Figura 4.36 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante winterización. Adaptado de (Gupta, 2017).....	142
Figura 4.37 Diagrama de proceso para el encapsulado de aceite rico en Omega-3. Adaptado de (Raj, 2015).....	144
Figura 4.38 Metodología aplicada para desarrollar la base de datos de compuestos lipídicos y su adaptación al software para el diseño de proceso.....	147
Figura 4.39 Superestructura base para el procesamiento de aceite de pescado.....	154
Figura 4.40 Configuraciones óptimas para la optimización mono-objetivo.....	166
Figura 4.41 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios ACV y TP... ..	170
Figura 4.42 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios SR y TP....	170
Figura 4.43 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios ACV y SR... ..	171
Figura 4.44 Comparativa ACV de las opciones de procesamiento prometedoras.	173
Figura 4.45 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VII.....	175
Figura 4.46 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VIII.....	175
Figura 4.47 Diagrama de proceso en SuperPro Designer® de la opción XI.....	176
Figura 4.48 Diagrama de proceso en SuperPro Designer® de la opción tradicional no intensificada ni optimizada.....	178
Figura 4.49 Indicadores sustentables para la comparación del diseño óptimo y el proceso tradicional de concentrado de Omega-3. TP=Ganancia Total Anual; ACV=Indicador de Análisis de Ciclo de Vida; EndHH=Indicador Endpoint de salud humana; EndES=Indicador Endpoint de daño a ecosistemas; EndRD=Indicador Endpoint de agotamiento de recursos; SR=Porcentaje de ingresos compartidos; ISI=Índice de Seguridad Inherente.....	179
Figura A.1 Diagrama de flujo del tratamiento y estado de las muestras para su caracterización.....	212

Figura A.2 Comparativa de % AGL contra estado de la muestra en las distintas etapas.....	213
Figura A.3 Comparativa de IP contra estado de la muestra en las distintas etapas.....	214
Figura A.4 Comparativa de IY contra estado de la muestra en las distintas etapas.....	215
Figura A.5 Cromatograma obtenido de la mezcla estándar de esteres metílicos Supelco®.....	216
Figura A.6 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M1	216
Figura A.7 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M2	217
Figura A.8 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M3	217
Figura A.9 Estructura molecular de la trioleína.....	234
Figura A.10 Datos de presión de vapor calculados mediante Contribución de Grupos, y su posterior ajuste para la obtención de los parámetros de la ecuación de Antoine.....	237
Figura A.11 Datos de entalpía de vaporización calculados mediante Contribución de Grupos, y su posterior ajuste para la obtención de parámetros a y b.....	238
Figura A.12 Descripción general de las categorías de impacto cubiertas en la metodología ReCiPe 2016 y su relación con las áreas de protección (Endpoint).....	239

Lista de tablas.

Tabla 1.1 Algunas opciones de Intensificación de Procesos (PI) con aplicaciones reportadas en la industria oleoquímica	6
Tabla 1.2 Ejemplos de diferentes enfoques y herramientas utilizados en el diseño de procesos con lípidos	8
Tabla 2.1 Nomenclatura de los ácidos grasos más comunes. La designación abreviada indica el número de átomos de carbono seguida de la cantidad de dobles enlaces en la cadena alifática de la molécula. (Hamm et al., 2013) ..	17
Tabla 2.2 Resumen de los principales componentes en los aceites y grasas en general. Adaptado de (Hamm et al., 2013; Young, 1986a)	21
Tabla 2.3 Resumen de las funciones fisiológicas y los posibles beneficios clínicos de los ácidos grasos ω -3 de cadena larga (Calder, 2014)	24
Tabla 2.4 Métodos industriales de refinación de aceites. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010; Bhosle & Subramanian, 2005; Blanco Rodríguez, 2007)	27
Tabla 2.5 Etapas del procesamiento de aceites y las principales impurezas removidas en cada uno (Bimbo, 2007)	29
Tabla 2.6 Técnicas de concentrado y purificación de ácidos grasos Omega-3. Adaptado de (Bimbo, 2007; Yves et al., 2016)	31
Tabla 2.7 Rangos de perfiles de ácidos grasos de algunos aceites de pescado determinados por cromatografía de gas-líquido (expresados como porcentajes totales de ácidos grasos). ND=no detectado, definido como <0.05%. NA=no disponible; ω 3=Series omega 3, ω 6=Series omega 6, ω 7=Series omega 7, ω 9=Series omega 9. (FAO, 2017)	34
Tabla 2.8 Guía de parámetros de calidad y potenciales áreas de problemas o desventajas. Adaptado de (Bimbo, 1998; FAO, 2017; Omegavia, 2010)	36
Tabla 2.9 Principales características de los aceites marinos en general. (Young, 1986a)	37
Tabla 2.10 Ejemplos de Métodos de Contribución de Grupos utilizados en lípidos y compuestos orgánicos en general	38

Tabla 2.11 Ejemplos de emisiones y sus daños utilizando los enfoques Midpoint y Endpoint. Adaptado de (Baumann & Tillman, 2004)	42
Tabla 2.12 Lista de índices de riesgos representativos y los datos requeridos para su aplicación. Adaptado de (Roy et al., 2016)	48
Tabla 2.13 Índice Total de Seguridad Inherente, los subíndices que lo conforman y sus características. Adaptado de (Heikkilä, 1999)	50
Tabla 3.1 Diferentes ejemplos de indicadores sustentables y su aplicación en la industria química y oleoquímica.....	57
Tabla 3.2 Ejemplo de la matriz de pagos.....	68
Tabla 3.3 Cálculo de los intervalos de restricción épsilon.....	69
Tabla 3.4 Valores de las restricciones por objetivo con N intervalos.....	69
Tabla 4.1 Perfil de ácidos grasos, composición y características de la muestra de aceite de atún seleccionada. TAGs=Triacilglicéridos, AGL=Ácidos grasos libres, FL=Fosfolípidos, Toc=Tocoferoles y esteroides, Pg=Pigmentos, CVol=Compuestos volátiles.....	73
Tabla 4.2 Composición inicial del aceite crudo de pescado.....	74
Tabla 4.3 Etapas para el procesamiento de aceite de pescado y las alternativas consideradas para cada una.....	77
Tabla 4.4 Fundamento y características del desgomado con agua.....	79
Tabla 4.5 Fundamento y características del desgomado ácido.....	81
Tabla 4.6 Fosfolipasas comerciales para desgomado enzimático. Adaptado de (De Greyt, 2012).....	82
Tabla 4.7 Fundamento y características del desgomado enzimático.....	83
Tabla 4.8 Fundamento y características del desgomado por ultrafiltración.....	85
Tabla 4.9 Fundamento y características del desgomado TOP.....	86
Tabla 4.10 Fundamento y características del desgomado especial Unilever®.....	87
Tabla 4.11 Fundamento y características del desgomado Soft.....	89

Tabla 4.12 Fundamento y características del desgomado especial Alfa-Laval®...	90
Tabla 4.13 Relación entre grados Baumé y concentración de NaOH (O'Brien, 2008)	92
Tabla 4.14 Fundamentos y características de la nano-neutralización.....	94
Tabla 4.15 Fundamento y características de la neutralización short-mix.....	95
Tabla 4.16 Fundamentos y características de la neutralización long-mix.....	97
Tabla 4.17 Fundamento y características de la desacidificación enzimática.....	98
Tabla 4.18 Fundamento y características del tratamiento con agua y secado a vacío	101
Tabla 4.19 Fundamento y características del tratamiento con hidrogeles de sílice	102
Tabla 4.20 Fundamento y características del tratamiento con carbón activado....	106
Tabla 4.21 Fundamento y características del tratamiento con tierras naturales...	107
Tabla 4.22 Fundamento y características del tratamiento con tierras activadas...	108
Tabla 4.23 Fundamento y características del tratamiento con silicatos.....	109
Tabla 4.24 Fundamento y características de la destilación con arrastre de vapor	112
Tabla 4.25 Fundamento y características de la destilación molecular/short-path.	113
Tabla 4.26 Fundamento y características de la extracción líquido-líquido.....	115
Tabla 4.27 Fundamento y características del tratamiento GTP.....	116
Tabla 4.28 Fundamento y características de la nanofiltración con solvente.....	118
Tabla 4.29 Fundamento y características de la transesterificación química.....	121
Tabla 4.30 Fundamento y características de la transesterificación química con ultrasonido.....	123
Tabla 4.31 Fundamento y características de la transesterificación enzimática....	125

Tabla 4.32 Fundamento y características de la interesterificación enzimática....	127
Tabla 4.33 Fundamento y características de la destilación molecular para concentrado de ω -3.....	130
Tabla 4.34 Fundamento y características de la formación de complejo de urea...	132
Tabla 4.35 Fundamento y características de la extracción con CO ₂ supercrítico.	134
Tabla 4.36 Fundamento y características de la cromatografía con CO ₂ supercrítico	136
Tabla 4.37 Fundamento y características de la cromatografía argentométrica/HPLC	138
Tabla 4.38 Fundamento y características de la separación de Omega-3 con membranas.....	140
Tabla 4.39 Fundamento y características de la winterización / cristalización.....	142
Tabla 4.40 Fundamento y características del encapsulado de aceite Omega-3...	144
Tabla 4.41 Precios de concentrados de Omega-3 tomados de distintos productos disponibles en el mercado de acuerdo con la estructura de los ácidos grasos y el porcentaje de Omega-3 en el aceite.....	146
Tabla 4.42 Costos e impacto ambiental de servicios de electricidad, vapor y agua.	146
Tabla 4.43 Listado de propiedades físicas y termodinámicas requeridas.....	148
Tabla 4.44 Fuentes bibliográficas de datos experimentales para compuestos lipídicos.....	148
Tabla 4.45 Evaluación de métodos de Contribución de Grupos (GC) para calcular la temperatura de ebullición (T _b) de varios ácidos grasos. Los valores marcados en verde representan los mejores valores de ARD obtenidos. %RD=porcentaje de desviación relativa; %ARD=porcentaje promedio de desviación relativa.....	151

Tabla 4.46 Métodos de Contribución de Grupos seleccionados para predecir las propiedades de los distintos grupos de compuestos lipídicos. SFA=ácidos grasos saturados; MUFA=ácidos grasos monoinsaturados; PUFA=ácidos grasos poliinsaturados; TAGs=Triacilglicéridos; FAEEs=ésteres etílicos de ácidos grasos.....	152
Tabla 4.47 Base de datos de propiedades físicas y termodinámicas generada...	153
Tabla 4.48 Asignación de variables binarias a cada uno de los procesos y sus principales entradas y salidas. HP=fosfolípidos hidratables; NHP=fosfolípidos no hidratables; CVol=compuestos volátiles; ω -3 FAEEs=ésteres etílicos de ω -3; S-FAEEs=ésteres etílicos de ácidos grasos saturados; ω -3 TAGs=triacilglicéridos ω -3; S-TAGs=triacilglicéridos saturados.....	155
Tabla 4.49 Restricciones operacionales para garantizar la calidad del aceite.....	159
Tabla 4.50 Eficiencias de separación y conversiones en las opciones de desgomado	164
Tabla 4.51 Resultados y estadísticas de la optimización mono-objetivo (desgomado).....	164
Tabla 4.52 Resultados de la optimización lexicográfica mono-objetivo.....	165
Tabla 4.53 Cálculo de los valores épsilon para el problema de optimización.....	167
Tabla 4.54 Valores de las restricciones por objetivo con 10 intervalos.....	167
Tabla 4.55 Resultados de los frentes de Pareto del problema de optimización...	169
Tabla 4.56 Comparativa del Índice de Seguridad Inherente (ISI) para las opciones prometedoras.....	174
Tabla 4.57 Resultados de la evaluación comparativa de las opciones óptimas...	176
Tabla A.1 Resultados de los parámetros de calidad medidos en las muestras de aceite.....	213
Tabla A.2 Perfil de ácidos grasos de las muestras de aceite de atún.....	218
Tabla A.3 Temperatura de ebullición ponderada de los triacilglicéridos saturados (k=11).....	238
Tabla A.4 Categorías de impacto ReCiPe, nomenclatura y unidades.....	239

Tabla A.5 Clasificación de contaminantes de todos los procesos de la superestructura.....	240
Tabla A.6 Inventario de Ciclo de Vida para el desgomado ácido.....	241
Tabla A.7 Puntuaciones para calcular el Índice de Seguridad de Sustancias Químicas.	243
Tabla A.8 Puntuaciones para calcular el Índice de Seguridad de Procesos.....	244
Tabla A.9 Cálculo del Índice Total de Seguridad Inherente para el proceso de desgomado ácido.....	246

Simbología

ACV	Puntuación ponderada de análisis de ciclo de vida
C_{CAPEX}	Costos capitales de inversión (MXN\$)
C_{OPEX}	Costos operativos (MXN\$/año)
C_R	Costo de reactivo R_{v_j} (MXN\$/kg)
Cp_k^0	Capacidad calorífica del componente k (J/molK)
DP_ω	Cantidad de producto Omega-3 donado (MXN\$/año)
EC_{me}	Indicador Endpoint ReCiPe
F_B	Flujo de salida en el desgomado (kg/h)
F_0	Flujo inicial de aceite al proceso (kg/h)
F_{PUFA}	Flujo de producto concentrado Omega-3 (kg/h)
F_{TOTAL}	Flujo total de productos (kg/h)
$F_{m \rightarrow E,e}$	Factor de conversión ReCiPe Midpoint a Endpoint
$F_{w \rightarrow M,m}$	Factor de conversión ReCiPe flujo a Midpoint
$F_{v_j}^{in}$	Flujo total de entrada a proceso v_j (kg/h)
$F_{v_j}^{out}$	Flujo total de salida de proceso v_j (kg/h)
$F_{v_j}^{k(in)}$	Flujo de entrada del componente k a v_j (kg/h)
$F_{v_j}^{k(out)}$	Flujo de salida del componente k a v_j (kg/h)
H_k^0	Entalpía de formación del componente k (J/mol)
M_C	Restricción Big-M de costos
M_F	Restricción Big-M de flujo
MC_{me}	Indicador Midpoint ReCiPe
NF_e	Factor de normalización ReCiPe
NIU_v	Número de opciones que tiene el proceso u para conectarse
NIU_{com}	Número de combinaciones en la superestructura
$OPEX_{Rv}$	Costos de reactivos (MXN\$/kg)
$OPEX_{\Delta H}$	Costos energéticos (MXN\$/kJ)
P_{ajuste}	Ajuste a la propiedad calculada por Contribución de Grupos
P_{CG}	Valor de la propiedad calculada por Contribución de Grupos
P_{exp}	Valor de la propiedad experimental

P_{SP}	Ganancias obtenidas por subproductos (MXN\$/año)
$P_{\omega 3}$	Ganancias del aceite Omega-3 producido (MXN\$/año)
$Ph_{inicial}$	Cantidad inicial de fósforo en el aceite (ppm)
Q_{CO_2}	Emisiones equivalentes de CO ₂ (kg/h)
Q_w	Flujos de estrés al medio ambiente (kg/h o kJ/h)
R_{v_j}	Flujo de recursos o reactivos al proceso v_j (kg/h)
$r_{v_j}^k$	Término de generación o consumo para k
SR	Porcentaje de ingresos compartidos (%)
T_{v_j}	Temperatura de operación de la unidad v_j (K)
$T_{v_{j+1}}$	Temperatura de salida de la unidad v_j (K)
TOC	Porcentaje de retención de tocoferoles (%)
TP	Ganancia Total Anual (MXN\$/año)
v_j	Unidad de procesamiento j
W_{v_j}	Flujo de desechos del proceso v_j (kg/h)
WF_e	Factor de ponderación ReCiPe
Y_{djC}	Variable binaria Big-M de costos
Y_{djF}	Variable binaria Big-M de flujo
$\%ARD$	Porcentaje promedio de desviación relativa (%)
$\%RD$	Porcentaje de desviación relativa (%)
ΔH_{vap}^k	Entalpía de vaporización del componente k .
ΔH_{v_j}	Entalpía de entrada al proceso v_j (J/mol)
$\Delta H_{v_{j+1}}$	Entalpía de salida del proceso v_j (J/mol)
ΔH_{Tot}	Entalpía total de la unidad v_j (J/mol)
ε	Restricción épsilon
$\xi_{v_j}^k$	Factor de separación para k en v_j
ρ	Densidad líquida (g/L)

1. Capítulo Uno. Introducción

Los lípidos constituyen una parte indispensable de la dieta y participan en numerosas funciones biológicas importantes. Los productos obtenidos a partir de fuentes lipídicas (por ejemplo, aceites y grasas animales y vegetales) han ganado relevancia en las últimas dos décadas a medida que las necesidades de productos alimenticios más saludables o el creciente interés en los biocombustibles, entre otros, han ido en aumento. En consecuencia, el procesamiento de grasas y aceites ha sido de vital importancia a lo largo de toda la historia de la humanidad (Hamm et al., 2013); los lípidos han sido utilizados desde tiempos inmemorables principalmente con fines alimenticios, aunque existen otras aplicaciones recientes como pinturas, lubricantes, productos de cuidado personal, (bio)combustibles, así como en alimentos para animales (O'Brien, 2008). El incremento en la variedad de productos lipídicos y el aumento poblacional han provocado que la demanda anual de grasas y aceites prácticamente se duplicara desde finales de la década de 1990 a nivel mundial. El volumen de producción total para los 12 aceites más importantes era de alrededor de 90.5 millones de toneladas métricas en el año 2000, mientras que actualmente se estima en 207.5 millones de toneladas anuales (USDA, 2019).

Por otro lado, se conoce que los sistemas de producción de alimentos en general representan alrededor del 20-30% del consumo de los recursos naturales en todo el mundo (Nonhebel, 2004). Por lo tanto, se ha vuelto esencial considerar un cambio hacia sistemas sustentables en todas las etapas del diseño e implementación de procesos, lo que implica que estos tengan la capacidad de suplir las necesidades presentes de la sociedad sin comprometer las de futuras generaciones. Al igual que en la mayoría de las actividades humanas, en la industria oleoquímica existe un esfuerzo continuo por reducir costos generales de producción y, más recientemente, por mitigar el impacto ambiental, satisfacer las necesidades del consumidor y fomentar el progreso social (Thomas & Trentesaux, 2014).

Con la finalidad de abordar estos retos, se desarrolló el concepto de Economía Circular (EC) para transformar las actividades productivas desde una perspectiva lineal a una circular, aumentando la eficiencia en la utilización de recursos, como se observa en la Figura 1.1 (Silk et al., 2020; Udugama et al., 2020). Un uso óptimo de los recursos disponibles prolonga su funcionalidad y valor, promueve patrones de producción con cierre de ciclos y de esta manera, disminuye la generación de residuos (Ghisellini et al., 2016). Esto implica, entre otras actividades, el reciclaje y la reutilización de fuentes de biomasa y desechos orgánicos para generar diversos productos y materiales incluyendo alimentos, químicos, biopolímeros, combustibles y bioenergéticos (Maina et al., 2017; Mansouri et al., 2017; Munir et al., 2018).

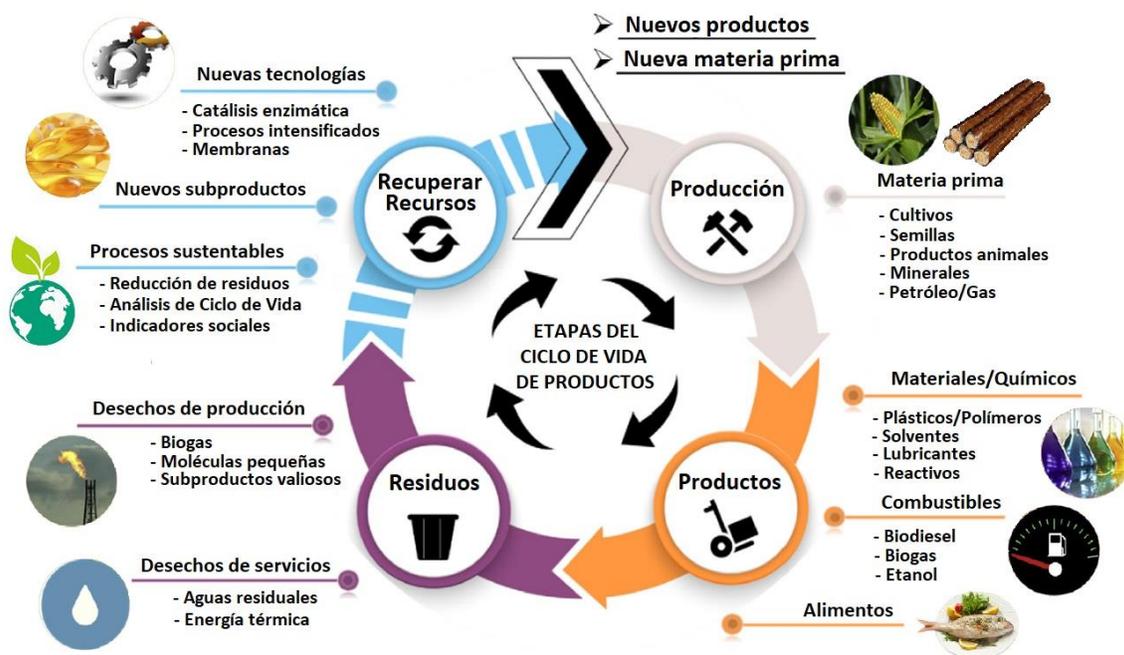


Figura 1.1 Esquema general del ciclo de vida de los productos con enfoque de Economía Circular. Adaptado de (Silk et al., 2020).

En este contexto, se han realizado numerosas propuestas para explotar materias primas basadas en aceites/lípidos que podrían conducir al aprovechamiento de residuos y la obtención de valiosos productos (Perederic et al., 2020; Sharma et al., 2014; Venkata Mohan et al., 2016). Entre estos, los desechos de la industria pesquera han atraído un gran interés al ser fuente de minerales, proteínas y grasas con alto potencial de aprovechamiento (Jayathilakan et al., 2012). Cerca del 30-40 % del pescado se consume fresco mientras que el resto se procesa para su comercialización y otros propósitos (Eslick et al., 2009). Sin embargo, no todas las partes del pescado son consumidas, ya que partes sustanciales (por ejemplo, el aceite de pescado) suelen ser desechadas. El procesamiento de estos aceites marinos, además de ofrecer la posibilidad de obtener biocombustibles, se puede emplear para extraer y refinar subproductos comerciales de alto valor nutracéutico como tocoferoles, esteroides, y ácidos grasos Omega-3 (ω -3), particularmente ácido eicosapentaenoico (EPA) y ácido docosahexaenoico (DHA) (Bimbo, 2007).

Estos ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) de la familia Omega-3 han recibido particular atención debido a sus beneficios únicos para la salud. Estudios epidemiológicos realizados en la década de los 70's indicaron una incidencia notablemente baja de muerte por cardiopatía isquémica en esquimales de Groenlandia, así como en poblaciones costeras japonesas y turcas con dietas ricas

en constituyentes de pescado (Dyerberg & Bang, 1979; Farooqui, 2009). Desde entonces, numerosas investigaciones bioquímicas y biomédicas han sido publicadas en relación con los efectos de estos ácidos grasos, cuyo consumo es crítico para la salud física y mental, desempeñando un papel importante en el desarrollo cerebral y ocular infantil (Ciriminna et al., 2017; Lands, 2005).

Para obtener los beneficios de esta familia de lípidos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la North Atlantic Treaty Organization (NATO) recomiendan un consumo de 200 a 500 miligramos de EPA y DHA diarios (Kris-Etherton et al., 2002). De acuerdo al UK Scientific Advisory Committee on Nutrition Guidelines (2004), y al Dietary Guidelines Advisory Committee Report (2005) publicado por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, se recomienda consumir en la dieta mínimo dos porciones de pescado a la semana (Yashodhara et al., 2009).

Sin embargo, estas recomendaciones difícilmente se cumplen. En 2010, la ingesta media global de grasas ω -3 de origen marino fue de 163 mg/día, con enormes variaciones regionales (Figura 1.2); únicamente en 45 de los 187 países el consumo medio fue mayor a 250 mg/día, mientras que en 100 países se presenta un muy bajo consumo (<100 mg/día), generalmente en regiones de África, Asia y América latina, representando el 66.8% de la población adulta mundial (Micha et al., 2014).

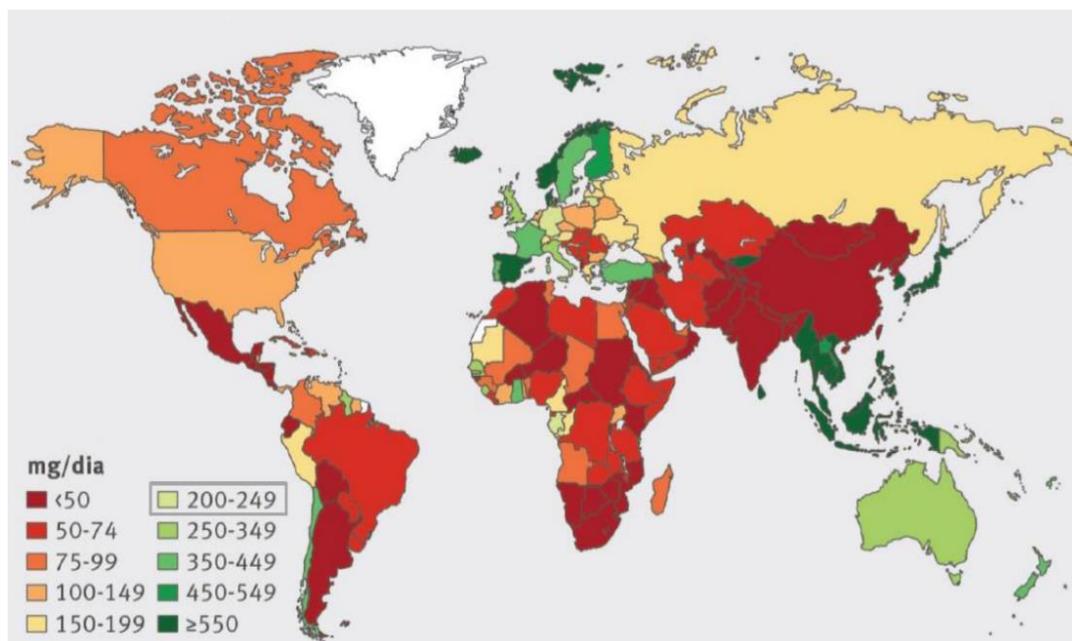


Figura 1.2 Consumo global de grasas Omega-3 en adultos (>20 años) por país en el año 2010. El consumo diario mínimo recomendado es de 200 mg. (Micha et al., 2014).

Esta situación ha llevado al acelerado crecimiento de la industria de suplementos de ω -3 a partir de aceites marinos. Al inicio de la década pasada, solo aproximadamente 5% de la producción mundial de aceite de pescado se destinaba a la extracción de su contenido de ω -3 para su uso como ingredientes y suplementos alimenticios, mientras que la fracción restante se desechaba o se utilizaba para la piscicultura o acuicultura (alimento para crianza de pescados) (Ciriminna et al., 2017). Actualmente, el consumo de aceites marinos se encuentra en expansión debido al reconocimiento y difusión de sus propiedades benéficas, y se espera que esta demanda continúe en crecimiento (Figura 1.3), alcanzando el mercado mundial de ω -3 cerca de 6,955 millones de dólares para el año 2022 (Grand View Research, 2018). Por lo tanto, la recuperación y transferencia de estos importantes nutrientes del mar a la cadena alimentaria humana, dentro del enfoque de Economía Circular, es una oportunidad relevante para promover el crecimiento económico, la protección del medio ambiente y la salud humana en general.

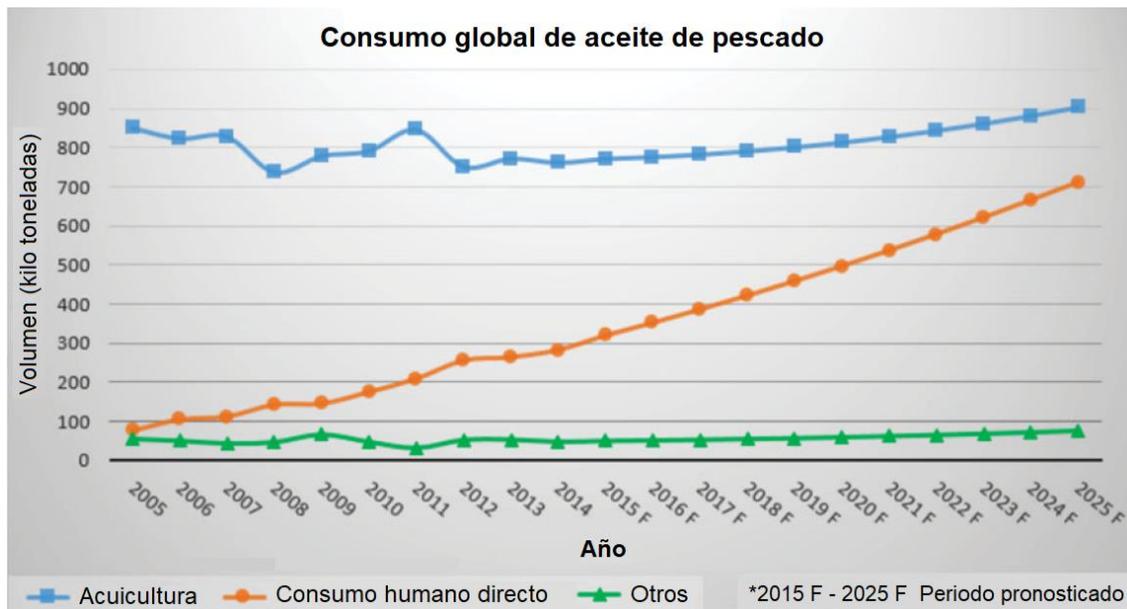


Figura 1.3 Consumo global de aceites de pescado en la última década y sus proyecciones futuras. Pronóstico hasta el 2025, basado en datos de 2005-2015. Adaptado de (Finco et al., 2017).

Aunado al incremento de demanda, el progreso en la investigación de metodologías de extracción, purificación y estabilización de ω -3 de aceite de pescado ha tenido un avance significativo en las últimas décadas, aunque su aplicación no ha sido ampliamente extendida a gran escala en la industria debido al reto que representa. Los aceites marinos son mezclas complejas de ácidos grasos con longitudes de cadena y grados de insaturación variables, lo que dificulta su separación (Rubio-Rodríguez et al., 2010); además de ser altamente susceptibles a sufrir procesos de deterioro como oxidación térmica e hidrólisis enzimática (Tena et al., 2018).

Adicionalmente, a diferencia de la industria química, el desarrollo de la industria oleoquímica no ha tenido un progreso tan acelerado en términos de modelado de propiedades termo-físicas y desarrollo de herramientas computacionales adecuadas para el diseño, análisis y optimización de procesos relacionados con lípidos, aunado a la falta de integración de aspectos sustentables (Damaceno et al., 2018; Diaz-Tovar et al., 2011; Perederic et al., 2018). El procesamiento de aceites marinos involucra una variedad de etapas, desde la extracción y recuperación del aceite crudo hasta el refinamiento y modificación del producto final. Las operaciones unitarias típicas incluyen el transporte de fluidos, transferencia de calor y procesos de separación, como la adsorción, separación de fases, cristalización, filtrado, síntesis química (interesterificación, hidrogenación), destilación con vapor bajo vacío, entre otras (AOCS, 2003a; Rubio-Rodríguez et al., 2010).

Dentro de este contexto, el conjunto de toma de decisiones al diseñar una planta, también llamado “síntesis de proceso”, debe equilibrar los criterios de la sustentabilidad e incorporar la Economía Circular dentro del diseño, para lo cual se han desarrollado distintas herramientas y tecnologías. Entre ellas, la Intensificación de Procesos (PI) puede ser un enfoque de ingeniería prometedor. Se considera PI como cualquier equipo novedoso, técnica de procesamiento o método que, en comparación con los convencionales, ofrecen una mejora sustancial en la eficiencia y/o rendimiento de fabricación de productos (bio)químicos (Stankiewicz & Drinkenburg, 2004). Otra definición complementaria sugiere una optimización de los principios funcionales básicos de los procesos químicos (transferencia de momento, calor y masa) en el diseño de operaciones (Freund & Sundmacher, 2008).

Un amplio rango de aplicaciones y desarrollos en la industria oleoquímica puede ser considerado intensificado, como se observa en la Tabla 1.1. Por ejemplo, la Nano-neutralización busca integrar las operaciones de desgomado y neutralización para reducir la cantidad y tamaño de equipos, así como la dosificación de reactivos necesarios y la generación de desechos (Svenson & Willits, 2014). Compañías como Alfa Laval® o Unilever® han desarrollado estrategias para mejorar la configuración del proceso y los parámetros de operación con la finalidad de optimizar la remoción de impurezas dependiendo de la naturaleza y calidad del aceite (Alfa Laval Inc., 2010). La irradiación por microondas se ha utilizado para mejorar la eficiencia de la producción de biodiesel, logrando reducir el tiempo de reacción con un ahorro de energía de hasta 44% (Ding et al., 2018). De igual manera, la transesterificación asistida por ultrasonido de diversos aceites vegetales ha probado ser efectiva al incrementar la superficie de contacto entre las fases alcohol/aceite, mejorando la transferencia de masa y reduciendo la cantidad de catalizador necesario para la producción de biodiesel (Stavarache et al., 2005, 2007), así como de esteres etílicos de aceite de pescado (Armenta et al., 2007).

Tabla 1.1 Algunas opciones de Intensificación de Procesos (PI) con aplicaciones reportadas en la industria oleoquímica.

Principio PI aplicado	Tecnología PI	Aplicaciones en la industria oleoquímica	Referencias
Integración de operaciones unitarias. Separaciones híbridas	Desgomado especial Combi-Mix Alfa Laval®	Desgomado y neutralización	(Alfa Laval Inc., 2010)
	Nano-neutralización	Desgomado y neutralización	(Svenson & Willits, 2014)
Mayor rendimiento para determinado proceso o tamaño de equipo. Mejora en la transferencia de calor, masa o momento mediante fuentes de energía alternativas	Reactores asistidos por microondas/ultrasonido	Reacciones de transesterificación para producción de biodiesel o ésteres etílicos	(Armenta et al., 2007; Ding et al., 2018; Stavarache et al., 2007)
	Tecnologías con membranas	Desgomado, neutralización, deodorización, concentrado de ácidos grasos	(Ghasemian et al., 2015; Manjula & Subramanian, 2006)
	Tecnología con fluido supercrítico (CO ₂)	Extracción de aceites, concentrado de ácidos grasos	(Ferdosh et al., 2015; Fiori et al., 2014; Ivanovs & Blumberga, 2017; Riha & Brunner, 2000)
Menor volumen de equipo para determinado proceso o rendimiento. Mejora en la transferencia de calor, masa o momento	Destilación molecular	Deodorización, concentrado de ácidos grasos, recuperación de compuestos lipídicos valiosos como tocoferoles	(Oterhals et al., 2010; Rossi et al., 2012; Solaesa et al., 2016)
	Métodos cromatográficos	Concentrado de ácidos grasos	(Bernal et al., 2013; Dołowy & Pyka, 2015; Fagan & Wijesundera, 2013)
Menor uso de servicios auxiliares y/o flujos de materia prima (reactivos, solventes, electricidad...) Mayor rendimiento	Hidrogeles adsorbentes de sílice Trysil®	Lavado y blanqueado de aceites	(Grace & Co., 2011)
	Alternativas enzimáticas	Extracción de aceites, desgomado, neutralización, modificación de lípidos (trans/interesterificación)	(Feng et al., 2013; Xu, 2003; Yan et al., 2018)

Otras estrategias incluyen la extracción de aceites o separación de ácidos grasos mediante fluidos supercríticos (Ivanovs & Blumberga, 2017), tecnología con membranas para filtración de impurezas (Manjula & Subramanian, 2006) o concentrado de PUFAs (Ghasemian et al., 2015; Linder et al., 2002), además de alternativas enzimáticas para distintas reacciones (Feng et al., 2013; Xu, 2003).

Evaluar diferentes alternativas de proceso (convencionales o intensificadas) desde una perspectiva sustentable normalmente requiere una toma de decisiones multi-objetivo o multi-criterio que a menudo debe considerar criterios antagónicos, es decir, que cuando se decide elegir preferentemente a uno, los demás criterios resultan afectados; en consecuencia, se está obligado a tomar decisiones más informadas y por ende mejores. En estos problemas no suele existir una única solución óptima y es necesario usar una metodología de toma de decisión para poder diferenciar las alternativas y jerarquizar las posibles soluciones.

Para lograr este objetivo, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) puede ser una herramienta de gran ayuda, ya que involucra métricas que caracterizan el impacto ambiental de un producto o proceso en todas sus etapas, desde la extracción de la materia prima hasta la disposición final de los residuos (Carvalho et al., 2014); lo cual evidentemente permite integrar el concepto de Economía Circular dentro del diseño de proceso (Lewandowski, 2016). Existen diversos estudios que demuestran el potencial de aplicación del ACV en sistemas oleoquímicos (Khatri & Jain, 2017). Adicionalmente, el uso de metodologías de optimización matemática permite evaluar estos indicadores multi-criterio de manera robusta, así como implementar este conjunto de estrategias en software o simuladores de procesos (Lutze et al., 2012; Mota et al., 2015) con la finalidad de acelerar el proceso de toma de decisión.

En la Tabla 1.2 se presenta una síntesis de distintos estudios realizados de diseño de procesos que involucran lípidos, y las herramientas o enfoques abordados en cada uno. Es posible observar que rara vez se tiene una visión integral de las estrategias o indicadores que permitirían alcanzar un proceso sustentable óptimo (por ejemplo, escasean los estudios que abordan la evaluación de métricas sociales, un pilar de la sustentabilidad tan importante como el económico o el ambiental). Por lo tanto, la propuesta de metodologías sistemáticas que involucren la evaluación matemática de alternativas mediante un equilibrio de indicadores sustentables es vital para el diseño de procesos en el contexto de la Economía Circular. La integración de estos enfoques junto con aspectos sociales como el análisis de riesgos y la oportunidad de mitigar las deficiencias nutricionales de comunidades vulnerables (mediante la valorización de las fuentes de ω -3), complementan una estrategia prometedora que permitiría generar y evaluar alternativas robustas de procesamiento orientadas al desarrollo de una industria más sustentable.

Tabla 1.2 Ejemplos de diferentes enfoques y herramientas utilizados en el diseño de procesos con lípidos.

		ENFOQUE O HERRAMIENTA						
		Optimización			Sustentabilidad			
Características y referencias	Análisis de sensibilidad						•	
	Estocástica (incertidumbres)							•
	Enfoque de Superestructura							
	MINLP							
	LP o NLP							
	Multi-objetivo							
	Mono-objetivo					•		
	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	•						•
	Economía Circular (EC)					•	•	•
	Indicadores sociales		•	•				
	Impacto ambiental	•	•			•		•
	Análisis económico	•	•				•	•
	Intensificación de procesos (PI)					•	•	
Diseño/simulación de procesos	•	•	•		•	•	•	
	Producción de biodiesel a partir de aceites de palma y colza, comparativa con diésel a base de petróleo (Yee et al., 2009).	Comparación e impacto de distintos métodos para producir biodiesel a partir de aceite de colza (Othman et al., 2010).	Análisis de riesgos en el diseño de refinерías de aceites comestibles (Landucci et al., 2011).	Comparativa de tres alternativas de producción de biodiesel a partir de aceites desechados (Morais et al., 2010).	Producción de biodiesel a partir de aceites vegetales frescos y residuales, mediante un método convencional y otro intensificado (S. Lee et al., 2011).	Análisis de producción de biodiesel a partir de aceite desechado en un restaurante (Tran et al., 2018).	Análisis de Ciclo de Vida para la producción de cinco aceites vegetales (Schmidt, 2015).	

Tabla 1.2 (Continuación) Ejemplos de diferentes enfoques y herramientas utilizados en el diseño de procesos con lípidos.

ENFOQUE O HERRAMIENTA	Optimización						
	Análisis de sensibilidad			•	•		
	Estocástica (incertidumbres)						
	Enfoque de Superestructura					•	•
	MINLP						•
	LP o NLP				•	•	
	Multi-objetivo					•	
	Mono-objetivo				•	•	•
	Sustentabilidad						
	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	•					
Economía Circular (EC)							
Indicadores sociales							
Impacto ambiental	•					•	
Análisis económico	•		•	•		•	
Intensificación de procesos (PI)		•	•			•	
Diseño/simulación de procesos	•	•	•	•	•	•	
Características y referencias	<p>Diseño del proceso de fraccionamiento de manteca de con solvente mediante un enfoque sistemático (Perederic et al., 2020).</p> <p>Transesterificación y separación de ácido oleico mediante destilación reactiva (Banchero et al., 2014).</p> <p>Modelado de la producción de biodiesel en un reactor tubular continuo con mezclador estático (Likoza et al., 2016).</p> <p>Producción de glicerol y biodiesel de aceite de alga (Martín & Grossmann, 2014).</p> <p>Análisis sistemático del proceso de extracción de aceite de soja. Predicción de propiedades termodinámicas (Díaz-Tovar et al., 2010).</p> <p>Modelo de optimización híbrida para el diseño de una biorrefinería utilizando una perspectiva sustentable (Shabbir et al., 2012).</p> <p>Metodología sistemática para la síntesis y diseño de procesos intensificados aplicada a la industria farmacéutica (Lutze et al., 2012).</p>						

Tabla 1.2 (Continuación) Ejemplos de diferentes enfoques y herramientas utilizados en el diseño de procesos con lípidos.

		ENFOQUE O HERRAMIENTA							
		Optimización			Sustentabilidad				
Características y referencias	Análisis de sensibilidad							●	
	Estocástica (incertidumbres)	●							
	Enfoque de Superestructura	●							
	MINLP	●							
	LP o NLP								
	Multi-objetivo	●							
	Mono-objetivo								
	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)							●	
	Economía Circular (EC)		●	●	●				
	Indicadores sociales								
	Impacto ambiental	●	●		●	●		●	
	Análisis económico	●	●	●	●				●
	Intensificación de procesos (PI)					●			●
	Diseño/simulación de procesos	●	●			●		●	●
	Optimización de un proceso de purificación de glicerol y cristalización con solvente de un aceite vegetal (Jones et al., 2018).								
	Simulación de un proceso de extracción de aceite de palma, refinado y separación de ácidos grasos (Kamarden et al., 2018).								
	Análisis de un proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de pescado desechado (Sharma et al., 2014).								
	Diseño de una biorrefinería para producción de concentrados de Omega-3 a partir de aceite de pescado desechado (Fiori et al., 2017).								
	Comparativa de la producción de Omega-3, proteína y biocombustible a partir de aceite de alga y de pescado (Barr & Landis, 2018).								
	Evaluación económica y simulación de un proceso enzimático de producción de biodiesel a partir de aceite de colza (Sotoff et al., 2010).								

1.1 Justificación.

Los ácidos grasos Omega-3, cuya principal fuente de obtención son los productos de origen marino como aceites de pescado, presentan una amplia gama de beneficios bien establecidos para la salud y bienestar humano. La producción de concentrados de ácidos grasos Omega-3 es un sector emergente de la bioeconomía, por lo que las posibles alternativas de desarrollo de procesos industriales para su elaboración deben tomar en cuenta los siguientes aspectos:

- i) Rentabilidad económica: La comercialización de subproductos o residuos transformados a productos de alto valor nutracéutico representa un valor agregado a la industria (oleoquímica) marina y debe buscar ser económicamente factible.
- ii) Beneficios sociales: La ampliación de este mercado genera mayor oportunidad de empleos, así como la búsqueda de mejores condiciones de salud y desarrollo en las comunidades donde se plantea establecer esta industria, al encontrarse los concentrados de Omega-3 producidos a su alcance de manera accesible. Además, es importante considerar un análisis de riesgos desde las primeras etapas del diseño de la planta, ya que ofrecer un ambiente seguro para los trabajadores es vital en el bienestar social.
- iii) Impacto ambiental: Al evitar desechar al mar los residuos de aceite como se ha ido haciendo anteriormente, e integrar los aspectos de reducción en la generación de desechos y optimización de energía en el diseño del proceso, se busca reducir el impacto ambiental negativo de las actividades humanas. Del mismo modo, el uso de herramientas cuantitativas como el Análisis de Ciclo de Vida permite seleccionar la alternativa de proceso más adecuada con el fin de mitigar dicho impacto.

En el presente trabajo se plantea la aplicación de estos conceptos mediante el análisis del diseño de proceso de aceites y grasas provenientes de los residuos de una industria procesadora de harina de atún, donde el aceite de pescado anteriormente desechado se considera ahora como subproducto rico en ácidos grasos Omega-3, y se busca aprovechar los beneficios nutracéuticos que aporta, por lo que su refinación para la eliminación de impurezas y posterior concentrado es el reto proyectado. El aprovechamiento de este aceite promueve la transición hacia un modelo de Economía Circular en esta industria en particular.

De igual manera, se busca que el desarrollo de este proyecto tenga impacto en futuras aplicaciones y escalamiento de la metodología para otros sectores de la industria oleoquímica, donde un problema común es el sobredimensionamiento de equipos y diseños de proceso inadecuados debido a que se tienen propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de lípidos incompletas, o no se han desarrollado herramientas computacionales específicas, lo que dificulta realizar un diseño cercano a lo óptimo.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo General.

Diseñar un proceso óptimo sustentable que satisfaga los requerimientos económicos, ambientales y sociales para el caso base de una industria procesadora de aceite de pescado orientada a la obtención de concentrados de Omega-3, mediante el uso de métodos y herramientas asistidos por computadora, con el fin de darle un valor agregado a los subproductos de esta industria y así evitar que continúen contaminando el medio ambiente.

1.2.2 Objetivos específicos.

Los objetivos específicos de este proyecto consisten en las características y requisitos necesarios para cumplir con el diseño sistemático de procesos/productos que emplean tecnologías de lípidos:

- i) Crear una base de datos de componentes puros a partir de datos experimentales recopilados de la bibliografía y datos generados por modelos predictivos de Contribución de Grupos, validados para compuestos lipídicos.
- ii) Caracterizar experimentalmente el aceite de pescado proporcionado por la industria para el desarrollo del diseño de proceso, con el fin de corroborar su valor nutricional mediante el perfil de ácidos grasos, las impurezas que pueda contener y el deterioro oxidativo que presente.
- iii) Vincular los datos obtenidos experimentalmente y con modelos predictivos en el desarrollo de las diferentes operaciones unitarias involucradas en el refinamiento de aceite de pescado y posterior concentrado de ácidos grasos Omega-3.

- iv)** Proponer una metodología de evaluación sistemática de alternativas de procesamiento para el refinamiento y concentrado de Omega-3, que incluya opciones convencionales e intensificadas.
- v)** Obtener una función objetivo que permita evaluar matemáticamente los criterios de rendimiento (función multi-objetivo) que incluya aspectos económicos, ambientales y sociales, determinantes para seleccionar la mejor opción de diseño del proceso desde una perspectiva sustentable, así como incorporar el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y la evaluación de riesgos al modelado de proceso.
- vi)** Proponer un enfoque de descomposición para resolver la formulación de optimización utilizando restricciones jerárquicas lógicas, estructurales y operativas, para eliminar las opciones de procesos inviables.
- vii)** Validar las soluciones factibles mediante software computacional de desarrollo y modelación matemática de procesos y corroborar los resultados obtenidos, buscando gestionar su aplicación con la empresa procesadora de harina de pescado.

2. Capítulo Dos. Antecedentes teóricos

2.1 Lípidos.

Los lípidos son un conjunto de biomoléculas constituidas principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, aunque también pueden contener fósforo, azufre y nitrógeno. Se han tratado de establecer diversas definiciones para catalogar a una sustancia como lípido, la más aceptada ha sido basada en su propiedad de ser insoluble en agua y soluble en compuestos orgánicos como éter, benceno y cloroformo. Además, las definiciones suelen enfatizar en el carácter central de los ácidos grasos, es decir, que los lípidos son derivados reales o potenciales de los ácidos grasos (DeMan, 1999).

Para efectos de clasificación, se han definido los lípidos como moléculas hidrofóbicas o anfipáticas que pueden originarse total o parcialmente por condensaciones de tioésteres basadas en carbanión (ácidos grasos, glucolípidos, glucofosfolípidos, etc.) y/o condensaciones basadas en carbocationes de unidades de isopreno (esteroles y prenoles) (Fahy et al., 2009). Otra clasificación general detallada en la Figura 2.1, se basa en la capacidad de los ácidos grasos de sufrir procesos de saponificación, es decir, de reaccionar con una sustancia alcalina para producir jabón y glicerina. Por lo tanto, se pueden dividir las sustancias lipídicas en saponificables e insaponificables.

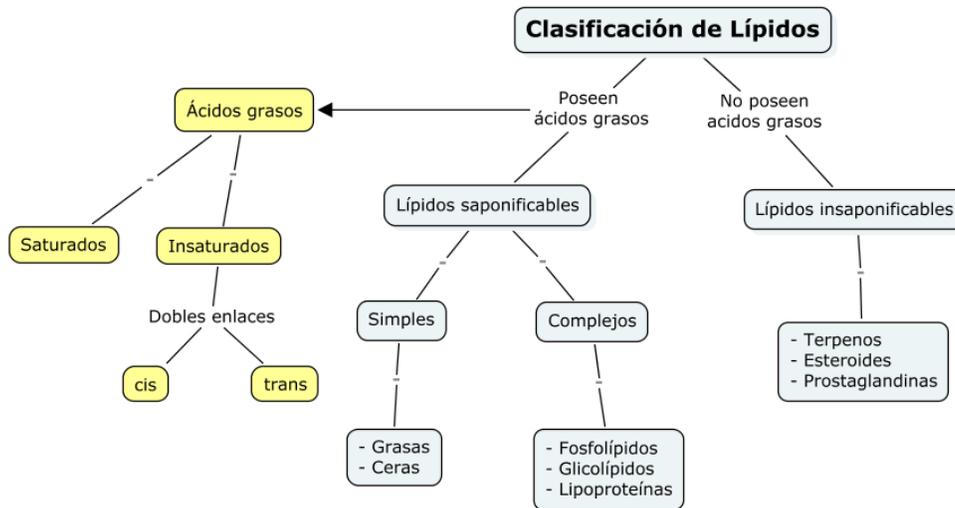


Figura 2.1 Clasificación de lípidos. Adaptado de (Murray et al., 2009).

Cerca del 98% de los lípidos en plantas y animales consisten en ésteres de ácidos grasos con glicerol, conocidos como grasas y aceites, siendo los triacilglicéridos (comúnmente referidos como triglicéridos) la mayor porción (Hamm et al., 2013). Las grasas son sólidos a temperatura ambiente, mientras que los aceites son líquidos.

En alimentos como carne, leche, cereales y pescado, los lípidos se presentan como mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Las grasas y aceites se utilizan principalmente para fines de alimentación humana, aunque también tienen usos industriales. Tradicionalmente, estos han sido en la producción de jabón y otras moléculas tensoactivas, lubricantes, pinturas, y más recientemente para propósitos energéticos con el desarrollo de los biocombustibles. Estos nuevos usos han dado lugar a un amplio debate acerca de la prioridad de los alimentos sobre los combustibles (food versus fuel) (Tomei & Helliwell, 2016).

2.1.1 Componentes naturales de grasas y aceites.

Las grasas y aceites pueden variar considerablemente en su composición dependiendo de su origen. La mayoría están constituidas por alrededor de 90-95% de triacilglicéridos, con cantidades menores de compuestos como fosfátidos, ácidos grasos libres, productos de oxidación, materia insaponificable y otras impurezas. Mientras que algunos compuestos son considerados benéficos para la estabilidad del aceite o grasa, como los tocoferoles (que protegen de la oxidación), otras sustancias son consideradas impurezas debido a que confieren un color oscuro, provocan generación de espuma, o son precipitados al calentarse en etapas de procesamiento. Otras impurezas producen olores y sabores desagradables al consumidor, reducen la estabilidad del aceite o el tiempo de vida de los alimentos elaborados (Bimbo, 1998; Young, 1986b). Las distintas composiciones de ácidos grasos y acilglicéridos, así como de sus derivados, resultan en propiedades fisicoquímicas, funcionales y sensoriales diferentes.

La producción de la industria oleoquímica está dominada por aceites vegetales (palma, girasol, canola, algodón, oliva, soja, entre otros), y en menor medida por aceites de origen animal (sebo, manteca de cerdo y aceites marinos). Existen también otras fuentes como microorganismos o algas que pueden ser modificados genéticamente para la producción específica de ciertos lípidos funcionales (Gunstone, 2008; Vaisali et al., 2015).

2.1.1.1 Ácidos grasos y ésteres de glicerol.

La mayor parte de los lípidos en la naturaleza contienen ácidos grasos o sus derivados. Los ácidos grasos son cadenas de hidrocarburos con un grupo carboxilo terminal (R-COOH). Si todos los enlaces entre sus átomos de carbono son simples, se le considera un ácido graso saturado, lo que se traduce en una estructura rectilínea de la molécula. Las cadenas de los ácidos grasos saturados se pueden empaquetar por enlaces de Van der Waals entre los átomos de las cadenas vecinas, por ello, a temperatura ambiente, los ácidos grasos saturados suelen encontrarse en estado sólido, aumentando su punto de fusión conforme crece el número de carbonos en la cadena.

Los ácidos grasos insaturados tienen uno (monoinsaturados) o varios enlaces dobles (poliinsaturados o PUFAs) en los carbonos de la cadena. Los dobles enlaces se encuentran en mayor parte de forma natural en su configuración *cis*, por lo que presentan codos, con cambios de dirección, en los lugares donde aparece un doble enlace, como se observa en la Figura 2.2. Esto origina que las moléculas tengan más problemas para formar uniones mediante fuerzas de Van der Waals entre ellas, teniendo un punto de fusión más bajo. A temperatura ambiente, los ácidos grasos insaturados suelen encontrarse en estado líquido.

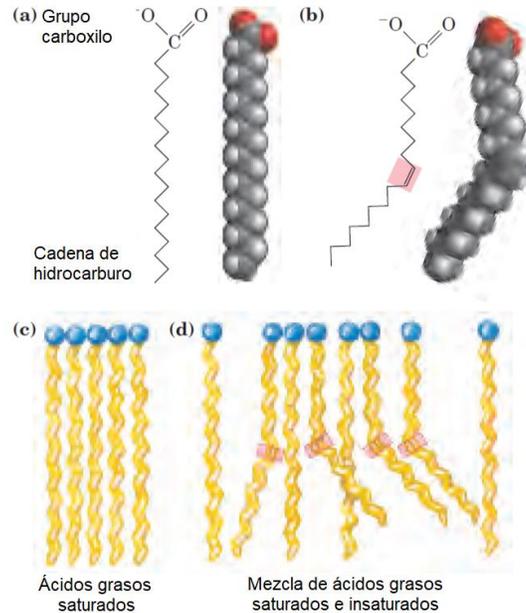


Figura 2.2 Ácido graso saturado. (b) Ácido graso monoinsaturado. (c) Los ácidos grasos completamente saturados en forma extendida se empaquetan en arreglos casi cristalinos. (d) La presencia de uno o más dobles enlaces *cis* interfiere con este empaquetamiento resultando en agregados menos estables (Lehninger et al., 2005).

Los ácidos grasos insaturados con configuración *trans* son isómeros cuya cadena de carbono se extiende desde los lados opuestos del doble enlace, mientras que, en configuración *cis*, la cadena de carbono se extiende desde el mismo lado del doble enlace. La molécula *trans* es recta, similar a los ácidos grasos saturados (Akoh & Min, 2002).

La preponderancia de los ácidos grasos *trans* en la dieta moderna se deriva principalmente de procesos de hidrogenación. La hidrogenación se utiliza para mejorar la estabilidad oxidativa de los aceites y crear grasas plásticas, sin embargo, el alto consumo de ácidos grasos *trans*, así como saturados, puede provocar diversos problemas de salud a lo largo de la vida, como obesidad, presión arterial alta y mayor riesgo de enfermedades cardíacas. Estas grasas se encuentran en margarinas, golosinas, comida rápida frita, etc. (Mena & Tréton, 2013).

Se han identificado cerca de 1000 ácidos grasos con variaciones en la longitud de la cadena (normalmente C₁₂-C₂₂), grados de insaturación (en el rango de 0-6 insaturaciones) y con la presencia de otros grupos funcionales. Sin embargo, solo un número limitado (25-50) se consideran relevantes (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Nomenclatura de los ácidos grasos más comunes. La designación abreviada indica el número de átomos de carbono seguida de la cantidad de dobles enlaces en la cadena alifática de la molécula (Hamm et al., 2013).

Nombre común	Nombre sistemático	Abreviación
<i>Saturados</i>		
Láurico	Dodecanoico	C12:0
Mirístico	Tetradecanoico	C14:0
Palmitico	Hexadecanoico	C16:0
Esteárico	Octadecanoico	C18:0
<i>Monoinsaturados</i>		
Oleico	9-octadecenoico	C18:1
Erucico	13-dodecenoico	C22:1
<i>Poliinsaturados (ω-6)</i>		
Linoleico	9,12-octadecadienoico	C18:2
γ-Linolénico	6,9,12-octadecatrienoico	C18:3
Araquidónico	5,8,11,14-eicosatetraenoico	C20:4
<i>Poliinsaturados (ω-3)</i>		
α-Linolénico	9,12,15-octadecatrienoico	C18:3
EPA	5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	C20:5
DHA	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	C22:6

Como ya se ha mencionado con anterioridad, más del 90% de los lípidos que conforman una grasa o aceite son ésteres de ácidos grasos del alcohol trihídrico glicerol, es decir, acilglicéridos (mono, di o tri). En su mayoría triacilglicéridos (TAGs), los diferentes ácidos grasos distribuidos de manera no aleatoria en las posiciones *sn-1*, *sn-2* y *sn-3* les confieren distintas características y propiedades a las grasas (Figura 2.3). Estos compuestos representan la fracción “neutra” de la grasa o aceite, considerada la más importante (Hamm et al., 2013). Acompañando a los TAGs en las grasas y aceites, se encuentran bajas cantidades de diacilglicéridos y monoacilglicéridos, así como ácidos grasos libres no esterificados, los cuales suelen eliminarse durante el tratamiento y refinación del aceite.

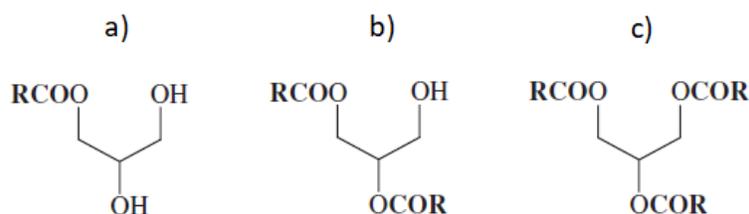


Figura 2.3 Ésteres de glicerol. a) 1-monoacilglicerol. b) 1,2-diacilglicerol. c) Triacilglicérido. RCO representa el grupo acilo del ácido graso RCOOH. Adaptado de (Hamm et al., 2013)

2.1.1.2 Fosfolípidos.

Los aceites crudos generalmente contienen fosfolípidos, también conocidos dentro de la industria oleoquímica como fosfátidos o, junto con pequeñas cantidades de carbohidratos, proteínas y resinas, como “gomas”, que tienen efectos adversos sobre la calidad del producto y el rendimiento del aceite refinado. Químicamente, los fosfolípidos son componentes esenciales de la membrana celular con estructura similar a los triacilglicéridos, ya que consisten en una molécula de glicerol esterificada con dos ácidos grasos y un grupo fosfato en la posición *sn-3*, el cual se encuentra unido a un compuesto nitrogenado o alguna sal metálica (O’Brien, 2008).

Para fines prácticos, los fosfolípidos se dividen en dos categorías: fosfolípidos hidratables (HP) y no hidratables (NHP), dependiendo del efecto que tenga el agua sobre ellos (Figura 2.4). Los HP pueden ser separados de la fase aceite mediante agua, mientras que los NHP, que generalmente consisten en sales de magnesio y calcio, permanecen en el aceite aún en presencia de agua.

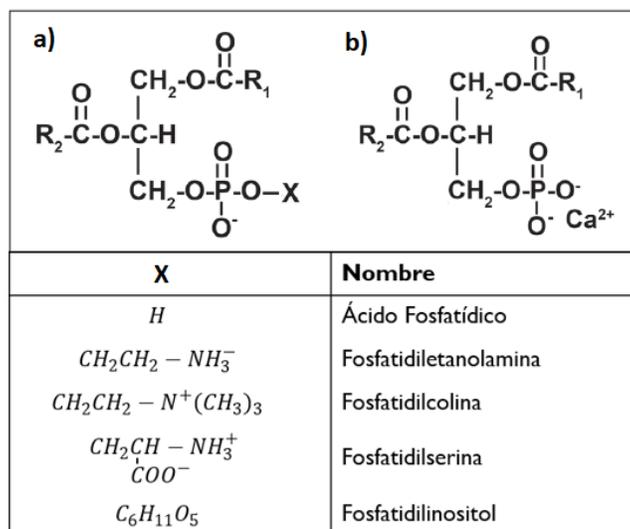


Figura 2.4 Representación molecular de un fosfolípido. a) Fosfolípidos más comunes, donde “X” es el compuesto unido al grupo fosfato que le confiere su polaridad e hidratabilidad. b) Sal metálica de ácido fosfatídico, suelen considerarse no hidratables. Adaptado de (Blanco Rodríguez, 2007).

La región de ácidos grasos de la molécula del fosfolípido es no polar, mientras que el grupo funcional fosfato suele ser polar. Los fosfolípidos varían en su naturaleza anfipática debido a sus grupos funcionales; mientras mayor sea su polaridad, se incrementa su hidratabilidad al tener mayor afinidad por la fase acuosa.

Fosfatidilcolina, fosfatidilinositol, fosfatidilserina y algunas fosfatidiletanolaminas son considerados HP, mientras que los ácidos fosfatídicos y las sales de calcio, magnesio y hierro son no polares, por lo tanto, entran dentro de la clasificación de NHP (Dayton & Galhardo, 2014; O'Brien, 2008; Sharma et al., 2019). Estos últimos, a pesar de encontrarse en menores cantidades que los HP, representan un problema en las refinerías de aceites al no poder eliminarse únicamente con agua, lo cual requiere su modificación química para volverlos hidratables.

2.1.1.3 Fracción insaponificable.

La fracción insaponificable (no contienen ácidos grasos) de las grasas y aceites crudos incluye componentes lipídicos menores presentes en niveles de partes por millón; usualmente representan el 1-3% del total (Gupta, 2017; Hamm et al., 2013).

- i) *Tocoferoles y tocotrienoles.* Son poderosos antioxidantes naturales. Los tocoferoles α , β , δ y γ forman parte de la familia de la Vitamina E, mientras que los tocotrienoles son menos comunes, presentes en aceites vegetales. La presencia de estos compuestos es benéfica y se busca mantenerlos durante el procesado del aceite.

- ii) *Esteroles*. Su estructura química deriva del esterano, una molécula de 17 carbonos formada por tres anillos hexagonales y uno pentagonal. Existen diferentes tipos de esteroles y derivados, variando entre cada tipo de aceite, y pueden tener una ligera actividad antioxidante, entre otras funciones. Al estar presentes en bajas cantidades de forma natural, usualmente no se busca su eliminación y se consideran parte del aceite “neutro”.
- iii) *Pigmentos*. Los compuestos que imparten color a las grasas y aceites incluyen la familia de los carotenoides (tonalidades amarillas y rojas), clorofilas (matiz verdoso en aceites vegetales) y otras proteínas y carbohidratos degradados que pueden proporcionar un matiz parduzco. Los carotenos tienen una ligera actividad antioxidante, son sensibles al calor y fácilmente adsorbidos en tierras blanqueadoras; generalmente se busca su eliminación con el fin de suministrar un aceite claro, suave y atractivo al consumidor (O’Brien, 2008).
- iv) *Hidrocarburos*. Presentes en muy bajas cantidades, pueden incluir alcanos, alquenos, compuestos policíclicos aromáticos (PAH) y escualeno.
- v) *Alcoholes grasos*. Derivados principalmente de ésteres de ácidos grasos con alcoholes de cadena larga monobásicos, se les conoce como “ceras”. Tienen puntos de fusión elevados solidificando a temperatura ambiente y son insolubles en agua. Aunque no presentan efectos dañinos, suelen eliminarse para obtener aceites “más líquidos” y uniformes mediante un tratamiento a baja temperatura y posterior filtrado de las ceras solidificadas.

2.1.1.4 Otras impurezas.

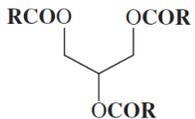
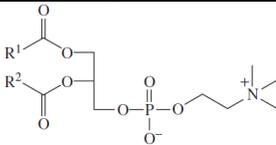
Existen impurezas que deben ser tomadas en cuenta al realizar el procesamiento o refinado de aceites y grasas, dependiendo del origen de los mismos o del producto de interés que se busca obtener. Las más representativas son los siguientes:

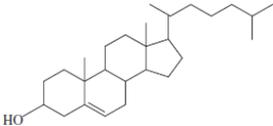
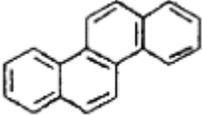
- i) *Ácidos grasos libres (AGL)*. La formación de AGL, separados de los triacilglicéridos por acción enzimática o microbiana durante la extracción y manejo del aceite, representa una de las principales impurezas, ya que, en su forma libre, los ácidos grasos son activos en procesos de oxidación e hidrogenación. Su cantidad se expresa como porcentaje (%) basado en el peso molecular promedio del aceite (usualmente oleico) analizado. Por su efecto perjudicial, cualquier aumento en la acidez del aceite debe ser absolutamente evitado (Bhosle & Subramanian, 2005; Gupta, 2017).

- ii) *Compuestos volátiles.* La autooxidación de grasas y aceites genera una gran cantidad de productos de descomposición, incluyendo aldehídos, cetonas, alcoholes, polímeros y ácidos grasos cíclicos, entre otros. La mayoría de estos compuestos tienen pesos moleculares bajos y volatilizan cuando el aceite es calentado. Debido a los efectos contraproducentes en la estabilidad oxidativa, sabor y olor, deben ser eliminados mediante una deodorización, así como evitar que continúen generándose (Gupta, 2017).
- iii) *Humedad.* Restos de agua provenientes de la extracción; un alto contenido de humedad es desfavorable debido a su actividad hidrolítica sobre los triacilglicéridos (Tena et al., 2018). El porcentaje de humedad varía según el origen del aceite y el método de extracción, siendo menor a 1% usualmente.
- iv) *Trazas de metales.* Son indeseables en los aceites procesados porque promueven fenómenos de oxidación reduciendo su estabilidad de almacenamiento. Los metales más comunes en aceites crudos son calcio, magnesio, hierro y cobre, y suelen ser eliminados durante el desgomado, neutralización o adsorbidos en las tierras de blanqueado (Gupta, 2017).

Los aceites y grasas, independientemente de su origen, suelen ser similares en cuanto a la naturaleza de sus componentes e impurezas, aunque las distintas configuraciones de ácidos grasos en las moléculas de TAGs y la presencia de compuestos insaponificables específicos les confieren propiedades organolépticas, sensoriales y termodinámicas distintas. La Tabla 2.2 resume estos componentes.

Tabla 2.2 Resumen de los principales componentes en los aceites y grasas en general. Adaptado de (Hamm et al., 2013; Young, 1986a).

Principales componentes de los aceites	Ejemplo
<p>Ácidos grasos y ésteres de glicerol</p> <p>Se encuentran en forma de acilglicéridos, principalmente TAGs, representando la mayor parte de la composición del aceite y confiriéndole sus propiedades y características. Varían en la longitud de cadena y grado de insaturación. La fracción de ácidos grasos libres (AGL) se considera impureza.</p>	 <p>Triacilglicérido. "R" representa un ácido graso.</p>
<p>Fosfolípidos</p> <p>Lípidos compuestos por una molécula de glicerol, dos ácidos grasos y un grupo fosfato, el cual puede estar unido a una base nitrogenada o algún metal como calcio y magnesio. Se distinguen dos grupos: los fosfolípidos hidratables (HP) y los no hidratables (NHP).</p>	 <p>Fosfatidilcolina</p>

Materia insaponificable	No contiene ácidos grasos; compuesta por esteroides como el colesterol, éteres de glicerol, hidrocarburos y alcoholes grasos (ceras). También incluye cantidades menores de pigmentos (carotenoides), vitaminas (tocoferoles) y materia oxidada. El contenido de insaponificables es de 1-3%.	
Impurezas	Cualquier sustancia que reduzca la calidad del producto refinado. Incluyen AGL's, fosfolípidos, humedad, pigmentos, compuestos volátiles (ej. PAH's) y trazas de componentes como metales, halógenos y sulfuros, que puedan tener un efecto dañino durante el procesamiento del aceite o en su estabilidad oxidativa y vida de anaquel.	 (PAH): Hidrocarburos aromáticos policíclicos

2.1.2 Beneficios de los ácidos grasos Omega-3.

Los ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) se describen mejor en términos de familias debido al metabolismo que permite la interconversión de ácidos grasos dentro de dichas familias. Dependiendo de la posición del primer doble enlace a partir del grupo metilo terminal de la cadena hay cuatro familias independientes de PUFAs (Das, 2006), las cuales incluyen:

- Serie Omega-3 (ω -3), derivada del ácido α -linolénico (ALA, 18:3 ω -3).
- Serie Omega-6 (ω -6), derivada del ácido cis-linoléico (LA, 18:2 ω -6).
- Serie Omega-9 (ω -9), derivada del ácido oléico (OA, 18:1 ω -9).
- Serie Omega-7 (ω -7), derivada del ácido palmitoléico (PA, 16:1 ω -7).

Se sabe que sólo dos familias de PUFAs son esenciales para los humanos: ω -3 y ω -6; cuyas estructuras se encuentran representadas en la Figura 2.5. Estos ácidos grasos esenciales son constituyentes importantes de todas las membranas celulares, así como fluidos intermembranales, y por ello, determinan y tienen influencia en el comportamiento de diversas enzimas y receptores. Los PUFAs son fundamentales para la supervivencia de los seres humanos, y debido a que no se sintetizan en el cuerpo, deben ser obtenidos a partir de nuestra dieta (Beare-Rogers et al., 2001).

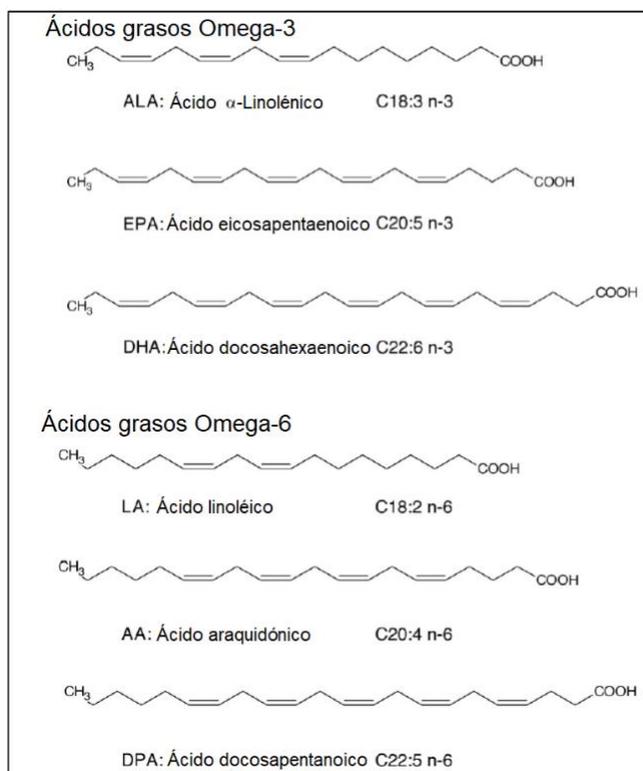


Figura 2.5 Estructuras de algunos ácidos grasos Omega-3 y Omega-6 (Kashiwagi & Huang, 2012).

Los ácidos grasos ω -3 de cadena larga, ácido eicosapentaenoico (EPA, 20:5 ω -3), ácido docosapentaenoico (DPA, 22:5 ω -3) y ácido docosahexaenoico (DHA, 22:6 ω -3), se obtienen principalmente de productos marinos o de derivados del ácido α -linolénico por una serie de elongaciones y desaturaciones de la cadena alifática. EPA y DHA se sintetizan principalmente por especies de plantas marinas como fitoplancton y algas, y posteriormente se incorporan a la cadena alimenticia en pescados y mamíferos marinos, en particular en aquellos localizados en regiones de aguas frías a bajas temperaturas, debido a la habilidad de los PUFA de mantener su estabilidad y fluidez en dichos ambientes (Shahidi & Wanasundara, 1998; Soccol & Oetterer, 2003).

Los ácidos grasos de cadena larga ω -3, así como los ω -6, son comúnmente conocidos por desempeñar un papel importante en la salud humana (Tabla 2.3). Tienen diversos efectos bioquímicos y fisiológicos al ser precursores directos de las hormonas que regulan una amplia gama de funciones biológicas (Breivik, 2007), además de tener un papel vital en el mantenimiento de la integridad y fluidez de las membranas celulares, lo que ayuda a su protección, mejorar su receptividad a hormonas y su capacidad de transmitir instrucciones codificadas químicamente para la reparación celular (Das, 2006). El DHA ha recibido una atención especial

recientemente debido a sus funciones específicas en el desarrollo del cerebro y la retina (Farooqui, 2009; Innis, 2007). Adicionalmente, se han relacionado hasta 60 afecciones médicas con la deficiencia de estos compuestos y se han identificado beneficios en el tratamiento y prevención de algunos tipos de cáncer (Huerta-Yépez et al., 2016), enfermedades neurodegenerativas (Alzheimer) y psiquiátricas (Valenzuela et al., 2009), aterosclerosis, hipertensión y trastornos metabólicos (Yashodhara et al., 2009), así como particularmente enfermedades cardiovasculares (ECV) y artritis reumatoide (Arab-tehrany et al., 2012; Calder, 2014).

Tabla 2.3 Resumen de las funciones fisiológicas y los posibles beneficios clínicos de los ácidos grasos ω -3 de cadena larga (Calder, 2014).

Rol fisiológico	Beneficio clínico potencial	Objetivo
Regulación de la presión arterial	Disminución de la presión sanguínea	Hipertensión, Enfermedades cardiovasculares (ECV)
Regulación de la función plaquetaria y coagulación sanguínea	Disminución de la probabilidad de trombosis	Trombosis, ECV
Regulación de la función vascular, frecuencia y ritmo cardíaco	Reactividad vascular mejorada y disminución de arritmia	ECV
Regulación de la inflamación	Disminución de inflamación	Enfermedades inflamatorias (artritis, asma, fibrosis quística)
Regulación del metabolismo de lípidos	Disminución de la síntesis y almacenamiento de triglicéridos	Obesidad, enfermedad del hígado graso
Regulación de la sensibilidad a la insulina	Sensibilidad mejorada a la insulina	Diabetes Tipo 2
Regulación del crecimiento de células tumorales	Disminución del crecimiento y supervivencia de células tumorales	Algunos tipos de cáncer
Regulación de la señalización visual	Señalización visual optimizada	Desarrollo visual infantil deficiente
Componente estructural del sistema nervioso central y cerebro	Desarrollo cerebral óptimo: procesos cognitivos y de aprendizaje	Desarrollo deficiente de procesos cognitivos y aprendizaje en infantes

Además del consumo directo de productos marinos, una alternativa para la incorporación de ácidos grasos esenciales ω -3 en la dieta, son los suplementos y diversos productos elaborados a partir de la extracción y refinación de aceites marinos abundantes en ω -3 PUFAs.

2.2 Procesamiento de aceites (marinos).

El procesamiento de semillas vegetales o tejidos animales en aceites comestibles se puede dividir en cuatro conjuntos de operaciones: extracción, refinado, conversión o modificación y estabilización (Akoh & Min, 2002). La extracción del aceite consiste en presionar el material o matriz para separar el aceite crudo de los sólidos ricos en proteínas o prensarlo moderadamente con solvente, casi siempre hexano. Los sólidos desgrasados se conocen como torta o harina. El aceite obtenido se considera “crudo” porque contiene componentes indeseables como pigmentos, fosfolípidos, ácidos grasos libres, y sabores y olores desagradables, por lo que debe ser refinado para remover estos contaminantes y así obtener un aceite comestible de alta calidad. Los aceites refinados consisten principalmente de triacilglicéridos (>98%) que pueden ser posteriormente modificados mediante procesos como hidrogenación, winterización, cristalización fraccionada o interesterificación, cuyo objetivo es obtener propiedades diferentes al aceite original, como la conversión de aceite líquido en grasas semisólidas o el concentrado de ácidos grasos de interés (por ejemplo, ω -3). La estabilización del producto final para adecuarse a las necesidades del consumidor depende del uso que tendrá el mismo. La plastificación y el templado son operaciones diseñadas para estabilizar mezclas empleadas en margarinas y mantecas, mientras que los aceites nutracéuticos utilizados como suplementos suelen sufrir procesos de encapsulado o microencapsulado para evitar su deterioro y facilitar su consumo o incorporación a otros productos alimenticios (Lee & Ying, 2008).

2.2.1 Métodos de extracción.

El método elegido para la extracción de aceite depende de la naturaleza de la materia prima, así como de la capacidad de la planta industrial (Bhosle & Subramanian, 2005). Particularmente para el aceite de pescado, se obtiene en la mayoría de los casos mediante el proceso “wet-rendering”, el cual consiste en calentar o “cocinar” el pescado fresco con vapor para romper la estructura celular, y posteriormente prensar para separar las fracciones líquidas y sólidas. La fracción sólida es secada para producir harina de pescado.

La fracción líquida contiene agua, aceite, y cantidades menores de material sólido suspendido. Este líquido es procesado mediante centrifugadoras y decantadores para remover los sólidos y separar el agua del aceite, el cual es almacenado para su uso posterior como aceite crudo. La fracción de agua es evaporada y recirculada a la fracción sólida antes del secado (Bimbo, 1998).

Otros métodos tradicionales para su extracción incluyen hidrólisis enzimática, autólisis, renderizado en seco, extracción con solvente (hexano), y más recientemente se han utilizado métodos innovadores y ecológicamente amigables como extracción con fluidos supercríticos, extracción con enzimas, y extracción utilizando ultrasonido o microondas (Ivanovs & Blumberga, 2017).

2.2.1.1 Almacenamiento y preservación del aceite crudo.

Se puede considerar que el procesamiento de un aceite comienza desde los tanques de almacenamiento, ya que la calidad y el rendimiento son afectados por las condiciones en que se almacena. Particularmente, se desea evitar incrementos de ácidos grasos libres, productos de oxidación, cambios de color y contaminación por impurezas insolubles.

En general, los tanques deben almacenar el aceite a temperatura ambiente ($<25^{\circ}\text{C}$), o más frío cuando sea práctico y posible. Se recomienda utilizar contenedores de un acero inoxidable que presente la menor posibilidad de contaminación por hierro, por ejemplo, acero inoxidable recubierto grado alimenticio (316). Es crítico tener tanques completamente sellados, así como llenar el espacio superior con nitrógeno para desplazar el aire y evitar su contacto con el aceite (Figura 2.6), ya que particularmente los PUFAs son propensos a sufrir fenómenos de oxidación, como se describirá más adelante (GOED, 2017; Tena et al., 2018).

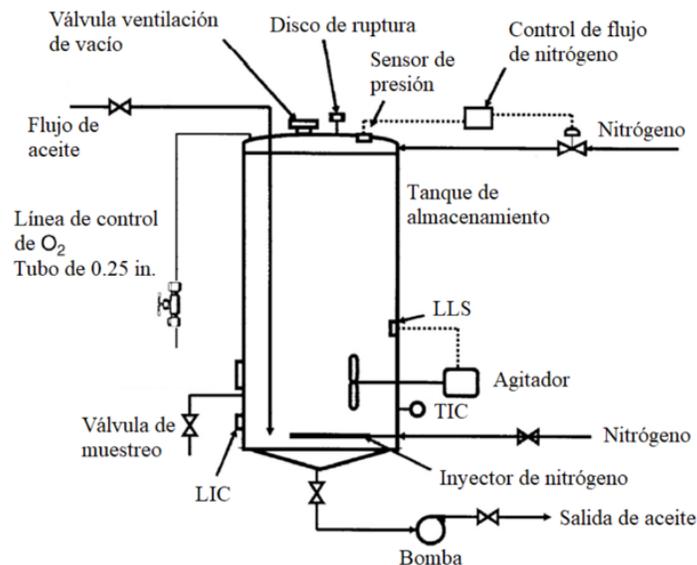


Figura 2.6 Diagrama esquemático de un tanque de almacenamiento de aceite. Adaptado de (Gupta, 2017).

2.2.2 Refinado de aceites.

El refinado generalmente se refiere a la remoción de materiales grasos no triacilglicéridos, así como a las operaciones de pretratamiento y deacidificación o neutralización. Los consumidores habitualmente desean aceites suaves o de sabor neutro, de color claro y oxidativamente estables, por lo que el objetivo es remover las impurezas que puedan causar que el producto tenga un color o sabor desagradable, o que causen efectos metabólicos dañinos para el consumo humano.

Los aceites comestibles pueden ser refinados mediante procesos químicos o físicos. Cada método tiene sus propias ventajas específicas, y el uso de uno u otro depende bastante de la calidad y el tipo de aceite involucrado. En la refinación química o alcalina, se utiliza sosa cáustica para neutralizar los ácidos grasos libres en el aceite, mientras que en la refinación física se omite esta etapa, removiendo dichos ácidos (en menor medida) mediante una destilación de una sola etapa durante el proceso de deodorización. En líneas generales, cuando la acidez del aceite supera el 2% *aproximadamente*, se realiza refinación química, mientras que para valores inferiores se realiza, siempre que la calidad del aceite lo permita, refinación física (Blanco Rodríguez, 2007). En la Tabla 2.4 se presentan las principales características, ventajas y desventajas de estos enfoques de refinación.

Tabla 2.4 Métodos industriales de refinación de aceites. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010; Bhosle & Subramanian, 2005; Blanco Rodríguez, 2007).

Método	Características	Aplicaciones	Limitaciones
Refinación ó deacidificación física	Utiliza destilación con vapor al vacío, lo que remueve ácidos grasos libres y compuestos aromáticos. Requiere altas temperaturas y depende de un eficiente desgomado previo.	Adecuado para aceites con alto contenido de ácidos grasos libres. Bajo costo capital y operativo. Mayor rendimiento de aceite. Reducción de cantidad de efluentes (no produce jabones).	Pretratamientos son más rigurosos. No adecuado para aceites sensibles al calor (algodón, pescado). Posible polimerización térmica. Tasa controlada de eliminación de ácidos grasos libres.
Refinación ó deacidificación química	Industrialmente es el método más común. Se realiza agregando una sustancia alcalina (sosa cáustica) que precipita los ácidos grasos libres como jabones.	Versátil (produce aceite de buena calidad de cualquier tipo de fuente). Múltiples efectos; purifica, desgomado, neutralizado y parcial decolorado. Producto más estable químicamente.	Pérdida excesiva de aceite neutro cuando hay alto contenido de ácidos grasos libres. Produce desechos (jabones). Hidrólisis de aceite.

Refinación mixta o miscelánea	Más adecuado para la integración de una planta de extracción y refinado, ya que combina ambos procesos, mezclando un solvente (hexano) que ayuda a separar impurezas durante el desgomado y la neutralización.	Menor fuerza de solución cáustica. Mayor eficiencia de separación. Oclusión mínima de aceite en desechos de jabón. Mejor color en producto final. Lavado de agua eliminado.	Mayores costos de inversión. Pérdida de solvente (requiere una operación cuidadosa y un mayor mantenimiento). Para una operación eficiente, la concentración de aceite en la micela debe ser ~50% (remoción de solvente en dos etapas).
--------------------------------------	--	---	---

Independientemente del enfoque, el refinado es un conjunto de operaciones diseñado de tal manera que se minimice la pérdida de aceite “neutro” y se maximice la disponibilidad de componentes benéficos. El proceso tradicional (Figura 2.7) incluye las etapas de desgomado, neutralización, blanqueado, deodorizado y, en algunos casos, winterización (aunque este último se considera un método de concentrado de PUFA’s). Cada etapa es importante para remover las diferentes impurezas (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018).

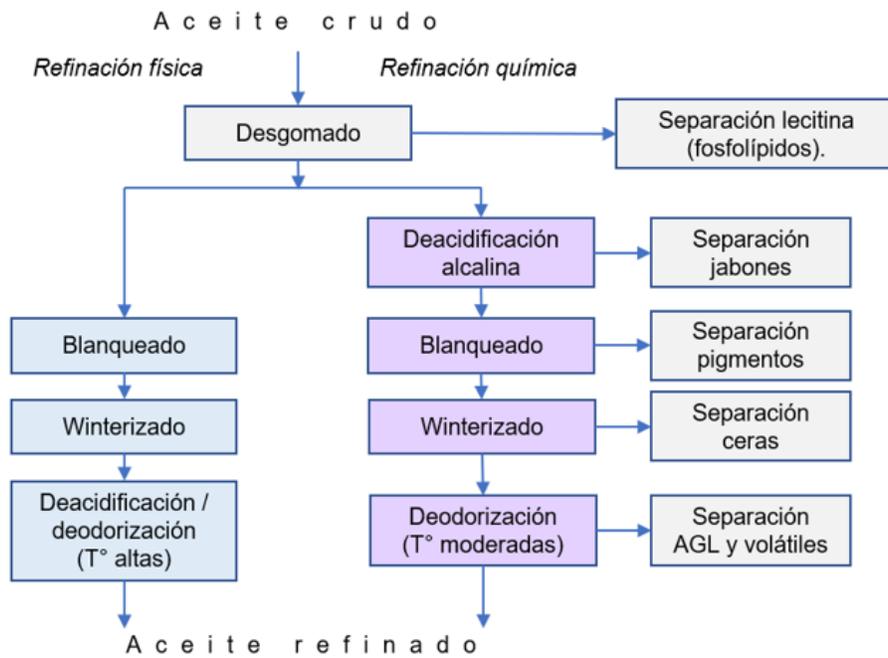


Figura 2.7 Esquema comparativo de métodos convencionales de procesamiento de aceites. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).

La evolución en el mercado de ácidos grasos ω -3 ha llevado al desarrollo de nuevos procesos para tratar aceites marinos, diseñados para preservar dichos ácidos mientras se reducen impurezas. En algunos casos estos procesos fueron inicialmente costosos pero, debido a la evolución de este mercado, ahora se consideran procesos convencionales (Bimbo, 2007). Las etapas de procesamiento y los compuestos eliminados por ellos se pueden resumir en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Etapas del procesamiento de aceites y las principales impurezas removidas en cada uno (Bimbo, 2007).

Técnica o Etapa	Propósito
Almacenamiento	Impurezas insolubles, humedad residual y algunos fosfolípidos se precipitan en los tanques.
Desgomado	Remover fosfolípidos, azúcares, resinas, compuestos proteicos, trazas de metales y otros materiales.
Refinación alcalina (Neutralización)	Remover ácidos grasos libres, pigmentos, fosfolípidos, material insoluble y soluble en agua, trazas de metales.
Lavados / tratamiento con sílica	Jabones producidos durante la etapa de neutralización, productos de oxidación y trazas de metales.
Secado	Reducción de humedad.
Blanqueamiento adsorbente y/o tratamiento con carbono	Pigmentos, productos de oxidación, trazas de metales, compuestos de azufre, dioxinas, furanos e hidrocarburos aromáticos policíclicos.
Winterización	Triacilglicéridos de alto punto de fusión y ceras. Utilizado para aumentar los triacilglicéridos insaturados
Deodorización	Elimina compuestos volátiles: ácidos grasos libres, mono-diacilglicéridos, aldehídos, cetonas, hidrocarburos clorados y productos de descomposición de pigmentos, así como de oxidación. Usualmente es el paso final y da como resultado un aceite de sabor suave.
Extracción al vacío, destilación molecular o corta.	Remueve hidrocarburos clorados, ácidos grasos, productos de oxidación PCB y colesterol libre. Puede utilizarse para reemplazar la deodorización.

2.2.3 Modificación y concentrado de PUFA.

Los procesos de modificación de aceites involucran un cambio substancial en sus comportamientos físicos y propiedades estructurales, a diferencia de los procesos de refinación discutidos anteriormente donde su efecto está orientado a remover impurezas y mejorar propiedades organolépticas así como valor nutricional (Hamm et al., 2013). Las modificaciones químicas ofrecen la posibilidad de cambiar las propiedades de grasas y aceites dentro de amplios rangos, haciéndolos adecuados para muchos usos.

Generalmente se consideran dos principales tecnologías de modificación en la industria de aceites comestibles:

- i) Hidrogenación o hardening: Consiste en la adición de protones (átomos de hidrógeno) a las insaturaciones de la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos, transformando estos en enlaces saturados. Originalmente fue empleada para mejorar la estabilidad de aceites con grandes cantidades de PUFAs como los aceites marinos; sin embargo, se ha reducido el uso de este proceso considerablemente al identificarse como una fuente importante no sólo de grasas saturadas sino también de ácidos grasos *trans* en la dieta humana, asociados con un incremento en el riesgo de enfermedades cardíacas (Mensink et al., 2003). También se debe considerar que, al eliminar las insaturaciones, se pierde su valor nutricional (Hamm et al., 2013).
- ii) Reacciones de esterificación: En la literatura comúnmente se utilizan dos términos para designar una amplia variedad de mecanismos de reacción de intercambio éster-éster (Xu, 2003):
 - a) **Interesterificación**: término general para las reacciones entre un éster y un ácido graso, alcohol, u otro éster, aunque puede describir únicamente intercambios éster-éster o aleatorización de aceites y grasas por catálisis alcalina o enzimática.
 - b) **Transesterificación**: Término usado para intercambios éster-éster, incluyendo acidólisis y alcoholólisis. Se emplea en mayor medida para describir reacciones de aceites con metanol o etanol para la producción de biodiesel o esteres etílicos.

Una vez modificadas sus propiedades, existen etapas adicionales que pueden ser utilizadas para convertir aceites marinos refinados en concentrados y ésteres o ácidos grasos relativamente purificados en fracciones de ω -3 (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 Técnicas de concentrado y purificación de ácidos grasos Omega-3. Adaptado de (Bimbo, 2007; Yves et al., 2016).

Técnica	Descripción
Interesterificación	Re-arreglo de los triacilglicéridos del aceite en una distribución particular o más aleatoria.
Hidrólisis o esterificación	Separación de los ácidos grasos de las moléculas de triacilglicéridos, produciendo ácidos grasos libres o ésteres con glicerina como subproducto.
Complejo de urea	Disolviendo los ácidos grasos o ésteres en metanol o etanol, adicionando urea y reduciendo la temperatura, es posible precipitar un complejo que atrapa los saturados y monoinsaturados, resultando en un concentrado de PUFAs. Dependiendo del tipo de aceite, las pérdidas pueden ser significativamente grandes.
Winterización / Fraccionamiento en seco	Separación de ceras y triacilglicéridos de alto punto de fusión (saturados) enfriando el aceite por debajo de la temperatura de cristalización de los mismos, y su subsecuente separación por filtración.
Destilación molecular	Esta etapa puede emplearse para remover colesterol libre o concentrar aún más los ésteres o ácidos grasos.
Extracción con fluidos supercríticos (SCF)	Purificación para obtener compuestos >85% puros y remover colesterol, utilizando fluidos a condiciones supercríticas de temperatura y presión.
Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento Preparativa (HPLC)	Purificación de ésteres o ácidos grasos para producir compuestos con más de 95% de pureza. Es una técnica basada en cromatografía y puede ser muy costosa y complicada.
Re-esterificación	Conversión de los ácidos grasos o ésteres de estos purificados de vuelta a su forma de triacilglicéridos la cual es considerada más natural y con mayor biodisponibilidad para el organismo. Se realiza mediante una reacción catalítica con glicerol en exceso.

Muchos de estos procesos descritos anteriormente pueden ser adaptados, combinados o en algunos casos mejorados mediante el uso de enzimas (Rubio-Rodríguez et al., 2010; Xu, 2003). El uso de procesos simples basados en química verde, bajas presiones y métodos que eviten solventes tóxicos y altas temperaturas, se han posicionado para reemplazar los métodos convencionales para la extracción, purificación y estabilización de aceites marinos ricos en ω -3 (Ciriminna et al., 2017).

2.3 Análisis de aceites y parámetros de calidad.

Independientemente de su procedencia, los aceites y grasas son similares en relación con los efectos de las impurezas mencionadas anteriormente en el procesamiento y la calidad final del producto. Por lo tanto, es necesario determinar ciertos valores analíticos clave para poder modificar o establecer las condiciones del proceso a fin de obtener un producto de calidad satisfactoria (Hamm et al., 2013). Cada análisis provee información específica al fabricante, así como a los futuros consumidores.

2.3.1 Caracterización analítica.

Las pruebas que son importantes a considerar para determinar la calidad y manejo del aceite de pescado crudo (o de cualquier aceite) son las siguientes:

- i) Metodología de toma de muestra: El objetivo del muestreo es obtener una cantidad manejable de aceite cuyas propiedades correspondan lo más posible a las de la fuente original, así como asegurar su transporte y almacenamiento. Se deben tomar en cuenta las consideraciones de acuerdo a la ISO 5555:2001 (International Standards Organization, 2001).
- ii) Determinación de porcentaje de ácidos grasos libres (AGL): Los ácidos grasos libres aparecen con la descomposición de los lípidos, siendo indicadores de degradación. Su porcentaje debe permanecer bajo los estándares establecidos para consumo humano, por lo que deben ser neutralizados durante el refinamiento del aceite. Para su determinación se utiliza la metodología AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 2009a).
- iii) Determinación de índice de peróxidos (PV): Es la cantidad (expresada en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de grasa) que indica el estado de oxidación inicial del aceite. Se debe considerar un valor máximo para aceites refinados de 5 a 10 meq/kg de O₂. La metodología utilizada es la AOCS CD 8b-90 (AOCS, 2003d).
- iv) Determinación de índice de p-anisidina (AV): El uso del índice de peróxido está limitado a las etapas iniciales de la oxidación de los lípidos, por lo que se establece el índice de anisidina como medida de los productos de la oxidación secundaria, útil para evaluar el pasado del aceite y predecir su estabilidad. Su valor debe ser menor a 20 meq/kg de O₂. La metodología utilizada es la AOCS Cd 18-90 (AOCS, 2003b).
- v) Determinación de índice TOTOX: Indica el estado general de oxidación del aceite, mientras menor sea, mejor será la calidad de este. Se calcula simplemente mediante la combinación de los índices de peróxidos y p-anisidina con la fórmula AV+2PV. Debe ser menor a 26 meq/kg de O₂.
- vi) Determinación de índice de yodo (IV): Se trata de una medida de la insaturación de grasas y aceites expresada en términos de porcentaje de yodo absorbido por gramo de muestra. Mientras mayor sea este índice, mayor es el número de dobles enlaces. Su valor puede ir desde 90 a 150 para aceites vegetales, y mayor a 150 en aceites de pescado. Se determina mediante el método AOCS número Cd 1d-92 (AOCS, 2003c).

vii) Determinación del perfil de ácidos grasos: Se realiza para conocer la composición de los ácidos grasos que componen los triacilglicéridos del aceite; de esta forma es posible saber la cantidad de saturados, monoinsaturados y poliinsaturados presentes. Se lleva a cabo mediante cromatografía de gases de la muestra previamente metilada para convertir los triacilglicéridos en ésteres metílicos de ácidos grasos. Para aceites marinos se utiliza la metodología AOCS Ce 1b-89 (AOCS, 2009b).

2.3.2 Composición de aceites marinos.

Particularmente para los aceites de pescado, la constitución y proporción de sus componentes lipídicos depende del proceso de extracción, la especie y las condiciones geográficas y ambientales; de ahí el énfasis en realizar una caracterización adecuada que permita obtener información acerca de la composición de ácidos grasos y sus propiedades fisicoquímicas, lo cual pueda dar una idea de la calidad del aceite y su valor nutricional, consideraciones importantes para un posterior diseño de procesamiento de acuerdo con el producto que se desee obtener.

Para este tipo de aceites, los triacilglicéridos ocupan la mayor proporción (~90%); el contenido de humedad y el porcentaje de ácidos grasos libres varían de acuerdo con el tratamiento de extracción y condiciones de almacenamiento, siendo estos alrededor de 0.5-1% y 2-5% respectivamente (Bimbo, 1998). La cantidad de fosfolípidos puede variar de 1-1.5%, y en cuanto al contenido de la fracción insaponificable (esteroles, tocoferoles, pigmentos, alcoholes, e hidrocarburos) normalmente se encuentra menor al 2%, aunque puede llegar a constituir hasta el 8% del aceite bajo ciertas condiciones estacionales y de alimentación (Young, 1986a).

El perfil de ácidos grasos permite obtener un cromatograma a partir del cual se determina el tipo y contenido de ácidos grasos pertenecientes a ácidos grasos saturados, monoinsaturados o PUFAs. Se sabe que el perfil de los aceites de pescado es complejo, variando según la especie marina. Hay ácidos grasos que se presentan en trazas y algunos son generalmente comunes en todas las especies. Se ha encontrado, por ejemplo, grandes contenidos de PUFAs en aceite de atún (35% p/p) (Suseno et al., 2014), en hígado de bacalao (18% p/p) y anchoas (16.5% p/p) (FAO, 2017). Mientras que, de los ácidos grasos monoinsaturados, el ácido oleico (C18:1) es el más abundante, y en cuanto a los saturados, se pueden encontrar grandes cantidades de ácido mirístico (C14:0) y ácido palmítico (C16:0) en casi todas las especies analizadas (Suseno et al., 2014).

Es importante mencionar que la distribución posicional de los distintos tipos de ácidos grasos en la molécula de glicerol de los triacilglicéridos, especialmente los PUFAs ω -3, tiene una fuerte influencia en la digestión y absorción en el cuerpo humano, así como en su estabilidad oxidativa (Schuchardt & Hahn, 2013). En aceites marinos, generalmente el DHA se encuentra en posición *sn*-2, mientras que el EPA puede encontrarse en cualquier posición de la molécula de glicerol (Zhang et al., 2018).

A continuación, se presenta en la Tabla 2.7 una comparativa del perfil de ácidos grasos de aceites de distintas especies de pescados reportada por la CODEX Alimentarius Commission de la Organización Mundial de la Salud:

Tabla 2.7 Rangos de perfiles de ácidos grasos de algunos aceites de pescado determinados por cromatografía de gas-líquido (expresados como porcentajes totales de ácidos grasos). ND=no detectado, definido como <0.05%. NA=no disponible; ω 3=Series omega 3, ω 6=Series omega 6, ω 7=Series omega 7, ω 9=Series omega 9. (FAO, 2017).

Ácido graso		Anchoa	Atún	Krill	Salmón		Hígado de bacalao
					Salvaje	Granja	
Mirístico	C14:0	2.7-11.5	ND-5.0	5.0-13.0	2.0-5.0	1.5-5.5	2.0-6.0
Pentadecanoico	C15:0	ND-1.5	ND-2.0	NA	ND-1.0	ND-0.5	ND-0.5
Palmítico	C16:0	13.0-22.0	14.0-24.0	17.0-24.6	10.0-16.0	6.5-12.0	7.0-14.0
Palmitoleico	C16:1	4.0-12.6	ND-12.5	2.5-9.0	4.0-6.0	2.0-5.0	4.5-11.5
Margárico	C17:0	ND-2.0	ND-3.0	NA	ND-1.0	ND-0.5	NA
Estéarico	C18:0	1.0-7.0	ND-7.5	NA	2.0-5.0	2.0-5.0	1.0-4.0
Vacénico	C18:1 ω 7	1.7-3.7	ND- 7.0	4.7-8.1	1.5-2.5	NA	2.0-7.0
Oleico	C18:1 ω 9	3.6-17.0	10.0-25.0	6.0-14.5	8.0-16.0	30.0-47.0	12.0-21.0
Linoleico	C18:2 ω 6	ND-3.5	ND-3.0	ND-3.0	1.5-2.5	8.0-15.0	0.5-3.0
α -Linolenico	C18:3 ω 3	ND-7.0	ND-2.0	0.1-4.7	ND-2.0	3.0-6.0	ND-2.0
γ -Linolenico	C18:3 ω 6	ND-5.0	ND-4.0	NA	ND-2.0	ND-0.5	NA
Estearidónico	C18:4	ND-5.0	ND-2.0	1.0-8.1	1.0-4.0	0.5-1.5	0.5-4.5
Araquídico	C20:0	ND-1.8	ND-2.5	NA	ND-0.5	0.1-0.5	NA
Eicosenoico ω -9	C20:1 ω 9	ND-4.0	ND-2.5	NA	2.0-10.0	1.5-7.0	5.0-17.0
Eicosenoico ω -11	C20:1 ω 11	ND-4.0	ND-3.0	NA	NA	NA	1.0-5.5
Araquidónico	C20:4 ω 3	ND-2.5	ND-3.0	NA	0.5-2.5	ND-1.2	ND-1.5
Eicosatetraenoico	C20:4 ω 3	ND-2.0	ND-1.0	NA	1.0-3.0	0.5-1.0	ND-2.0
Eicosapentaenoico	C20:5 ω 3	5.0-26.0	2.5-9.0	14.3-28.0	6.5-11.5	2.0-6.0	7.0-16.0
Heneicosapentaenoico	C21:5 ω 3	ND-4.0	ND-1.0	NA	ND-4.0	NA	ND-1.5
Erucico	C22:1 ω 9	ND-2.3	ND-2.0	ND-1.5	ND-1.5	3.0-7.0	ND-1.5
Cetoleico	C22:1 ω 11	ND-5.6	ND-1.0	NA	1.0-1.5	NA	5.0-12.0
Docosapentaenoico	C22:5 ω 3	ND-4.0	ND-3.0	ND-0.7	1.5-3.0	1.0-2.5	0.5-3.0
Docosahexaenoico	C22:6 ω 3	4.0-26.5	21.0-42.5	7.1-15.7	6.0-14.0	3.0-10.0	6.0-18.0

En cuanto a aceites de atún en específico, diversos autores en distintas locaciones han reportado perfiles de ácidos grasos relativamente similares. Los porcentajes de PUFAs varían desde 28 a 44%, siendo el DHA el más abundante, seguido de EPA y, en mucho menor proporción el DPA (A. K. Carvajal & Mozuraityte, 2016; FAO, 2017; Suseno et al., 2014). El ácido oleico representa el mayor porcentaje de monoinsaturados, y de los saturados, destaca el ácido mirístico.

2.3.3 Deterioro de lípidos.

Las grasas y aceites pueden sufrir diferentes procesos de deterioro que, además de reducir el valor nutritivo del alimento, producen compuestos volátiles que imparten olores y sabores desagradables. El grado de deterioro depende del tipo de grasa o aceite, el manejo que se le dé y las condiciones de almacenamiento, siendo los más afectados los aceites de origen marino, seguido de los aceites vegetales y finalmente las grasas animales, debido a que los primeros contienen mayor cantidad de PUFAs propensos al deterioro (Hamm et al., 2013). Algunos ejemplos son:

- i) Lipólisis.* Este tipo de deterioro se debe a la hidrólisis química y/o enzimática de los acilglicéridos rompiendo los enlaces éster de los lípidos, producido por acción enzimática (lipasas) o por calentamiento en presencia de agua, y tiene por consecuencia la liberación de ácidos grasos (ahora AGL) en el aceite.
- ii) Procesos de oxidación.* La oxidación de los lípidos es una de las causas principales del deterioro de la calidad organoléptica de los alimentos, produciendo olores y sabores anómalos, generalmente denominados “rancios”. Se lleva a cabo principalmente en los ácidos grasos insaturados, aunque también se llega a efectuar con otras sustancias de interés biológico como tocoferoles y carotenoides (Tena et al, 2018). Dependiendo del factor que actúa como fuente de energía para comenzar la oxidación, se puede clasificar como fotooxidación (debido a la luz), termooxidación (al exponerse a temperaturas mayores a 60°C) o autooxidación (ocurre al reaccionar los compuestos orgánicos con el oxígeno molecular) (Ismail et al., 2016).

Las grasas tienen cierta resistencia a los procesos de oxidación dependiendo del contenido inicial natural de sustancias antioxidantes y/o prooxidantes. La oxidación es lenta hasta que esta resistencia es superada, punto en el cual se acelera con rapidez. Para retrasar estos procesos, es posible agregar antioxidantes naturales o sintéticos al aceite, los cuales ayudan a reducir la oxidación a través de distintos mecanismos: inactivación de metales prooxidantes mediante quelación, eliminación de radicales libres por compuestos fenólicos (tocoferoles, BHT, BHA), o eliminación de especies de O₂ simple por compuestos como astaxantina (Laguerre et al., 2007).

2.3.4 Requerimientos de calidad.

La calidad de un aceite puede ser definida en función de parámetros establecidos por varias organizaciones o regulaciones internacionales, así como por el uso que se le dará al aceite. Tratándose de aceites comestibles destinados para suplementos concentrados de ω -3, se sugiere tener en cuenta los parámetros descritos a continuación en la Tabla 2.8 con el fin de asegurar un producto inocuo para el consumidor, así como para establecer restricciones y condiciones que puedan incluirse al momento de realizar el diseño de proceso.

Tabla 2.8 Guía de parámetros de calidad y potenciales áreas de problemas o desventajas. Adaptado de (Bimbo, 1998; FAO, 2017; Omegavia, 2010).

Característica	Desventaja o potencial problema	Especificación
Color	Aceites oscuros pueden contener contaminantes normalmente removidos durante la refinación. El color puede ser indicativo de sobrecalentamiento.	Sin especificación
Índice de acidez	Altos valores de acidez pueden indicar un aceite de baja calidad o deteriorado durante el almacenado. El valor de acidez se define como dos veces el contenido de ácidos grasos libres.	2 mg KOH/g de aceite refinado ó <1% AGL máx.
Índice de peróxidos (PV)	Es la primera medida de oxidación en un aceite.	5 meq/g O ₂ máx.
Índice de p-anisidina (AV)	Mide productos de la oxidación; refleja la oxidación que ha tenido lugar durante el tiempo de vida del aceite.	20 meq/g O ₂ máx.
Índice TOTOX	Relación entre los dos índices anteriores, refleja el total de la oxidación del aceite.	26 meq/g O ₂ máx.
Humedad	Considerada una impureza, altos niveles de humedad durante el almacenado pueden deteriorar el aceite.	0.20% máx.
Fosfolípidos	Actúan como prooxidantes y forman asientos en el fondo de los tanques de almacenamiento.	<50 ppm de fósforo.
Jabones	Se forman en presencia de humedad y durante la neutralización, pueden reducir la estabilidad del aceite.	0.005% máx.
Colesterol total	Parte de la fracción insaponificable, no suele ser removido.	Sin especificación
Hierro	Considerado un prooxidante, es removido durante el desgomado y refinado.	1.5 mg/kg en aceite refinado máx.
Cobre	Considerado un prooxidante, es removido durante el desgomado y refinado.	0.1 mg/kg en aceite refinado máx.
Arsénico	Metal pesado presente en agua marina, es removido durante el refinado.	0.1 mg/kg máx.
Plomo	Metal pesado removido durante el refinado.	0.1 mg/kg máx.
Mercurio	Metal pesado removido durante el refinado.	0.1 mg/kg máx.

2.4 Propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de lípidos.

Como ya se ha ido describiendo, los aceites vegetales y animales son mezclas de lípidos, principalmente ácidos grasos en forma de triacilglicéridos, fosfolípidos y materia insaponificable, entre otros. Por lo tanto, la composición y proporción de estos compuestos varía significativamente de acuerdo con la fuente de procedencia, teniendo un impacto directo en las propiedades fisicoquímicas y en el apropiado diseño del procesamiento que se le aplica al aceite para obtener productos adecuados para aprovechamiento y consumo humano (Bimbo, 1998).

Los lípidos no son comúnmente tabulados en bases de datos de propiedades, y su estructura polifuncional requiere un análisis de modelo cuidadoso (Cunico et al., 2014). Propiedades como la temperatura de fusión y ebullición, densidad, viscosidad y datos de equilibrio líquido-vapor han sido experimentalmente reportadas para distintas fuentes de aceites y grasas, siendo las de origen vegetal más estudiadas. Sin embargo, el amplio conjunto de especies lipídicas y la enorme cantidad de configuraciones distintas que pueden tener los ácidos grasos en la molécula de los triacilglicéridos dificultan la completa caracterización de todas las propiedades para una especie determinada. Es posible tomar algunas características generales (Tabla 2.9) para un diseño de proceso preliminar.

Tabla 2.9 Principales características de los aceites marinos en general (Young, 1986a).

Características físicas de aceites marinos.	
Calor específico, cal/g	0.50-0.55
Calor de fusión, cal/g	~54
Calor de combustión, cal/g	~9500
Punto de fusión, °C	10-15
Punto flash, °C	
Como triglicéridos	~360
Como ácidos grasos	~220
Punto de ebullición, °C	>250
Gravedad específica a 15°C	0.92
30°C	0.91
45°C	0.90
Viscosidad, cp, a 20°C	60-90
50°C	20-30
90°C	~10

Al no tener descritas en la literatura todas las propiedades de los lípidos de interés y debido a la dificultad, costo y consumo de tiempo que implica realizar estudios experimentales completos, es posible recurrir a métodos de predicción de propiedades mediante modelos matemáticos. Particularmente, los métodos de

Contribución de Grupos (GC) han sido ampliamente utilizados para complementar la información disponible para el diseño de procesos (Cunico et al., 2013).

2.4.1 Métodos de Contribución de Grupos.

El uso de los métodos de Contribución de Grupos (GC) se basa en la información estructural de la molécula para predecir propiedades específicas; cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos convenientemente, y a cada uno de ellos se les asigna un determinado valor como contribución o aporte a dicha propiedad, tomando la suposición de que es la misma en todo compuesto donde esté presente. La propiedad del compuesto puro es función de la frecuencia en que aparecen estos grupos y sus contribuciones. En principio, son métodos aditivos, donde las contribuciones de cada grupo hacia una propiedad se suman para obtener el valor final aproximado de la propiedad (Cunico et al., 2013; Díaz-Tovar et al., 2011; Pereira et al., 2020).

Varios métodos de predicción con GC para propiedades físicas y termodinámicas con enfoque a compuestos lipídicos puros han sido desarrollados por diversos autores, entre los que destacan los reportados en la Tabla 2.10:

Tabla 2.10 Ejemplos de Métodos de Contribución de Grupos utilizados en lípidos y compuestos orgánicos en general.

Método GC	Propiedades que permiten estimar	Características	Referencia
Lydersen	Propiedades críticas: T_c , P_c y V_c .	Prototipo y antecesor de otros modelos más sofisticados.	(Lydersen, 1955)
Ambrose	Propiedades críticas: T_c , P_c y V_c .	Mejora en la precisión de predicción de propiedades críticas respecto a Lydersen.	(Ambrose, 1978)
Klincewicz & Reid	Propiedades críticas: T_c , P_c y V_c .	Precisión comparable con el método de Ambrose.	(Klincewicz & Reid, 1984)
Chein-Hsiun Tu	Temperatura crítica T_c .	Método afinado para obtener la temperatura crítica de compuestos orgánicos.	(Chein-Hsiun, 1995)
Joback & Reid	T_c , P_c , V_c , T_b , T_m , ΔH°_f , ΔG°_f , C°_p , ΔH_v , ΔH_m , ρ_L .	Desarrolla modelos para la predicción de 11 propiedades de compuestos puros.	(Joback & Reid, 1987)
Constantinou & Gani (CG)	T_c , P_c , V_c , T_b , T_m , ΔH°_f , ΔG°_f , ΔH_v .	Modelo más sofisticado basado en un enfoque multinivel.	(Constantinou & Gani, 1994)
Marrero & Gani (MG)	T_c , P_c , V_c , T_b , T_m , ΔH°_f , ΔG°_f , ΔH_v , ΔH_m .	Enfoque multinivel basado en grupos de primer, segundo y tercer orden; es de los más utilizados aun actualmente.	(Marrero & Gani, 2001)
Kolská (2005)	ΔH_v , ΔS_v .	Método utilizado para compuestos orgánicos en general.	(Kolská et al., 2005)

Kolská (2008)	Capacidad calorífica C_p° .	Método utilizado para compuestos orgánicos en general basado en grupos de primer, segundo y tercer orden.	(Kolska et al., 2008)
Ceriani (2009)	C_p° y ΔH_v .	Enfoque a compuestos lipídicos: ácidos grasos, ésteres y alcoholes grasos, y TAGs.	(Ceriani et al., 2009)
Ceriani (2011)	Viscosidad líquida μ_L .	Enfoque a compuestos grasos y ésteres para biodiesel.	(Ceriani et al., 2011)
Ceriani (2013)	P^{vp} y ΔH_v .	Enfoque a compuestos lipídicos: ácidos grasos, ésteres, alcoholes grasos TAGs.	(Ceriani et al., 2013)
Díaz-Tovar (2011)	Densidad líquida ρ_L .	Revisión de distintos métodos GC, especial énfasis a densidad y propiedades dependientes de temperatura.	(Díaz-Tovar et al., 2011)
Zeberg & Stenby	T_m y ΔH_m .	Método utilizado únicamente para triglicéridos saturados.	(Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999)
Moorthy	T_m y ΔH_m .	Método utilizado para TAGs saturados e insaturados. Es bastante preciso, aunque requiere cálculos complejos.	(Moorthy et al., 2016)
UNIFAC original	Equilibrio vapor-líquido (EVL)	Método UNIFAC original, revisado y extendido para predicción de EVL	(Wittig et al., 2003)
LLE-UNIFAC	Equilibrio líquido-líquido (ELL)	Método UNIFAC para predicción de ELL.	(Magnussen et al., 1981)
Dortmund-UNIFAC	Equilibrio vapor-líquido (EVL)	Método modificado Dortmund-UNIFAC para una predicción más precisa de EVL.	(Gmehling et al., 1993)
Nomenclatura: T_c : temperatura crítica. P_c : presión crítica. V_c : volumen crítico. T_b : temperatura de ebullición. T_m : temperatura de fusión. ΔH_f° : entalpía de formación estándar (298 K). ΔG_f° : energía libre de Gibbs estándar (298 K). C_p° : capacidad calorífica. ΔH_v : entalpía de vaporización. ΔS_v : entropía de vaporización. ΔH_m : entalpía de fusión. ρ_L : densidad líquida μ_L : viscosidad líquida. P^{vp} : presión de vapor.			

El rango de aplicación y la confiabilidad de estos métodos dependen de varios factores (Hukkerikar et al., 2012):

- i) La definición de los grupos utilizados para representar la estructura molecular de los componentes puros.
- ii) El modelo de predicción de la propiedad.
- iii) La cantidad y calidad (en cuanto a la información) del conjunto de datos experimentales utilizados en la regresión para estimar los parámetros del modelo.

Otro desafío con los métodos de GC es que el modelo de propiedad seleccionado puede no tener todos los parámetros necesarios, como los grupos y/o sus contribuciones para una propiedad específica, por lo que es necesario, para la

construcción de la base de datos de propiedades, evaluar estos factores al momento de seleccionar los métodos de predicción a utilizar. Es importante tomar en cuenta que, conforme aumenta el número de átomos de carbono y las insaturaciones en la molécula, las propiedades reportadas en la literatura escasean, por lo cual, si bien es fundamental tener modelos predictivos para estos casos, la exactitud en la estimación de las propiedades puede disminuir, debido a la sensibilidad que tienen dichas propiedades con la conformación exacta de la molécula (Cunico et al., 2013).

2.5 Enfoques y herramientas en el diseño de procesos.

2.5.1 Sustentabilidad.

Aunque la búsqueda de un balance entre las necesidades humanas y las del medio ambiente es un concepto que se ha estudiado desde hace un par de siglos, ha sido hasta las últimas décadas que se generó una verdadera preocupación por el impacto de las actividades humanas sobre los ecosistemas y la manera en la que repercuten sobre nuestra propia civilización (André Feil & Schreiber, 2017). En este sentido, se considera que un proceso es sustentable cuando puede producirse indefinidamente a un ritmo que no agota los recursos que necesita para funcionar, y no produce más contaminantes de los que puede absorber su entorno; en otras palabras, es la capacidad de satisfacer las necesidades humanas actuales sin comprometer las de futuras generaciones (Piacentini & Della Ceca, 2017).

El enfoque sustentable en el diseño de procesos requiere tomar en cuenta indicadores que representen aspectos de estos tres pilares en la formulación y análisis del proyecto, con el fin de mitigar el impacto ambiental y a su vez, proporcionar un beneficio social a la par del crecimiento económico (Figura 2.8).

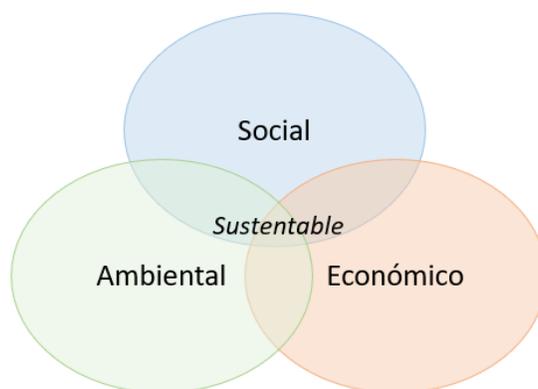


Figura 2.8 Los tres pilares del desarrollo sustentable (Thomas & Trentesaux, 2014).

2.5.1.1 Aspecto económico.

Frecuentemente, en el diseño de procesos se utilizan funciones simples de capital, costos operativos y ganancias con el fin de determinar el impacto económico del mismo, sin embargo, investigaciones recientes indican que el Valor Presente Neto (NPV), la Tasa de Retorno de Inversión (ROI) y el Tiempo de Retorno de Pago (Payout Time) se encuentran entre los indicadores favorecidos por los empresarios, ya que pueden proporcionar una medición de rentabilidad más adecuada en la evaluación de alternativas de diseño (Biegler et al., 1999; Othman et al., 2010; Ulrich, 1984). El uso combinado de estos indicadores puede reflejar una evaluación económica integral que incluya el rendimiento del proyecto y su escala de inversión.

2.5.1.2 Aspecto ambiental.

La identificación de indicadores robustos para la evaluación del impacto ambiental ha sido un área de interés significativa considerando la importante huella de los procesos químicos sobre el medio ambiente. Los primeros esfuerzos por reducir este impacto se centraron principalmente en mejorar la eficiencia a escala de los procesos de fabricación individuales (análisis Pinch para el uso integral de energía, agua y otros recursos) Posteriormente se incluyeron métodos multi-objetivo en el diseño de procesos para prevenir o reducir la generación de contaminantes y desechos, así como partir de materias primas inocuas (Bakshi, 2014).

Actualmente, entre las metodologías con mayor reconocimiento se encuentran el Algoritmo para la Reducción de Desechos (WAR algorithm), los análisis de huella de carbono y agua, y el Análisis de Ciclo de Vida (ACV), el cual se discutirá a detalle en la siguiente sección (Othman et al., 2010).

2.5.1.3 Aspecto social.

Los indicadores sociales permiten evaluar el desempeño social que refleja la actitud de la empresa hacia el trato a sus propios empleados, proveedores, contratistas y clientes, así como su impacto en la sociedad en general (Tugnoli et al., 2008). A pesar del creciente interés en el aspecto social de la sustentabilidad, las técnicas e información para su evaluación, así como la falta de indicadores cuantitativos adecuados han sido las principales limitantes para su aplicación.

Algunos esfuerzos han sido realizados para proponer, desarrollar y clasificar indicadores sociales (Azapig & Perdan, 2000; Popovic et al., 2018; Popovic et al., 2017); la mayoría se emplean para la evaluación de industrias o proyectos bien establecidos, como la generación de empleos, la calidad de los mismos, la implementación e integración de derechos humanos y la capacitación de los

trabajadores. Un menor número de indicadores tienen aplicabilidad para etapas preliminares del diseño de procesos, y están relacionados con el análisis de riesgos, el beneficio del producto en la salud y seguridad del consumidor, así como el apoyo al desarrollo de la comunidad que se esperaría del proyecto propuesto.

2.5.2 Análisis de Ciclo de Vida.

Una herramienta sólida para la evaluación del aspecto ambiental de la sustentabilidad es el Análisis de Ciclo de Vida (ACV o LCA). El ACV fue desarrollado como un método para determinar el uso de energía y las presiones ambientales asociadas a un sistema de producto específico: un sistema de producto describe la producción, distribución, operación, mantenimiento y disposición final del producto. Actualmente, se ha desarrollado una amplia gama de métodos que abordan la contribución a problemas ambientales específicos (métodos midpoint), o al daño ocasionado al ecosistema o a la salud humana (métodos endpoint). A la par, se ha recopilado información en bases de datos de inventario del ciclo de vida de materiales, productos energéticos, servicios de transporte, compuestos químicos y otros productos ampliamente utilizados. Estos métodos e información son la base para la amplia aplicación del ACV en la industria y para las declaraciones ambientales de productos, así como de políticas relativas al mismo (Fischedick et al., 2014; Krey et al., 2014).

Tabla 2.11 Ejemplos de emisiones y sus daños utilizando los enfoques Midpoint y Endpoint. Adaptado de (Baumann & Tillman, 2004).

Emisión (ejemplo)	→	Midpoint	→	Endpoint
CFC (Clorofluorocarbonos)		Dstrucción de ozono, medida mediante el indicador "Agotamiento de la capa de ozono".		Menor ozono permite una mayor radiación lo que provoca cáncer de piel, daño a cultivos, daños a la vida marina, etc.
NOx (Óxidos de nitrógeno)		Eutrofización, medido en "Potencial de eutrofización".		Excesivo uso de fertilizantes puede causar floraciones de algas no naturales en los cursos de aguas y mares.
		Acidificación, medido en "Potencial de acidificación".		Lluvia ácida que causa daño al ecosistema; muerte de bosques y peces en lagos y mares.

Actualmente, el ACV ha encontrado reconocimiento oficial en las normas internacionales que se introducen en la ISO (International Organization for Standardization). De acuerdo con la definición reportada en ISO 14040, ACV es una técnica que estima los aspectos ambientales y los posibles impactos a largo plazo del ciclo de vida completo de los productos o servicios, compilando e inventariando las implicaciones de las entradas y salidas del sistema, evaluando sus impactos potenciales e interpretando los resultados de acuerdo con el alcance y los objetivos dados (ISO 14040, 2006).

El proceso de elaboración de un Análisis de Ciclo de Vida se divide en cuatro fases descritas a continuación (Vezzoli, 2018):

i) Definición de objetivos y alcance.

Esta etapa está definida a nivel teórico, y busca identificar las razones para desarrollar un LCA y el uso que se espera dar a los resultados obtenidos. Se debe delimitar el sistema de producción y definir la “unidad funcional”, es decir, la medida con la cual el sistema bajo estudio se evaluará. Cuando se comparan diferentes alternativas, por ejemplo, la fabricación de un producto antes y después de un rediseño, los productos/servicios/procesos que se comparan tienen que coincidir funcionalmente. La unidad funcional se define para convertirse en la base de tales comparaciones.

Algunos ejemplos de unidad funcional utilizados en distintos estudios son “una tonelada de aceite comestible” (Schmidt, 2015), “la producción de una tonelada métrica de ácidos grasos Omega-3” (Barr & Landis, 2018), “la combustión de 1 MJ de biodiesel en un motor” (Lardon et al., 2009), o “el tratamiento de un litro de aguas residuales” (Padrón Páez et al., 2017).

ii) Inventario de Ciclo de Vida.

Durante el desarrollo del Inventario de Ciclo de Vida, las entradas y salidas del sistema estudiado se analizan en relación con la unidad funcional definida en la etapa anterior. En este punto es necesario contar con un diagrama de flujo del proceso con los límites bien establecidos, para facilitar el procesamiento de datos. Ejemplos para la realización de hojas de recolección de datos para inventario de ACV pueden encontrarse en la norma ISO (ISO 14044, 2006).

iii) Evaluación del Impacto de Ciclo de Vida.

Para esta etapa, se han desarrollado distintas metodologías cuantitativas que permiten estimar el impacto ambiental, las cuales consideran diferentes categorías de impacto y factores de emisión, normalización y ponderación. Existen metodologías regio-específicas (válidas únicamente dentro de la Unión Europea, por ejemplo) o que pueden aplicarse en todo el mundo, y con diferentes propósitos, ya sea considerando el ciclo de vida completo del producto o limitadas al proceso de fabricación (Carvalho et al., 2014).

En general, la evaluación se divide en cuatro sub-etapas; de las cuales no todas se realizan necesariamente:

Clasificación. Las entradas y salidas del inventario son reagrupadas de acuerdo a su impacto en la salud humana, al medio ambiente o al agotamiento de los recursos. Los impactos más comunes enumerados en esta etapa son, entre otros:

- Agotamiento de los recursos energéticos.
- Agotamiento de materias primas.
- Agotamiento de la capa de ozono.
- Calentamiento global (efecto invernadero).
- Smog.
- Acidificación.
- Eutrofización.
- Sustancias tóxicas.
- Residuos contaminados.

Algunas sustancias pueden causar más de un efecto, por ejemplo, los gases NO_x causan toxicidad, acidificación y eutrofización.

Caracterización. Agrupa todos los impactos en una clase de impacto ambiental. Para agregar las contribuciones de las entradas y salidas, no es suficiente sumar sus unidades de medición (kg, MJ, etc.). Algunas sustancias tienen efectos más intensos que otras, por lo cual, es necesario calcular proporcionalmente los impactos antes de calcular la suma total.

Prácticamente, la contribución de todas las extracciones y emisiones a un determinado efecto ambiental se calcula multiplicando uno por uno, las cantidades *i* de los efectos de cada sustancia con un cierto factor de equivalencia que representa su contribución relativa:

$$\text{Valor del efecto caracterizado}_i = \sum_{\text{entradas/salidas}} \text{Factor de equivalencia}_i * \text{Cantidad}_i \quad (2.1)$$

Normalización. Todos los valores de efectos ambientales caracterizados se ajustan en una escala normal determinada. Prácticamente, los valores se dividen entre el factor de normalización:

$$\text{Valor del efecto normalizado}_i = \frac{\text{Valor del efecto caracterizado}_i}{\text{Factor de normalización}_{\text{espacio, tiempo}, i}} \quad (2.2)$$

Ponderación. De manera opcional dentro del LCA, las diferentes contribuciones al efecto pueden ser calculadas para sumar su monto total mediante un factor de peso o ponderación:

$$\text{Valor del efecto}_i = \text{Factor de ponderación}_i * \text{Valor del efecto normalizado}_i \quad (2.3)$$

Durante esta fase, la información se agrega aún más; el objetivo final es obtener un resultado coherente que defina el impacto ambiental (daño) total de todos los impactos (n):

$$\text{Impacto Total} = \sum_i^n \text{Valor del efecto}_i \quad (2.4)$$

Por ejemplo, al comparar dos sistemas, si uno determina un menor riesgo de agotamiento de la capa de ozono, pero el otro tiene menores emisiones tóxicas, es imposible declarar cuál tiene las peores características ambientales sin calcular la importancia relativa de ambas (diferentes) categorías de impactos; de ahí la importancia de los factores de normalización y ponderación.

Esta etapa del ACV se ha definido conceptualmente, pero como ya se ha mencionado, actualmente es posible emplear diferentes metodologías y enfoques para realizar la evaluación, las cuales también pueden reflejar valores sociales, y las decisiones tienden a ser políticas más que científicas (Vezzoli, 2018).

iv) Interpretación de resultados.

Durante esta etapa, los resultados de las fases de inventario y evaluación son interpretados de acuerdo a los objetivos y alcances originales de la investigación, con el fin de presentar conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones. También es recomendable la revisión de los objetivos y alcance de acuerdo con la calidad de los datos recopilados; finalmente, es posible integrar aspectos tecnológicos, económicos, de rendimiento, culturales y sociales con los problemas ambientales.

2.5.2.1 Metodologías presentes en el mercado.

El Centro CML (Instituto de Ciencias Ambientales) en la Universidad de Leiden, en Países Bajos, llevó a cabo los primeros estudios significativos para definir criterios sobre la etapa de Evaluación de Impacto (Goedkoop & Spriensma, 2001). Estos estudios se expandieron durante la década de los 90's, dando lugar a un nuevo método que se agrega en un solo indicador (EcoIndicator 99).

Otra importante metodología, EPS 2000 (Environmental Priority System) fue desarrollado por el Instituto Sueco de Investigación Ambiental y se utiliza principalmente en países escandinavos (Vezzoli, 2018).

En el 2001, un grupo de científicos, todavía bajo la guía del CML, perfeccionó sus estudios y desarrolló la metodología CML-IA. El método más actualizado y utilizado, hoy en día, especialmente cuando se desean obtener cifras de impacto agregadas, es el método ReCiPe, derivado del trabajo anterior de la CML (Huijbregts et al., 2016). Finalmente, es importante mencionar también el método EPD 2013, utilizado ampliamente para la Declaración Ambiental de un Producto (Vezzoli, 2018).

2.5.2.2 ACV en el diseño: Importancia y limitaciones.

Para los directivos, inversionistas y las partes involucradas en la toma de decisiones, el formato óptimo para conocer los resultados de un LCA sería un puntaje único basado en todos los efectos potenciales y que proceda de evaluaciones que sean lo más científicas posibles. Sin embargo, es vital saber que la confiabilidad de los resultados es inversamente proporcional a su agregación o poder discriminante; al incrementar la agregación (caracterización → normalización → ponderación), disminuirá la calidad científica de la evaluación y aumentará la importancia relativa de los juicios políticos o sociales. En síntesis (Figura 2.9), al profundizar en la agregación de resultados aumenta la capacidad discrecional para elegir la alternativa de menor impacto, pero al mismo tiempo, el rigor científico de los resultados disminuye (Vezzoli, 2018).

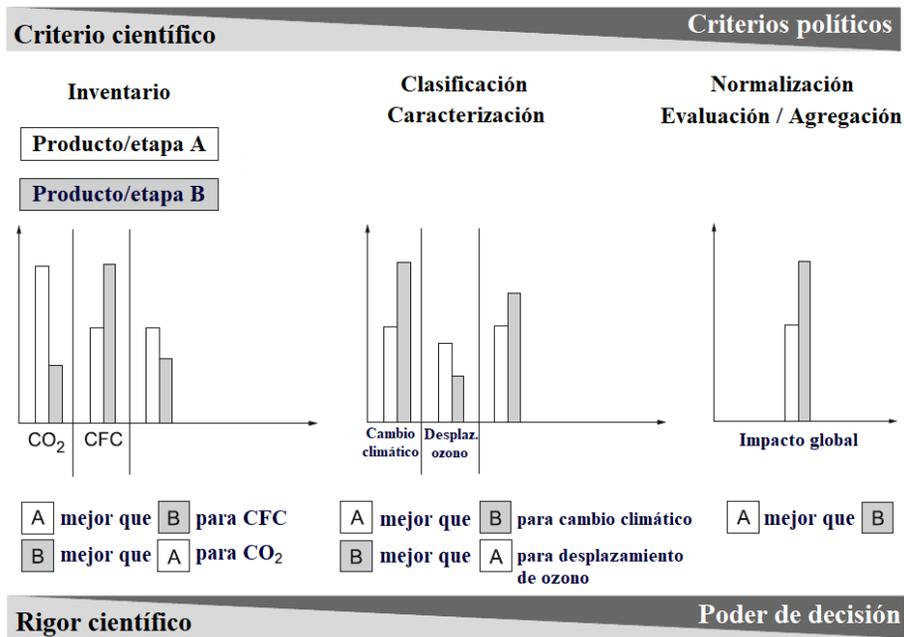


Figura 2.9 Correlación entre el valor discriminante de los resultados del LCA y su fiabilidad científica. Adaptado de (Vezzoli, 2018).

En cuanto a las limitaciones de un LCA en general, surgen algunos problemas debido a la complejidad de las relaciones que se analizan:

- Los supuestos y elecciones realizadas durante el LCA pueden ser subjetivos.
- Los modelos utilizados para el análisis de inventario y la evaluación de impacto no siempre describen el espectro completo de los impactos ambientales, y no pueden adaptarse a todas las aplicaciones.
- Los resultados y criterios de una metodología global podrían variar al adaptarse a aplicaciones locales.
- La confiabilidad de los resultados puede estar limitada por la baja calidad o disponibilidad de datos.
- Los problemas de implementación a menudo surgen debido a la falta de información sobre ciertos procesos relacionados con productos específicos. Las bases de datos públicas o de bajo costo no incluyen datos sobre todos los procesos, especialmente si son menos comunes.

2.5.3 Análisis de Riesgos.

La evaluación de riesgos en el diseño de procesos es un tópico aún en desarrollo; típicamente, las decisiones principales están basadas en consideraciones técnicas, económicas y, más recientemente, ambientales. Aspectos como los análisis de problemas de seguridad suelen posponerse hasta que se ha completado el proyecto. Sin embargo, la aplicación de métricas de seguridad desde las primeras etapas de un proyecto es una oportunidad para conducir los esfuerzos hacia un diseño inherentemente más seguro (Tugnoli et al., 2008).

La estimación de los riesgos potenciales de un proceso basada en datos iniciales como reactivos, rutas de síntesis, condiciones de operación y equipos, complementando con otras tareas de diseño como el dimensionamiento de equipos, proporcionaría al diseñador una base útil para el análisis de riesgos, así como su efecto en la economía del proceso. Debido a esta necesidad de herramientas para una evaluación preliminar de la seguridad, se han desarrollado varios índices de riesgos (Roy et al., 2016), los más representativos descritos en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12 Lista de índices de riesgos representativos y los datos requeridos para su aplicación. Adaptado de (Roy et al., 2016).

Índices	Datos requeridos para calcular cada índice						
	Prop. químicas	Rutas de reacción	Condiciones de operación	Equipo	Inventario	P&ID	Layout de la planta
HAZOP	√	√	√	√	√	√	√
Quantitative Risk Analysis (QRA)	√	√	√	√	√	√	√
Mond Index	√		√	√	√		
Dow C&EI	√	√	√	√	√		√
Hazard identification and ranking (HIRA)	√	√	√	√	√		√
Inherent Safety Index (ISI)	√	√	√	√	√		
EHS Index	√	√	√		√		
Life Cycle Index	√		√		√		
Process Route Index	√		√		√		
Occupational Risk Index				√		√	√

Es posible observar que algunos de los índices más utilizados como HAZOP o QRA requieren un diseño detallado del proceso que incluya el diagrama de tubería e instrumentación (P&ID) y el layout de la planta, datos complicados de obtener cuando se desea evaluar una gran cantidad de opciones de procesamiento y que consumiría una enorme cantidad de tiempo. Otros índices se enfocan en aspectos específicos como la cantidad de inventario o las propiedades químicas, dejando de lado criterios que podrían tener un impacto significativo en la seguridad del proceso.

Entre estos índices, destaca el Índice de Seguridad Inherente (Inherent Safety Index, ISI) propuesto por Heikkilä para etapas preliminares del diseño conceptual (Heikkilä, 1999). Este enfoque, dividido en seguridad química y seguridad de proceso, presenta la ventaja de tener un cálculo sencillo, tomando a consideración la mayor parte de los criterios relativos a la seguridad.

El Índice de Seguridad Inherente se calcula como la sumatoria de varios subíndices englobados dentro de dos clasificaciones: sustancias químicas (riesgos que implica determinada sustancia, solvente o reactivo) y procesos (riesgos inherentes a las condiciones de proceso, las operaciones unitarias seleccionadas, el tipo de equipo requerido, y sus interacciones):

$$I_{Tot} = \sum_{i=1}^k (I_{CI} + I_{PI})_k \quad (2.5)$$

Donde I_{Tot} es el Índice Total de Seguridad Inherente del proceso, I_{CI} es el Índice Inherente a Sustancias Químicas e I_{PI} es el Índice inherente a Procesos, considerando todas las etapas k del mismo.

$$I_{CI} = I_{RM,máx} + I_{RS,máx} + I_{INT,máx} + (I_{FL} + I_{EX} + I_{TOX})_{máx} + I_{COR,máx} \quad (2.6)$$

$$I_{PI} = I_I + I_{T,máx} + I_{P,máx} + I_{EQ,máx} + I_{ST,máx} \quad (2.7)$$

Los subíndices evaluados en estas expresiones se encuentran descritos en la Tabla 2.13. Los valores de cada subíndice se asignan de acuerdo a rangos previamente determinados y suelen ser enteros de 0 a 5. Mientras mayor sea el número asignado, el riesgo inherente a dicho subíndice incrementa, por lo que el objetivo es proponer alternativas más seguras minimizando el Índice Total (Heikkilä, 1999).

Tabla 2.13 Índice Total de Seguridad Inherente, los subíndices que lo conforman y sus características. Adaptado de (Heikkilä, 1999).

Índice Total de Seguridad Inherente.	
Índice de Seguridad Inherente a Sustancias Químicas (I_{CI})	
<i>Subíndices para riesgos de reacción:</i>	
I_{RM}	<u>Calor de la reacción principal.</u> Si una reacción es exotérmica, existe un peligro relativo a la cantidad de calor generado que será absorbido por el sistema provocando un aumento drástico de temperatura.
I_{RS}	<u>Calor de las reacciones secundarias.</u> Se deben considerar también las entalpías de las reacciones secundarias y el calor que liberan.
I_{INT}	<u>Interacción química.</u> Considera reacciones o interacciones indeseadas entre los reactivos que puedan provocar la formación de gases tóxicos, inflamables, explosiones, polimerizaciones o incendios.
<i>Subíndices para sustancias peligrosas:</i>	
I_{FL}	<u>Inflamabilidad.</u> Describe la inflamabilidad de una sustancia, descrita a partir de su punto flash o de ebullición.
I_{EX}	<u>Explosividad.</u> Describe la tendencia de un gas a formar una mezcla explosiva con el aire, expresada por los rangos de concentración (%vol) de dicho gas necesarios para generar una ignición: límites explosivos inferior (LEL) y superior (UEL).
I_{TOX}	<u>Toxicidad.</u> Basado en los Valores Límites de Umbral Tóxico (TLV), es decir, los límites de exposición de una sustancia en concentración (ppm) para considerarse nociva. Mientras menor sea este límite, el Índice de Toxicidad aumentará.
I_{COR}	<u>Corrosividad.</u> Los materiales corrosivos suelen dañar tuberías, tanques y otros equipos, lo que podría resultar en una fuga de material y posterior incendio, explosión o liberación tóxica. Éste índice se selecciona de acuerdo con el material de construcción requerido en el proceso.
Índice de Seguridad Inherente a Procesos (I_{PI})	
<i>Subíndices para condiciones de proceso:</i>	
I_I	<u>Inventario.</u> Seleccionado de acuerdo con los flujos máxicos conocidos por la capacidad de diseño del proceso y los tiempos de residencia estimados. Un mayor inventario almacenado de materia prima y sustancias representa mayores riesgos.
I_T	<u>Temperatura de proceso.</u> Es un indicador de la energía calorífica del proceso. Mayores temperaturas representan mayor riesgo debido a la energía contenida y a la debilitación de los materiales de equipos.
I_P	<u>Presión de proceso.</u> Es un indicador de energía potencial. Mayor presión puede generar rupturas, fugas y explosión en los equipos.
<i>Subíndices para el sistema de proceso:</i>	
I_{EQ}	<u>Equipo utilizado.</u> Describe la posibilidad de que una pieza de equipo sea insegura. Calculado a partir de estadísticas de accidentes ocurridos, representan mayor riesgo equipos como hornos, calderas, reactores de alto riesgo y compresores, mientras que tanques de almacenamiento con material inocuo, bombas y torres de enfriamiento suelen ser opciones más seguras.
I_{ST}	<u>Estructura del proceso.</u> Definido a partir de las operaciones involucradas y sus interacciones, es decir, qué tan seguras son las conexiones entre ciertas operaciones unitarias y cómo deben funcionar y controlarse en conjunto.

Este método es adecuado para su implementación con herramientas computacionales como simulación y optimización de procesos, ya que es posible asignar fácilmente los valores de los subíndices a las sustancias involucradas y las alternativas de procesamiento, y establecer una función objetivo para minimizar el Índice Total de Seguridad Inherente (Kossoy & Akhmetshin, 2012; Roy et al., 2016). La evaluación de la seguridad de un proceso es parte importante del cumplimiento con el criterio social de la sustentabilidad.

2.5.4 Intensificación de Procesos.

El término Intensificación de Procesos (PI) fue introducido durante la década de 1970 y principios de 1980 con la aplicación de campos de centrifugación (HiGee) en procesos de destilación que aceleraban la transferencia de masa. Desde el año 2000, el desarrollo de la disciplina de Intensificación de Procesos ha ido creciendo a la vez que varios centros de investigación en diferentes países han entrado en el campo y se han organizado conferencias internacionales y simposios al respecto (Ponce-Ortega et al., 2012).

La definición general de PI fue propuesta como “cualquier desarrollo de Ingeniería Química que lleve a una tecnología substancialmente más pequeña, segura, limpia y más eficiente energéticamente”. (Stankiewicz & Drinkenburg, 2004). Basada en esta definición, las técnicas de PI pueden categorizarse en dos clases: equipos y métodos, como se observa en la Figura 2.10. Los equipos incluyen reactores y equipo de operación no-reactivo, mientras que los métodos incluyen reactores multifuncionales, separadores híbridos, fuentes de energía alternativas y una categoría para cualquier otro método utilizado (Román-Martínez, 2011).

En síntesis, la Intensificación de Procesos es cualquier actividad caracterizada por uno o más de los aspectos descritos a continuación (Román-Martínez, 2011):

- Equipo más pequeño para un flujo dado (rendimiento). Cualquier actividad se considera intensificada si resulta en producir los mismos flujos de salida utilizando equipo de menor tamaño o volumen comparado con aquellos utilizados comúnmente.
- Un mayor rendimiento para un tamaño de equipo o proceso dado.
- Menor retención de material para equipos o menor inventario de proceso para cierto material y un flujo de producción dado. Reducir el inventario de material peligroso, así como el tamaño de los equipos tiene un impacto en la mejora de la seguridad industrial, y numerosos casos de estudio al respecto se han reportado en la literatura.

- Menor uso de materiales de servicio (calentamiento, enfriamiento, solventes, etc.) y flujo de alimentación para un determinado proceso o equipo.
- Una mayor eficiencia para un determinado tamaño de equipo.

Otro enfoque sugiere el análisis de los principios funcionales básicos encontrados en los procesos químicos, ya sea transferencia de masa, momento o calor, o en el diseño de operaciones unitarias (Freund & Sundmacher, 2008).

Como ya se ha discutido en el Capítulo 1, existen alternativas de procesos intensificados con aplicación en el procesamiento de lípidos; ejemplos de ello pueden encontrarse en las Tablas 1.1 y 1.2.



Figura 2.10 Clasificación de Intensificación de Procesos. Adaptado de (Stankiewicz & Drinkenburg, 2004).

2.5.5 Optimización matemática de superestructuras.

La optimización se ha convertido en un área importante en la ingeniería de procesos, evolucionando de una metodología de interés académico a una tecnología con un impacto significativo en la industria. Los problemas de optimización pueden clasificarse en términos de variables continuas o discretas (Biegler & Grossmann, 2004):

- Los principales problemas para la *optimización continua* incluyen programación lineal (LP) y no lineal (NLP). Para este último, una distinción importante es si el problema NLP es convexo o no convexo, ya que las no convexidades pueden dar lugar a múltiples óptimos locales. También es necesario saber si el problema es diferenciable o no.

- ii) Para la *optimización discreta*, se clasifican en primer lugar en programación mixta-entera lineal (MILP) y no lineal (MINLP). Cabe señalar que los problemas de programación mixta-entera y sus casos especiales se pueden considerar como modelos de estado estacionario.

La optimización de síntesis/diseño de procesos puede establecerse como: para una superestructura dada que representa las diferentes opciones de proceso descritas matemáticamente, se debe encontrar la mejor solución dentro de las restricciones establecidas. La mejor solución está cuantificada en términos de la función objetivo. Una superestructura incluye todas las unidades de procesamiento interconectadas posibles en un diagrama de proceso. Las variables de decisión (que describen la presencia de una operación unitaria) y parámetros estructurales (como tamaños de reactor, número de etapas en una columna de destilación) son incluidas en la formulación matemática del problema. Este tipo de formulación generalmente lleva a problemas de tipo MILP y MINLP (Román-Martínez, 2011).

La aplicación de estos enfoques en el procesamiento de lípidos se ha orientado principalmente en la optimización de la producción de biocombustibles (Martín & Grossmann, 2014; Shabbir et al., 2012), aunque también ha destacado recientemente la incorporación del ACV en la formulación de los problemas de optimización enfocados en el campo de la ingeniería de procesos (Pieragostini et al., 2012), la consideración de indicadores sociales (Popovic et al., 2018) y el desarrollo de software computacional que involucre todos estos aspectos (Kalakul et al., 2013). Sin embargo, es preciso mencionar que pocas veces se propone integrar estas herramientas y su aplicación aún no se ha extendido a sistemas lipídicos de origen marino, ya que la mayoría de las investigaciones se han centrado en aceites vegetales.

Los métodos basados en optimización tienen la ventaja de proporcionar estructuras matemáticas sistemáticas para gestionar una variedad de problemas de síntesis de procesos y un análisis más riguroso de las interacciones entre criterios económicos, ambientales y sociales.

3. Capítulo Tres. Metodología de diseño de procesamiento óptimo sustentable

Una visión general de la metodología planteada en este trabajo está representada en la Figura 3.1. Consta de siete etapas principales, que se encuentran a su vez englobadas dentro de la definición del problema (etapas uno y dos), la formulación (etapa tres) y finalmente, la solución del mismo (etapas cuatro a seis). Durante la definición del problema se genera una base de datos con la información necesaria para el diseño de proceso y la formulación matemática del problema de optimización. Debe considerarse que cada paso es realizado de manera iterativa, es decir, las decisiones que se tomen en una etapa afectan a las etapas subsecuentes por lo que, algunas veces es necesario regresar a uno de los pasos anteriores si se requiere modificar u obtener más datos.

Los métodos y herramientas utilizados a lo largo de la metodología se establecen con la finalidad de integrar los enfoques discutidos en el capítulo anterior del presente trabajo, desde los indicadores de la sustentabilidad, el Análisis de Ciclo de Vida, Análisis de Riesgos, Intensificación de Procesos y evaluación de alternativas de procesamiento de lípidos (aceite de pescado) mediante optimización matemática de superestructuras. En las siguientes subsecciones de este capítulo se da una explicación de cada etapa.

3.1 Formulación del problema: caso de estudio y base de datos.

Como primer paso, se debe definir el sistema bajo estudio y compilar toda la información requerida acerca de la materia prima, su composición, características y propiedades físicas y termodinámicas. Adicionalmente, es necesario recolectar información relevante acerca de las opciones existentes (convencionales o intensificadas) de procesamiento, los reactivos o solventes requeridos en cada opción, así como realizar una selección de indicadores sustentables adecuados para el caso de estudio.

Toda la información requerida para la base de datos se debe guardar y organizar para su posterior uso. Para el presente trabajo se almacenó en hojas de cálculo utilizando el paquete Microsoft Excel 2016, y la información fue investigada en publicaciones científicas, libros y recursos incluidos en la base de datos virtual de la UASLP, así como en su Centro de Información en Ciencia, Tecnología y Diseño.

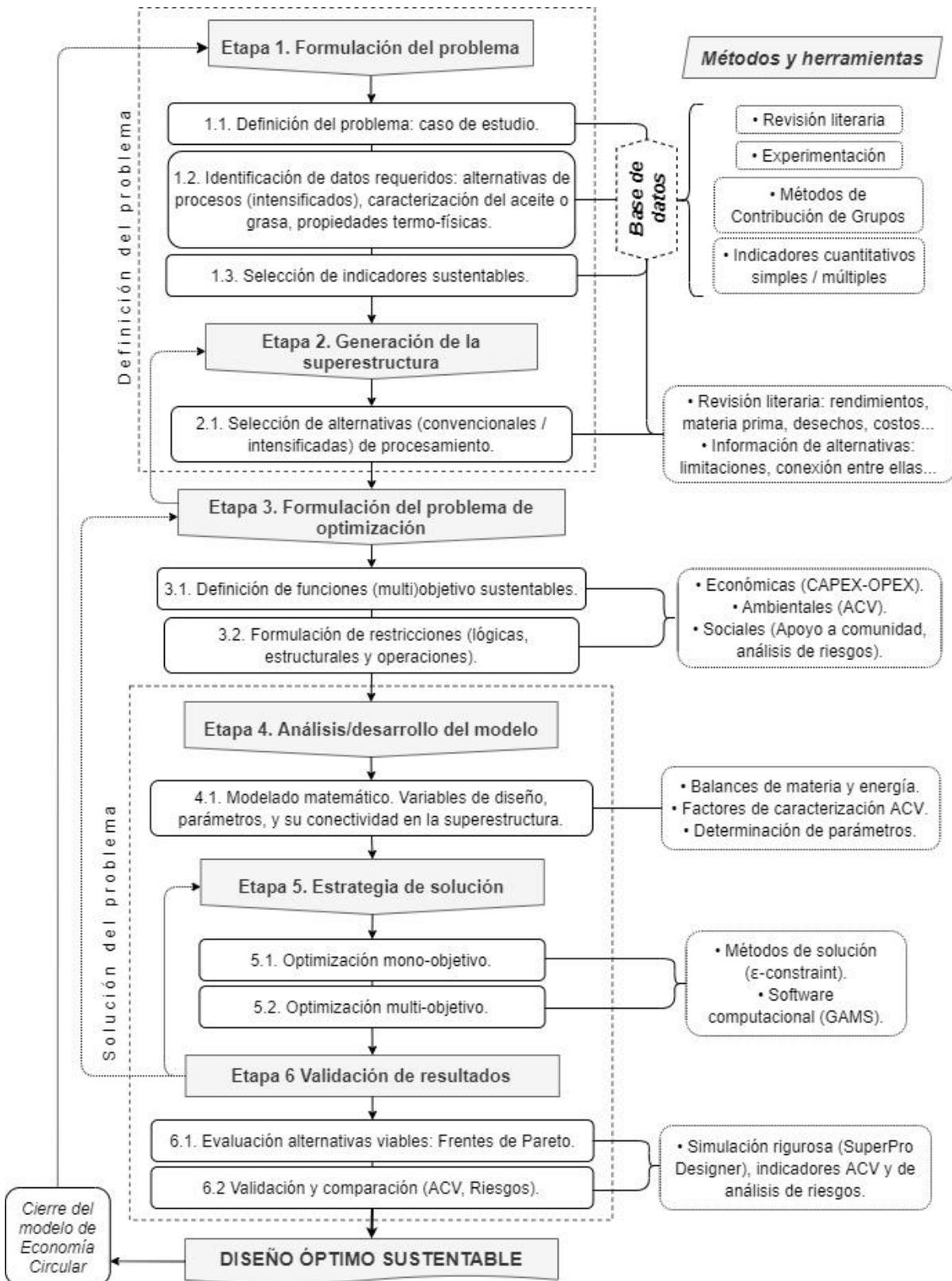


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología para la optimización multi-objetivo de un proceso óptimo sustentable de lípidos dentro de un modelo de Economía Circular.

3.1.1 Definición del problema.

Inicialmente, es necesario plantear la descripción del caso de estudio: la materia prima y/o el producto que se desea obtener, sus características, propiedades y composición, la capacidad de producción de la planta a diseñar y los objetivos en general que ésta debe cumplir. El enfoque de diseño puede realizarse a partir de un proceso ya existente que se desea mejorar, o la propuesta de una configuración de proceso completamente nueva.

3.1.2 Identificación de datos requeridos. Base de datos.

Una vez determinada la materia prima, se deben identificar sus propiedades físicas y termodinámicas necesarias para realizar el diseño de proceso. Estas propiedades pueden obtenerse mediante un diseño experimental, o utilizando modelos de predicción (por ejemplo, modelos de Contribución de Grupos) para aquellos casos donde no sea factible realizar un análisis químico experimental o no se encuentren datos reportados en la literatura. De igual manera, es necesario conocer las propiedades de los compuestos químicos involucrados y los productos potenciales a obtener, así como los parámetros de calidad que deben cumplir. Esta información fue discutida en las secciones 2.3 y 2.4 del presente trabajo.

Otra información de importancia son los costos de cada especie, reactivo o solvente presente en los procesos, además de los precios de los posibles productos generados para poder realizar el análisis económico. Estos datos se recopilan de la información comercial disponible de empresas de reactivos, reportes de mercado y listas de productos químicos a granel publicada en la web. Adicionalmente se requiere información conceptual sobre las alternativas de proceso, como rendimientos de separación y/o reacción, conversiones, eficiencia de separación de impurezas, parámetros de operación y efluentes generados.

3.1.3 Selección de indicadores sustentables.

Para la evaluación de alternativas, deben seleccionarse factores económicos, ambientales y sociales que posteriormente permitirán definir las funciones objetivo. Las pautas de decisión sobre los criterios de sustentabilidad a incluir en la formulación del problema dependen de la disponibilidad de información y de las metodologías que se deseen abordar (ACV, análisis de riesgos, etc.). Las posibles métricas surgen al identificar los requisitos del sistema bajo estudio a través de los datos recopilados y el objetivo deseado. Algunos enfoques se discutieron en la sección 2.5.1, mientras que ejemplos de su aplicación en la industria química, así como de procesamiento de lípidos, se encuentran condensados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Diferentes ejemplos de indicadores sustentables y su aplicación en la industria química y oleoquímica.

Métricas/indicadores sustentables	Ejemplos de aplicaciones.	
<i>Criterio económico</i>	Costos anuales totales	<ul style="list-style-type: none"> • Optimización de un proceso de cristalización de aceite vegetal (Jones et al., 2018).
	Valor Presente Neto (NPV), Retorno de Inversión (ROI), Periodo de Pago (PP)	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis financiero en la extracción y producción de aceite de palma (Svatoňová et al., 2015). • Optimización de una biorrefinería para valorización de glicerol (Gargalo et al., 2016).
	Inversión Total de Capital	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de biodiesel a partir de aceite desechado (Avinash & Murugesan, 2017).
<i>Criterio ambiental</i>	Emisiones equivalentes de CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Diseño de biorrefinería de Omega-3 a partir de aceite de pescado (Fiori et al., 2017).
	Huella de carbono	<ul style="list-style-type: none"> • Comparación de la combustión de gas LPG y biodiesel (Johnson, 2012).
	Huella hídrica	<ul style="list-style-type: none"> • Impacto en los recursos hídricos en la producción de margarinas (Jefferies et al., 2012).
	Análisis de Ciclo de Vida (ACV)	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de biodiesel de aceite de palma (Yee et al., 2009). • Comparativa de ACV en la producción de diferentes aceites vegetales (Schmidt, 2010, 2015). • Optimización de producción de semillas de canola (Mousavi-Avval et al., 2016). • Producción de biodiesel a partir de micro algas (Lardon et al., 2009).
<i>Criterio Social</i>	Satisfacción de necesidades sociales (SN), Satisfacción en el trabajo (WS)	<ul style="list-style-type: none"> • Metodología para el desarrollo sustentable de la industria (Azapig & Perdan, 2000).
	Cobertura de seguro médico (HcS), Rotación de empleados (EmpT), Horas trabajadas (WH), Quejas de empleados (EmpC), etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Indicadores sociales cuantitativos para cadenas de suministro de industrias ya establecidas o para el diseño de un proceso (Popovic et al., 2017, 2018).
	Análisis de riesgos	<ul style="list-style-type: none"> • Evaluación de riesgos en el diseño de refinerías de aceites comestibles (Landucci et al., 2011).

3.2 Generación de la superestructura.

En la segunda etapa, partiendo de la información recolectada en la base de datos, se procede a construir la superestructura. La superestructura es un diagrama de flujo que muestra todas las alternativas de proceso y sus posibles conexiones. Los detalles de los compuestos presentes en cada corriente, las variables, sus nombres y clasificación (lógicas, discretas, continuas, de diseño o de proceso), así como otros datos necesarios para generar las restricciones y las posibles rutas del proceso, deben establecerse para formular un problema de optimización adecuado (Álvarez del Castillo-Romo et al., 2018).

3.2.1 Recopilación de alternativas (convencionales e intensificadas).

Las alternativas en la superestructura están representadas por bloques (nodos), mientras que las flechas dirigidas que los unen denotan conexiones factibles entre ellos. En este trabajo, los elementos de la superestructura se encuentran organizados en etapas de procesamiento, donde cada columna en el diagrama representa una etapa de proceso y las posibles alternativas se encuentran dentro de ellas (Figura 3.2). Estos bloques que denotan tecnologías de proceso pueden representar uno o más equipos de una operación unitaria, así como un proceso completo (Bertran et al., 2017). Como ya se ha mencionado, las alternativas de procesos intensificados generalmente involucran menor cantidad de equipos, equipos de tamaño reducido, u operaciones unitarias híbridas.

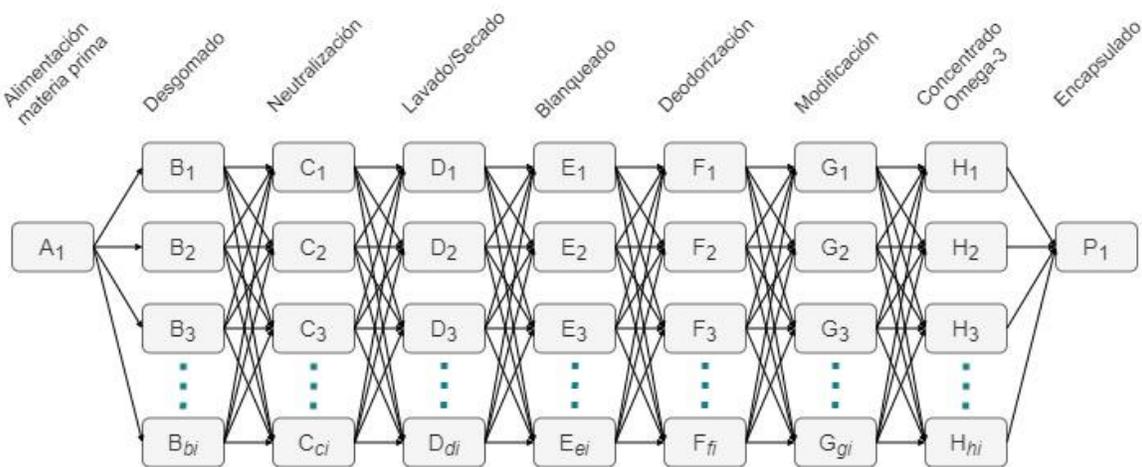


Figura 3.2 Representación simplificada de la superestructura para procesamiento de aceite de pescado. Las columnas denotan las etapas de proceso, los bloques representan alternativas (intensificadas) y las flechas indican las conexiones entre ellos.

3.3 Formulación del problema de optimización.

La naturaleza de toma de decisiones dentro del diseño de procesos hace posible que la información referente a las opciones de proceso sea traducida (matemáticamente) a un problema de optimización. Por lo tanto, una vez construida la superestructura, el siguiente paso consiste en formular el problema de Programación Mixta Entera No-Lineal (Mixed Integer Nonlinear Programming, MINLP). Esto implica la formulación de las funciones objetivo en términos de criterios de sustentabilidad, junto con las restricciones del modelo. Las funciones objetivo son expresiones matemáticas que buscan ser maximizadas o minimizadas de acuerdo a los criterios de desempeño deseados, por ejemplo, maximizar ganancias o minimizar el impacto ambiental, cuidando de que todas las expresiones coincidan en unidades y dimensiones.

Un problema de diseño de proceso puede plantearse como MINLP ya que se involucran variables enteras y discretas (variables de decisión), en conjunto con variables continuas, así como funciones no-lineales. Las variables enteras se usan para definir secuencias de eventos, así como la existencia o no existencia de unidades de procesamiento (representadas por 1 o 0), mientras que las variables discretas modelan, por ejemplo, parámetros de proceso como diferentes tamaños de equipo. Las variables continuas se usan para modelar las relaciones de entrada/salida que hay en las operaciones individuales. Esta estrategia de modelo de optimización se apoya en la superestructura de opciones de proceso creada anteriormente.

La forma matemática genérica de un problema MINLP es (Floudas, 1995):

$$\begin{aligned} & \min f(x, y) \\ \text{s.a.: } & h(x, y) = 0 \\ & g(x, y) \leq 0 \\ & x \in X \subseteq \mathfrak{R}^n \\ & y \in Y \text{ entero} \end{aligned} \tag{3.1}$$

donde x es un vector de n variables continuas, y es un vector de variables enteras, $h(x, y) = 0$ son m restricciones de igualdad, $g(x, y) \leq 0$ son p restricciones de desigualdad, y $f(x, y)$ es la función objetivo. Para adaptar este modelo a la optimización de superestructuras, la formulación general es la siguiente:

$$\begin{aligned}
z(\text{min/ max}) &= c^T y + f(x) \\
\text{s.a.: } h(x) &= 0 \\
g(x) &\leq 0 \\
By + Cx &\leq 0 \\
x \in X &= \{x \in \mathfrak{R}^n : x^{lo} \leq x \leq x^{up}\} \\
y \in Y &= \{0, 1\}^m
\end{aligned}
\tag{3.2}$$

donde x es un vector de variables continuas especificadas en el conjunto X , y es un vector de variables discretas binarias que pueden tomar valores de 0 o 1, y c^T son los valores constantes o pesos asociados a los elementos y que dependen de la naturaleza de la función objetivo. Las funciones $f(x)$, $h(x)$ y $g(x)$ son funciones no lineales que conforman la función objetivo z , y las restricciones de igualdad y desigualdad respectivamente. Finalmente, $By + Cx \leq b$ representa un subconjunto de restricciones mixtas lineales de igualdad o desigualdad, las cuales se describirán más a detalle en las siguientes secciones.

3.3.1 Definición de funciones objetivo sustentables.

De los indicadores elegidos en el paso 1.3, y dependiendo de las necesidades del caso de estudio planteado, los criterios que consideren los aspectos más significativos de la sustentabilidad se formulan como funciones matemáticas (objetivo). En este contexto, las funciones que buscan maximizar ganancias y minimizar costos son las más comunes. Respecto a métricas ambientales, los indicadores de ACV generalmente representan la suma de objetivos individuales: por ejemplo, daños a la salud humana, a los ecosistemas, o la reducción en la disponibilidad de recursos (Carvalho et al., 2014). Pueden ser formulados como objetivos individuales o como la suma ponderada de ellos. En cuanto a las métricas sociales, estas suelen ser de naturaleza cualitativa; sin embargo, el uso de indicadores cuantitativos facilita la incorporación de la dimensión social en la formulación del problema (Popovic et al., 2017). Existen indicadores enfocados en mejorar las prácticas laborales y las condiciones de trabajo (bienestar del empleado, número de trabajos creados, análisis de riesgos en la planta), otros buscan maximizar el beneficio social (apoyo a la comunidad, promoción de operaciones comerciales justas), la implementación de derechos humanos (contratación de trabajadores con discapacidades, igualdad en oportunidades de empleo para hombres y mujeres), y finalmente, considerar la responsabilidad de producto (satisfacción del consumidor, promoción de productos sanos y seguros).

La formulación de cada función objetivo se realiza tomando la forma general de un problema de optimización mono-objetivo:

$$\begin{aligned}
 & \min f(x, y) \\
 \text{S.a.: } & g(x) \leq 0 \\
 & h(x) = 0 \\
 & x \in X \\
 & y \in Y = \{0,1\}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

donde f es una función de $R^{n1} \times [0,1]^{n2}$ en \mathfrak{R} , $g(x) \in \mathfrak{R}^m$, $h(x) \in \mathfrak{R}^p$. Aquí, $f(x)$ es la función objetivo; los vectores $g(x)$ y $h(x)$ son las m restricciones de desigualdad y p restricciones de igualdad respectivamente (Biegler & Grossmann, 2004).

3.3.2 Formulación de restricciones.

En general, las restricciones se clasifican en igualdades o desigualdades. El modelo del proceso se delimita mediante un conjunto de restricciones definidas en las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5. Estas pueden ser restricciones lógicas, estructurales u operaciones, que describen el comportamiento del modelo.

Las restricciones lógicas determinan las reglas de decisión en la síntesis del proceso, y suelen estar restringidas a valores de 1 o 0 para definir la asignación de equipos o secuencias de operaciones. Por ejemplo, si se desea seleccionar sólo una de las posibles alternativas en una etapa de proceso en la superestructura, la restricción usada debe ser:

$$\sum_{i=1}^k y_i \leq 1 \tag{3.4}$$

Donde y_i es la variable binaria de decisión que puede tomar valores de 1-0.

Las restricciones estructurales, por su parte, determinan la conectividad entre las unidades de operación:

$$g_{j,est,LB} < g_{j,est}(y) < g_{j,est,UB} \tag{3.5}$$

$$g_{j,est} = g_{j,est}(y) \tag{3.6}$$

Las restricciones operacionales determinan los límites o rangos de las variables de la operación seleccionada. Suelen ser especificaciones del proceso, como flujo mínimo de reactivo o rangos de temperatura de trabajo.

$$g_{j,op,LB} < g_{j,op}(x, y) < g_{j,op,UB} \quad (3.7)$$

$$g_{j,op} = g_{j,op}(x, y) \quad (3.8)$$

Las variables continuas x definen parámetros (velocidades de flujo, concentración, costos, rendimientos, etc.) y las variables binarias y se asignan a cada elemento estructural de la superestructura para representar la posible existencia de unidades de procesamiento. El elemento es elegido para formar parte de la superestructura si la variable binaria a la que está sujeta toma el valor de uno ($y = 1$), en caso contrario no se toma en cuenta ($y = 0$) (Floudas, 1995; Kravanja et al., 2005).

Mediante las restricciones se delimita el diseño a un problema más específico y se evitan indeterminaciones en el modelo de optimización. Permiten elegir una a una las alternativas de proceso, para calcular las variables y balances, y posteriormente discriminarlos para encontrar la ruta óptima que cumpla de la mejor manera con las funciones objetivo y los criterios de desempeño. Con esto, es posible reducir el campo de soluciones factibles, dejando solo a aquellas que cumplan las condiciones y límites con las que se definió el problema. A medida que se comienzan a evaluar los diferentes tipos de restricciones, pueden surgir problemas de resolución, por lo que es necesario revisar el modelo de manera continua para garantizar que este sea resoluble.

3.4 Análisis y desarrollo del problema MINLP.

Una vez que se cuenta con una base de datos completa, una superestructura definida y la formulación del problema de optimización con las funciones objetivo y restricciones, la siguiente etapa consiste en el modelado de proceso de la superestructura. Al tener un conjunto de funciones objetivo a evaluar, el problema de optimización se considera *multi-objetivo*; en estos casos, es imposible encontrar una solución única, sino un conjunto de soluciones factibles que satisfacen las restricciones establecidas y buscan balancear los criterios de las funciones objetivo sustentables. Respecto a su formulación, los problemas de optimización multi-objetivo se representan algebraicamente de la siguiente forma general:

$$\min/ \max F_{Obj} [f_1(x, y), f_2(x, y), \dots, f_k(x, y)] \quad (3.9)$$

$$\text{S.a.: } g(x) \leq 0$$

$$h(x) = 0$$

$$x \in X$$

$$y \in Y = \{0, 1\}$$

Donde F_{Obj} representa un conjunto de funciones objetivo $f_i(i=1,k)$ que se busca minimizar o maximizar, los vectores $g(x)$ y $h(x)$ son las m restricciones de desigualdad y p restricciones de igualdad respectivamente. Las variables x son continuas y las variables y son discretas (Biegler & Grossmann, 2004).

Se debe considerar que, a medida que se incluyen más criterios o funciones objetivo, el problema se vuelve más complejo, aumentan las no convexidades y pueden causar conflictos de solución. Por ejemplo, los criterios económicos suelen ser antagónicos a los ambientales, ya que normalmente los procesos que tienen menos costos son procesos que no se preocupan tanto por los residuos que se generan. De igual manera, intentar maximizar el beneficio social suele reducir la factibilidad económica del proceso. Es de vital importancia, por lo tanto, realizar un análisis del comportamiento del modelo y las funciones objetivo con la finalidad de proponer una estrategia de solución adecuada que logre balancear todos los criterios evaluados.

3.4.1 Modelamiento matemático.

Cada nivel de la superestructura asume una etapa de procesamiento del aceite, en los cuales existe uno o más procesos alternativos entre los que se debe elegir. A cada nivel se le asigna una variable binaria mediante literales (a, b, c, d, e, f , etc.), acompañada del subíndice que indica el número de proceso alternativo de esa etapa. Al ser variables binarias de decisión, pueden tomar valores de 1 o de 0: el valor de 1 indica que la operación está presente, y esto 'activa' todas las ecuaciones y restricciones que contengan a la variable. En caso contrario, al tomar el valor de cero, dicha operación y todas sus ecuaciones se 'desactivan'. En la Figura 3.2 de la superestructura general se ejemplifica la asignación de las variables binarias de decisión con su correspondiente subíndice y el orden de las conexiones entre las etapas.

Las ecuaciones de balances de materia y energía acompañan a las variables binarias que les corresponden en la formulación matemática del modelado de proceso. La Figura 3.3 representa un elemento o bloque v_j de la superestructura, con una corriente de entrada de materia $F_{v,j}^{in}$ y una corriente de salida de productos $F_{v,j}^{out}$, la cual puede desglosarse en componentes k , $F_{v,j}^k$. Cada bloque tiene, a su vez, una corriente de recursos o reactivos $R_{v,j}$ y una de desechos $W_{v,j}$.

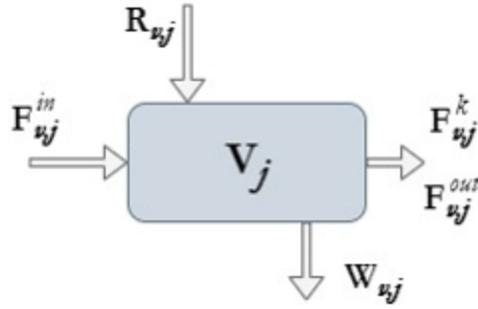


Figura 3.3 Balance de materia de entradas y salidas en los bloques de proceso.

El balance de materia genérico se representa de la siguiente manera:

$$F_{v,j}^{in} + R_{v,j} = F_{v,j}^{out} + W_{v,j} \quad (3.9)$$

$$F_{v,j}^{out} = \sum_{k=1}^K F_{v,j}^k, \quad \forall k \in K \quad (3.10)$$

Donde se considera que el flujo de salida $F_{v,j}^{out}$ se convierte en el flujo de entrada $F_{v,j}^{in}$ para la siguiente etapa de procesamiento (Álvarez del Castillo-Romo et al., 2018). El balance por componentes se formula de la siguiente manera:

$$F_{v,j}^{k(out)} = (F_{v,j}^{k(in)} \pm r_{v,j}^k) \xi_{v,j}^k, \quad \forall k \in K \quad (3.11)$$

Donde $r_{v,j}^k$ es el término de generación o consumo en el caso de existir una reacción química del componente k en la unidad, y $\xi_{v,j}^k$ es un factor de separación para el componente k que toma valores de cero a uno y representa, por ejemplo, la remoción de cierta impureza en el proceso v_j .

Adicionalmente, se considera el balance de energía en el modelado del proceso calculando los cambios de entalpía entre las corrientes de entradas y salidas de las etapas (Biegler et al., 1999), mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_{v_j}(T_{v_j}, F_{v_j}) = \sum_{k=1}^K F_{v_j}^k \left(H_k^0 + \int_{T_0}^{T_{v_j}} C_{p_k}^0(\tau) d\tau - \Delta H_{vap}^k(T_{v_j}) \right), \quad \forall k \in K \quad (3.12)$$

$$\Delta H_{Total} = \Delta H_{v_{j+1}}(T_{v_{j+1}}, F_{v_{j+1}}^{out}) - \Delta H_{v_j}(T_{v_j}, F_{v_j}^{in}) \quad (3.13)$$

Donde la carga energética total ΔH_{Total} del proceso v_j se calcula como la diferencia entre los flujos de entalpía de salida ΔH_{v_j+1} y de entrada ΔH_{v_j} al proceso. La entalpía depende de la temperatura de operación T_{v_j} y los flujos másicos $F_{v_j}^k$ de los componentes k en las corriente, así como del cálculo de la entalpía de formación H_k^0 , la capacidad calorífica Cp_k^0 y la entalpía de vaporización ΔH_{vap}^k , cuyos parámetros son extraídos de la base de datos generada en la etapa 3.1.

Algunas fuentes de no-linealidades se encuentran en los balances de materia y energía, en las funciones objetivo y las restricciones, dando lugar a un problema MINLP no-convexo, por lo que es necesario plantear una estrategia que permita obtener soluciones factibles al problema.

3.5 Estrategia de solución.

Este paso consiste en seleccionar una estrategia de solución adecuada para la resolución del problema MINLP, inicialmente de manera mono-objetivo y, posteriormente, evaluando de manera multi-objetivo todas las funciones en conjunto. Es recomendable utilizar software computacional para la implementación y resolución del modelo planteado; para este trabajo, se hace uso del software GAMS IDE 24.0.2 (General Algebraic Modeling System), el cual es un sistema de modelado de alto nivel para optimización y programación matemática, que consiste de un lenguaje compilador y una biblioteca de solucionadores integrados de alto desempeño. El solucionador a usar es COUENNE, utilizando un equipo HP Pavilion™ x360 Intel® Core i5-8250U a 1.80 GHz, con 4 GB de RAM.

3.5.1 Optimización mono-objetivo.

Antes de realizar una optimización multi-objetivo, las funciones objetivo deben ser evaluadas de manera separada para comprobar que el modelo funciona, y corregir en caso de que no se llegue a una solución. Para realizar esta evaluación, se puede proponer un *método lexicográfico*, que consiste en clasificar los objetivos de acuerdo a un orden de importancia establecido *a priori*, para después minimizar o maximizar el objetivo más importante o relevante, y continuar con los subsecuentes (Arora, 2017). Luego, se construye una matriz con las soluciones obtenidas, donde los valores óptimos están en la diagonal de la matriz, y los valores evaluados están por encima y por debajo de cada valor óptimo.

Una vez que el problema MINLP es evaluado con los objetivos por separado, se utiliza un método multi-objetivo para generar el frente de Pareto con opciones viables óptimas y sustentables.

3.5.2 Optimización multi-objetivo.

La optimización multi-objetivo consiste en optimizar de manera sistemática y simultánea un conjunto de funciones objetivo. En estos casos no existe una solución global única, sino que se determina un conjunto de puntos que correspondan a las mejores soluciones, conocido como frente de Pareto.

El concepto de optimalidad de Pareto implica que un punto $x^* \in X$, es un óptimo de Pareto en la región factible Z si y sólo si no existe otro punto, $x^* \in X$, tal que $f(x) \leq f(x^*)$, y $f_i(x) < f_i(x^*)$ para al menos una función. En la Figura 3.4 se representa de manera gráfica un frente de Pareto con dos funciones objetivo, donde la solución “a” pertenece a un conjunto de soluciones óptimas llamadas soluciones no-dominadas, ya que no puede encontrarse una solución “b” que mejore uno de los objetivos sin empeorar al menos uno de los otros. En este caso, la solución “c” que se encuentra dentro de la región factible se considera dominada por “a” y por “b”. Sin embargo, esta solución no es óptima de Pareto ya que reduce los valores de ambas funciones objetivo. De hecho, el conjunto óptimo de Pareto siempre está en el límite de la región factible Z (Arora, 2017). El frente de Pareto obtenido puede ser lineal, cóncavo, convexo, continuo o discontinuo, dependiendo de las funciones objetivo que integran el problema.

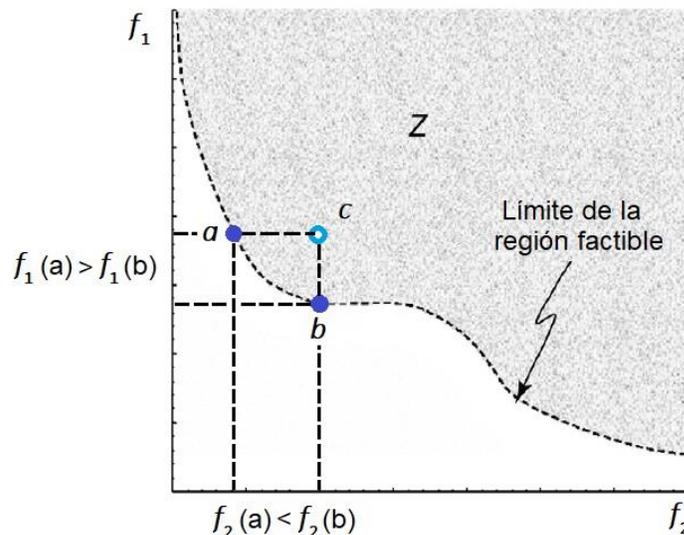


Figura 3.4 Frente de Pareto de un problema de optimización con dos funciones objetivo. Adaptado de (Arora, 2017).

Todas las soluciones pertenecientes a la frontera son igualmente factibles, y no es posible especificar si alguna de ellas es preferible a las otras. Por lo tanto, se debe analizar y seleccionar una estrategia adecuada al modelo y los objetivos dentro del diseño de proceso para obtener las soluciones más convenientes (por ejemplo, en términos de sustentabilidad), una vez que se tenga el frente de Pareto (Rangaiah & Bonilla-Petriciolet, 2013).

Esencialmente, existen tres enfoques para incorporar las preferencias del usuario en la selección de soluciones (Arora, 2017):

- i) Establecer preferencias *a priori* antes de resolver el problema de optimización. Por ejemplo, es posible asignar ponderaciones específicas a cada función objetivo, indicando su importancia relativa.
- ii) Indicar las preferencias interactuando con la rutina de optimización, y haciendo elecciones basadas en los resultados intermedios obtenidos. Estos enfoques pueden ser complicados para aplicaciones de ingeniería, especialmente con problemas que requieran una cantidad significativa de tiempo para evaluar las funciones.
- iii) Calcular el conjunto óptimo de Pareto completo (o una aproximación) y seleccionar una solución del límite factible. Este enfoque *a posteriori* puede llegar a ser complicado cuando se evalúan más de tres funciones objetivo.

Una vez definidas las preferencias para seleccionar las opciones más convenientes, se establece la técnica para generar la aproximación al conjunto de Pareto. Las clasificaciones para abordar problemas de optimización multi-objetivo generalmente se dividen en *métodos con escalares* y *algoritmos estocásticos*. Estos últimos suelen ser complicados de implementar o involucran series de iteraciones y bucles computacionales (por ejemplo, optimización mediante algoritmos genéticos). Los métodos con escalares, por su parte, implican la formulación de un modelo mono-objetivo relacionado con el modelo multi-objetivo por medio de una función escalar auxiliar. Su implementación es generalmente más sencilla y práctica para problemas de ingeniería y diseño de procesos (Rangaiah & Bonilla-Petriciolet, 2013).

Algunos métodos con escalares son (Arora, 2017):

- Suma ponderada
- Criterio global ponderado
- Programación por metas
- Restricción épsilon (ϵ -constraint)
- Función compromiso

Uno de los métodos más utilizados para modelos con múltiples objetivos es el de la restricción épsilon; al ser el método abordado en este trabajo, se describirán a continuación los pasos para su implementación.

3.5.2.1 Método de la restricción épsilon

Esta metodología se basa en una escalarización donde una de las funciones objetivo se optimiza mientras que las demás están limitadas por medio de restricciones adicionales (Chircop & Zammit-Mangion, 2013). La formulación tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \text{Min } F_{Obj}(x, y) && (3.14) \\ \text{S.a.: } & F_i(x, y) \leq \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, j; \quad i \neq k \\ & x \in X \end{aligned}$$

Donde $F_{Obj}(x, y)$ es la función objetivo y los escalares ε_i representan los valores de las funciones objetivo, las cuales se van alternando para obtener el conjunto óptimo de Pareto en un rango deseado. Para obtener un frente de Pareto mediante este método, se deben seguir los siguientes pasos (Álvarez del Castillo-Romo et al., 2018):

- i) Elaborar la “matriz de pagos”; esta tabla se realiza optimizando cada objetivo por separado, y evaluando los otros objetivos restantes simultáneamente, como se muestra en la Tabla 3.2. Para clasificar y ordenar los objetivos en la matriz se utiliza un enfoque de optimización lexicográfica discutido anteriormente, donde el “objetivo 1” es el que se considera más relevante. Los valores óptimos se encuentran en la diagonal de la matriz, y los valores evaluados se hallan a los lados de cada valor óptimo.

Tabla 3.2 Ejemplo de la matriz de pagos

Minimizar	Objetivo 1	Objetivo 2	Objetivo n
Objetivo 1	Valor óptimo	Valor evaluado	Valor evaluado
Objetivo 2	Valor evaluado	Valor óptimo	Valor evaluado
Objetivo n	Valor evaluado	Valor evaluado	Valor óptimo

- ii) Identificar el punto ideal y el punto anti-ideal de cada objetivo, con la finalidad de restringir el intervalo de búsqueda para las funciones objetivo. El punto ideal corresponde al óptimo, mientras que el anti-ideal es el peor valor que se puede obtener en cada función objetivo y debe encontrarse entre los valores evaluados en la matriz.
- iii) Establecer el intervalo de restricción o valor épsilon para cada objetivo. Este se determina proponiendo un número de intervalos que a su vez corresponde a un posible número de soluciones del frente de Pareto, y se calcula mediante la ecuación 3.19. Con estos valores se construye una tabla semejante a la Tabla 3.3.

$$\varepsilon_i = \frac{a_i - b_i}{\#intervalos} \quad (3.19)$$

Donde b es el punto ideal (valor óptimo) y a es el punto anti-ideal (peor valor factible).

Tabla 3.3 Cálculo de los intervalos de restricción épsilon.

	Punto anti-ideal (a)	Punto Ideal (b)	Intervalo de restricción
Objetivo 1	a_1	b_1	ε_1
Objetivo 2	a_2	b_2	ε_2
Objetivo n	a_3	b_3	ε_3

- iv) Determinar los valores de las restricciones a las que estarán sujetas las funciones objetivo para cada intervalo. Estas restricciones se utilizan para acotar cada solución cuando se resuelva el MINLP para cada objetivo por separado, y se calculan restando del valor anti-ideal el valor épsilon. De este nuevo valor se vuelve a restar el mismo valor épsilon y se repite sucesivamente hasta llegar al valor óptimo (ideal), como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Valores de las restricciones por objetivo con N intervalos.

Intervalo	Restricciones		
	Objetivo 1	Objetivo 2	Objetivo n
0	a_1	a_2	a_3
1	$a_1 - \varepsilon_1$	$a_2 - \varepsilon_2$	$a_3 - \varepsilon_3$
2	$a_1 - 2\varepsilon_1$	$a_2 - 2\varepsilon_2$	$a_3 - 2\varepsilon_3$
3	$a_1 - 3\varepsilon_1$	$a_2 - 3\varepsilon_2$	$a_3 - 3\varepsilon_3$
N	$a_1 - n\varepsilon_1 = b_1$	$a_2 - n\varepsilon_2 = b_2$	$a_3 - n\varepsilon_3 = b_3$

- v) Finalmente, resolver el MINLP para cada objetivo agregando los objetivos restantes como una restricción del tipo menor o igual " \leq " (cuando la función objetivo se busca minimizar), o mayor o igual que " \geq " (cuando la función objetivo se busca maximizar), al valor de la restricción. Los valores resultantes de las funciones objetivo en cada intervalo se utilizan para construir el frente de Pareto.

Es importante destacar que el método de la restricción ϵ garantiza la generación de soluciones eficientes sólo cuando las restricciones son activas en el óptimo, es decir, cuando la restricción se satisface como igualdad. Por el contrario, si en el óptimo alguna de las restricciones no es activa y además existen otros óptimos alternativos, la solución generada por el método puede no ser eficiente (Álvarez del Castillo-Romo et al., 2018; Chircop & Zammit-Mangion, 2013).

3.6 Validación de resultados.

La implementación y solución de una estrategia de optimización multi-objetivo generalmente conduce a un conjunto de soluciones óptimas que buscan satisfacer las funciones objetivo en la mejor medida posible. Es entonces tarea del usuario seleccionar el escenario que mejor se adapte a las necesidades o criterios definidos para el problema de diseño, por lo que puede ser necesario utilizar herramientas adicionales que permitan realizar la selección y descartar opciones indeseadas.

3.6.1 Evaluación de Frentes de Pareto.

Un análisis inicial de los resultados obtenidos en el frente de Pareto permite encontrar singularidades en el modelado matemático de la superestructura y proporciona más datos para entender el comportamiento del mismo, y de esta manera, efectuar un estudio más detallado. En general, es posible realizar una rápida comparación de los puntos graficados en el frente de Pareto y descartar opciones consideradas desfavorables para cualquiera de los indicadores de la sustentabilidad (por ejemplo, una opción con alto beneficio económico puede ser adversa ambientalmente). De este paso se desprende un conjunto de soluciones más eficientes que pasan a una evaluación comparativa final.

Para el presente trabajo, los gráficos del frente de Pareto fueron realizados con el software OriginPro 8 ver. 8.0724 (2007). Otros gráficos se realizaron en Microsoft Excel 2016.

3.6.2 Evaluación comparativa: ACV y Análisis de riesgos.

Finalmente, las opciones remanentes son comparadas con el objetivo de obtener una configuración óptima. Las funciones objetivo, al presentar criterios opuestos, requieren una estrategia combinada de comparación subjetiva y rigurosa para su evaluación. Con este fin, se plantea realizar un estudio más riguroso mediante simulación de procesos, Análisis de Ciclo de Vida y Análisis de Riesgos.

En la sección 2.5.2 se discutieron algunas metodologías para realizar un ACV. Particularmente, la metodología ReCiPe 2106 se utiliza en este trabajo al ser una de las más completas y actualizadas, con la ventaja de que estima los impactos en tres categorías o áreas de protección:

- Repercusión en la salud humana, con unidades de “años de vida afectados por enfermedad” (Disability-adjusted life years, DALY).
- Daños a los ecosistemas, con unidades de “especies perdidas por año” (species/year).
- Agotamiento de recursos, con unidades de “dólares anuales”, que representan los costos extra necesarios para la futura extracción de recursos minerales y fósiles (\$/year).

La función objetivo utilizada para representar el impacto ambiental se puede plantear como el indicador global ponderado de ACV obtenido mediante la metodología ReCiPe. Este indicador se busca minimizar para obtener los frentes de Pareto, mientras que los valores de las categorías desglosadas se pueden utilizar para el análisis comparativo de las opciones factibles.

Adicionalmente, para el Análisis de Riesgos se calcula el Índice de Seguridad Inherente discutido en la sección 2.5.3, el cual puede plantearse también como función objetivo a minimizar, o realizar un desglose de los subíndices que lo conforman para comparar las opciones de manera similar al ACV.

La integración de estas estrategias, junto con una simulación rigurosa de los escenarios factibles en el software SuperPro Designer® ver. 9.0, complementan la evaluación comparativa que permitirá seleccionar el proceso óptimo sustentable para la producción de Omega-3 a partir de aceite de pescado.

4. Capítulo Cuatro. Resultados de la optimización de un proceso sustentable de lípidos.

La implementación de la metodología desarrollada al diseño de un proceso óptimo-sustentable-intensificado para producción de suplementos ricos en Omega-3 a partir de aceite de pescado es descrita en esta sección. El caso de estudio está basado en la búsqueda del aprovechamiento de un aceite de atún (*Thunnus albacares*) descartado por una empresa procesadora de harina de pescado, ubicada en Tapachula, Chiapas (México). Dar un valor agregado al aceite, que actualmente es quemado en las calderas de la planta o desechado al mar, permitirá cerrar el ciclo del modelo de Economía Circular para esta empresa.

La base de datos necesaria para el diseño del proceso es una combinación de información recopilada en la literatura, propiedades físicas y termodinámicas generadas mediante métodos de GC y características del aceite de atún en particular obtenidas experimentalmente. Para obtener estas últimas, fue necesario comprobar la presencia de ácidos grasos ω -3 y el estado de deterioro que presentaba al momento de su extracción, así como después de un tiempo de almacenamiento.

Se espera que el diseño planteado tenga la capacidad de reducir la cantidad de impurezas en el aceite hasta los límites establecidos para consumo humano (sección 2.3.4); además, el concentrado de ω -3 en el producto final debe ser mayor al original (40% mínimo), lo que constituye el compromiso con la salud del consumidor y garantiza un producto de calidad. En consecuencia, los resultados obtenidos deben ser las alternativas seleccionadas en cada paso del procesamiento que mejor contrarresten las cargas económicas, ambientales y sociales con el objetivo de satisfacer adecuadamente el modelo de Economía Circular.

4.1 Definición del caso de estudio.

La planta procesadora de harina de atún genera alrededor de 176 L/h (162 kg/h) de aceite de pescado. Como ya se ha mencionado en la sección 2.3.2, los aceites de atún son abundantes en DHA y EPA; sin embargo, debido a las condiciones de alta temperatura del proceso de extracción del aceite en la planta, es probable que los porcentajes de ácidos grasos ω -3 presentes sean menores debido al deterioro térmico y oxidativo. Por lo tanto, es necesario analizar muestras del aceite y determinar parámetros básicos de calidad, principalmente porcentaje de ácidos grasos libres (% AGL), índice de peróxido (IP), índice de yodo (IY) y perfil de ácidos

grasos (Ferdosh et al., 2015). En la planta se obtuvieron tres muestras de aceite de distintas partes del proceso, y su caracterización se describe a detalle en el Apéndice A, junto con los criterios para seleccionar la muestra más adecuada (M2).

Un resumen de las características del aceite de atún se muestra en la Tabla 4.1. En cuanto a la composición de la fracción insaponificable y otras impurezas, estas fueron propuestas mediante una revisión de la literatura (Bimbo, 1998; Breivik, 2007; Young, 1986a), para complementar el perfil de los componentes del aceite de atún.

Tabla 4.1 Perfil de ácidos grasos, composición y características de la muestra de aceite de atún seleccionada. TAGs=Triacilglicéridos, AGL=Ácidos grasos libres, FL=Fosfolípidos, Toc=Tocoferoles y esteroles, Pg=Pigmentos, CVol=Compuestos volátiles.

Perfil de ácidos grasos del aceite de atún								
Ácidos grasos saturados (SFA)								
C14:0	C15:0	C16:0	C17:0	C18:0	C20:0	C21:0	C22:0	∑SFA
2.51	0.76	15.49	2.28	14.20	1.09	4.02	6.86	47.21
Ácidos grasos monoinsaturados (MUFAs)								
C16:1	C17:1	C18:1	C20:1					∑MUFA
3.99	0.79	8.46	0.75					13.99
Ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs)								
C18:2	C18:3	C18:4	C20:2	C20:4 ω-6	C20:4 ω-3	C20:5 ω-3	∑PUFA	
0.72	4.25	1.34	0.38	2.63	2.58	26.90	38.80	
Composición lipídica e impurezas del aceite de atún, % p/p								
TAGs	AGL	Humedad	FL.	Toc.	Pg.	CVol.	Ceras	
88.0	7.0	1.0	1.3	2.2	0.2	0.2	0.1	
Parámetros de calidad evaluados								
% Ácidos grasos libres (AGL)			Índice de Yodo (IY)			Índice de peróxidos (IP)		
7.07 ± 0.14			139.27 ± 1.30			8.65 ± 0.60		

Como se puede observar, el aceite contiene cantidades significativas de ácido docosahexaenoico (C20:5 ω-3, DHA), un importante ácido graso Omega-3, lo que confirma su valor nutricional. El aceite contiene además ácidos grasos saturados (SFAs) y monoinsaturados (MUFAs), así como ω-6 y ω-9.

Estos datos son fundamentales para estructurar el modelo matemático de los balances de materia y energía, por lo que es necesario establecer los componentes (*k*) que integran el aceite de pescado crudo alimentado al proceso, así como sus características. En la Tabla 4.2 se muestra la composición inicial del aceite, y más adelante se describen a detalle estos componentes o grupos de compuestos; algunos de ellos son impurezas del aceite crudo que deben ser removidas, mientras que otros son inocuos o no afectan la estabilidad del aceite ni sus características

organolépticas, por lo que no se buscará su eliminación, aunque sí contribuyen a las propiedades termodinámicas o fisicoquímicas.

Tabla 4.2 Composición inicial del aceite crudo de pescado.

	Componente	k	Fórmula	% p/p	Peso Molecular (g/mol)	Flujo inicial 161.92 (kg/h)
Composición inicial aceite	Triacilglicéridos (TAG)	1	$R_3C_6O_6H_5$	88.0%	913.82	142.49
	Ácidos grasos libres	2	$RCOOH$	7.0%	294.04	11.33
	Agua	3	H_2O	1.0%	18.015	1.62
	Fosfolípidos Hidratables	4	RPO_4H_2	1.0%	760.07	1.62
	Fosfolípidos No Hidratables	5	RPO_4X_2	0.3%	721.52	0.486
	Tocoferoles/Vitaminas	6	$C_{29}H_{50}O_2$	1.5%	430.71	2.43
	Colesterol	7	$C_{27}H_{46}OH$	0.7%	386.65	1.13
	Pigmentos (B-Caroteno)	8	$C_{40}H_{56}$	0.2%	536.89	0.324
	Volátiles	9	C_xCHO	0.2%	100.16	0.324
	Ceras (Cetil palmitato)	10	$C_{32}H_{64}O_2$	0.1%	480.86	0.162

- 1) **Triacilglicéridos o TAGs ($k=1$):** Es el grupo principal de componentes del aceite; fracción considerada “aceite neutro”. A partir del perfil de ácidos grasos, se toma como consideración que los TAGs están conformados por ácidos grasos iguales (por ejemplo, trioleína es el TAG formado por tres moléculas de ácido oleico) para simplificar la caracterización. En la realidad, los ácidos grasos pueden estar distribuidos en cientos de combinaciones distintas y considerar cada una es una tarea complicada que consume gran cantidad de tiempo y no aporta una mejora significativa a los resultados.
- 2) **Ácidos grasos libres o AGL ($k=2$):** Son aquellos en forma no esterificada, se consideran impurezas ya que actúan como pro oxidantes. Su valor debe ser menor a 1% después del refinado.
- 3) **Humedad o agua ($k=3$):** Su cantidad inicial se propone del 1% y debe reducirse por debajo de 0.1% después del refinado.
- 4) **Fosfolípidos hidratables o HP ($k=4$):** En aceites de pescado, estos compuestos son principalmente fosfatidilcolina y fosfatidiletanolamina, que representan el 60% y 20% del total de fosfolípidos (Young, 1986a). Se considera la fosfatidilcolina para representar este grupo, esterificada con ácido oleico y palmítico en la molécula (P.M. = 760.07 g/mol).
- 5) **Fosfolípidos no hidratables o NHP ($k=5$):** Presentes en menor porcentaje en forma de sales de calcio o magnesio. Para fines del caso de estudio, se considera la molécula de fosfátido de sal de magnesio, esterificada con ácido oleico y palmítico (P.M. = 721.52 g/mol).

- 6) **Tocoferoles/Vitaminas ($k=6$):** Su presencia es vital para evitar el deterioro oxidativo. Los niveles de tocoferoles reportados en aceites de pescado crudo varían desde 30-60 $\mu\text{g/g}$ hasta 355 $\mu\text{g/g}$ dependiendo de la especie y época del año (Young, 1986a). Para este caso se considera un porcentaje de 1.5% para el conjunto de tocoferoles y vitaminas, y se toma como base para representarlos la molécula de α -tocoferol (P.M. = 430.71 g/mol), al ser el más abundante en aceites marinos.
- 7) **Esteroles: colesterol ($k=7$):** Son parte de la fracción insaponificable, en aceites de pescado se ha reportado su presencia en cantidades de 7,000 ppm (Hamm et al., 2013). No se considera una impureza al estar en bajas cantidades, sin embargo, es importante tomar en cuenta su presencia como componente de la mezcla. Se toma un valor de 0.7% en el aceite crudo de colesterol (P.M. = 386.86 g/mol).
- 8) **Pigmentos: β -caroteno ($k=8$):** Los aceites crudos tienen una coloración que varía desde el rojo hasta el amarillo y café oscuro. Como pigmento principal del aceite de pescado se considera el β -caroteno, en un porcentaje de 0.2% en el aceite (P.M. = 536.89 g/mol).
- 9) **Compuestos volátiles ($k=9$):** Son un conjunto variado de compuestos orgánicos producto de la degradación térmica o autooxidativa del aceite. Los aldehídos y las cetonas son los principales responsables del característico aroma del aceite de pescado; de acuerdo a lo reportado (Fournier et al., 2007; Song et al., 2018), el aldehído con mayor presencia en aceite crudo fue el hexanal (P.M. = 100.16 g/mol), por lo tanto, se considera este compuesto como el representante de este grupo de volátiles, en un porcentaje de 0.20%.
- 10) **Ceras ($k=10$):** Aunque se encuentran en proporciones relativamente bajas, el contenido de ceras es muy variante dependiendo de la temporada y los hábitos de alimentación de las especies de pescado (Bimbo, 1998); se considera por lo tanto, un 0.1% en el aceite crudo de cetil palmitato (P.M. = 480.86 g/mol), una cera simple y bastante común en esta fracción de compuestos.

Es necesario definir, además, los componentes que representan las fracciones de los productos que se desean obtener. Como se discutirá en la siguiente sección, durante la etapa de modificación del aceite los ácidos grasos distribuidos aleatoriamente en los TAGs ($k=1$) deben modificarse o reordenarse de manera que puedan separarse las fracciones de saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) y

poliinsaturados (PUFA), ya sea en forma de TAGs o ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs). Para ello, se definen los componentes k del 11 al 16 de la siguiente manera, considerando su proporción en el perfil de ácidos grasos obtenido para calcular su peso molecular promedio. Dependiendo de la alternativa de proceso de modificación seleccionada, se utilizarán como productos los componentes TAGs (11-13) o los FAEEs (14-16).

- 11) **Triacilglicéridos saturados ($k=11$);** P.M.=877.50 g/mol.
- 12) **Triacilglicéridos monoinsaturados ($k=12$);** P.M.=861.23 g/mol.
- 13) **Triacilglicéridos poliinsaturados ($k=13$);** P.M.=985.06 g/mol.
- 14) **Esteres etílicos saturados ($k=14$);** P.M.=287.03 g/mol.
- 15) **Esteres etílicos monoinsaturados ($k=15$);** P.M.=308.74 g/mol.
- 16) **Esteres etílicos polinsaturados ($k=16$);** P.M.=345.40 g/mol.

Una vez verificado el valor nutricional del aceite y realizada la caracterización y definición de sus componentes, el objetivo es diseñar el proceso de concentrado de ω -3 a partir de estos datos. La generación de desechos de este nuevo proceso debe minimizarse o reevaluarse como subproductos para mitigar el impacto ambiental del proceso conjunto de producción de harina de pescado y aceite.

La mayoría de los aceites (vegetales o animales) deben ser refinados para remover impurezas y contaminantes, como se planteó en la sección 2.2. Al ser un aceite marino con alto porcentaje de AGL, el enfoque en la refinación debe ser químico; por lo que se consideran las etapas de desgomado, neutralización, lavado, secado, blanqueado y deodorización. Posteriormente, el aceite debe ser modificado, es decir, alterar su estructura natural (TAGs) para hacerlo adecuado a la separación de los ácidos grasos. Después de su modificación, existen distintas alternativas para concentrar los ácidos grasos de interés de acuerdo con la longitud de cadena o el grado de insaturación, además de la estructura (TAGs o FAEEs).

Cabe resaltar que se realizará el diseño del proceso en continuo debido a la naturaleza del mismo y el flujo de aceite manejado (Seider et al., 2018).

4.2 Recopilación de información.

Parte importante de la información recopilada es aquella referente a las opciones y tecnologías de procesamiento, concentrado y purificación de ω -3. Debe darse preferencia a técnicas con potencial demostrado para escalar su aplicación a nivel industrial, y con suficiente información en la literatura para generar los balances de materia y energía, como eficiencia de remoción de impurezas y rendimiento de concentrado de PUFAs. Algunas revisiones se encuentran disponibles en la literatura que incluyen técnicas convencionales, tendencias recientes e incluso opciones intensificadas (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018; De Greyt, 2012; Rubio-Rodríguez et al., 2010; Shahidi & Wanasundara, 1998; Vaisali et al., 2015; Yves et al., 2016).

La información conceptual de las alternativas es necesaria para comprender los procesos que sufre el aceite para llegar de su estado inicial crudo al concentrado de ω -3. Las etapas de procesamiento, como se observa en la Tabla 4.3, se exponen de acuerdo a lo planteado en la superestructura general (ver Figura 3.2). En las siguientes secciones se presenta la investigación bibliográfica de cada etapa, que considera tecnologías de procesamiento convencionales y opciones de PI, así como una recolección de datos y parámetros útiles para el modelamiento matemático.

Tabla 4.3 Etapas para el procesamiento de aceite de pescado y las alternativas consideradas para cada una.

Etapas	Alternativa de proceso y nomenclatura	
Desgomado	Desgomado con agua	B ₁
	Desgomado ácido	B ₂
	Desgomado enzimático	B ₃
	Desgomado con membranas (ultrafiltración)	B ₄
	Desgomado TOP	B ₅
	Desgomado especial Unilever®	B ₆
	Desgomado Soft Tirtiaux®	B ₇
	Desgomado especial Combi-Mix Alfa-Laval®	B ₈
Neutralización	Nano-neutralización	B ₉
	Neutralización química "Short-Mix"	C ₁
	Neutralización química "Long-Mix"	C ₂
Lavado/Secado	Desacidificación enzimática	C ₃
	Tratamiento con agua y secado a vacío	D ₁
Blanqueado	Tratamiento con hidrogeles de sílice (Trisyl®)	D ₂
	Tratamiento con carbón activado	E ₁
	Tratamiento con tierras de blanqueado naturales	E ₂
	Tratamiento con tierras activadas	E ₃
	Tratamiento con silicatos	E ₄

Deodorización	Destilación con arrastre de vapor	F ₁
	Destilación molecular/short-path	F ₂
	Extracción líquido-líquido	F ₃
	Tratamiento GTP	F ₄
	Nanofiltración con solvente	F ₅
Modificación de aceite	Transesterificación química	G ₁
	Transesterificación con ultrasonido	G ₂
	Transesterificación enzimática	G ₃
	Interesterificación enzimática	G ₄
Concentrado de PUFAs	Destilación molecular/short-path	H ₁
	Formación de complejo de urea	H ₂
	Extracción con CO ₂ supercrítico	H ₃
	Cromatografía con CO ₂ supercrítico	H ₄
	Cromatografía argentométrica/HPLC	H ₅
	Separación con membranas	H ₆
	Winterización/cristalización a baja temperatura	H ₇
Estabilización del producto	Encapsulado/adición de antioxidante	Y ₁

4.2.1 Desgomado.

Usualmente, el desgomado es la primera etapa de refinado del aceite después de su extracción. Su principal objetivo es la separación de los fosfolípidos o “gomas”, así como otros compuestos insolubles en aceite como azúcares, resinas, compuestos proteicos y metales, que disminuyen la estabilidad del producto y le confieren turbidez por aparición de precipitados. En relación con el procesamiento, esta etapa se realiza para evitar depósitos o asentamientos de dichas gomaz en el fondo de los tanques de almacenamiento, así como emulsiones que incrementan las pérdidas de aceite neutro. Una gran cantidad de fosfolípidos tiende a aumentar el consumo de tierra de blanqueado, desactivar catalizadores en etapas posteriores de hidrogenación o interesterificación, taponear prematuramente los filtros y formar depósitos en intercambiadores de calor (Gunstone et al., 2007).

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, se pueden distinguir dos tipos de fosfolípidos; hidratables (HP) y no hidratables (NHP). Los fosfolípidos hidratables, que constituyen la mayoría, se hacen insolubles en el aceite mediante un proceso de hidratación, formando geles de mayor gravedad específica que el aceite de forma que se aglomeran en partículas floculadas, siendo eliminados fácilmente por separación física (centrifugación) en un 90% aproximadamente. Por otro lado, los NHP presentes en menor cantidad en forma de sales de calcio o magnesio, no pueden ser eliminados solo con agua. Para eliminar estas gomaz, se debe realizar un tratamiento químico o enzimático que permita su modificación convirtiéndolos en fosfolípidos hidratables, facilitando su precipitación en agua y posterior separación.

4.2.1.1 Desgomado con agua.

Tabla 4.4 Fundamento y características del desgomado con agua.

Alternativa:	Desgomado con agua
Fundamento:	Mediante adición de agua, remueve compuestos hidrosolubles (HP), los cuales absorben agua, se aglomeran y se asientan del resto del aceite, formando una fase fácil de separar mediante centrifugación.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> entre 60 y 80°C para aceites vegetales, o menor a 60°C para aceites marinos. A temperaturas menores a 55°C, la viscosidad del aceite es mayor lo que dificulta la separación del aceite y las gomas. - <i>Presión:</i> se realiza a presión atmosférica (101.3 kPa). - <i>Cantidad de agua:</i> Normalmente es igual a la del contenido total de fosfolípidos del aceite crudo en porcentaje (oscilando entre el 1-3%). Una baja adición de agua significa una hidratación incompleta de los fosfolípidos, reduciendo su remoción, mientras que, al agregar grandes cantidades de agua, la diferencia de densidad entre el aceite y las gomas se reduce causando una mala separación en la centrífuga. - <i>Tiempo de residencia/contacto:</i> Menos de 30 minutos de tiempo de contacto puede no ser suficiente para hidratar los fosfolípidos. Un tiempo mayor a 40 min no tiene efectos negativos, pero no es requerido e incrementaría su costo. - <i>Agitación en el reactor:</i> Debe ser suave para evitar la formación de emulsiones. Cualquier cantidad de emulsión en el tanque reducirá la eficiencia de separación del proceso, resultando en pérdidas de aceite neutro.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso simple y sencillo de controlar. - Únicamente requiere la adición de agua. - Bajo costo. - Pérdida relativamente baja de aceite neutro.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - No remueve los fosfolípidos no hidratables (NHP), lo que representa un problema si éstos se encuentran en cantidades significativas. - Baja eficiencia (60-200 ppm contenido final de fósforo).
Reactivos:	Agua.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Dijkstra, 2013)

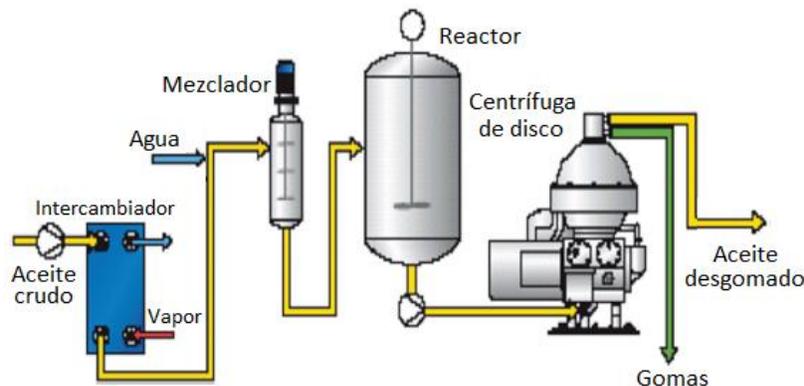


Figura 4.1 Diagrama esquemático para el proceso de desgomado con agua Alfa Laval (Gupta, 2017).

4.2.1.2 Desgomado ácido.

Es el método tradicional para eliminar los NHP y reducir los niveles de fósforo de un aceite a menos de 50 ppm, valor aceptable para la mayoría de las aplicaciones que se busque realizar. Consiste en realizar un tratamiento con ácido fosfórico al 85% con la finalidad de transformar los NHP en HP y posteriormente separarlos mediante hidratación. Por heurística, la cantidad de ácido que suele ser dosificada varía entre 1-3% del total de aceite crudo, sin embargo, este valor puede no ser correcto dependiendo de la cantidad de NHP en el aceite. Si la dosis es baja, puede que los fosfolípidos no se hidraten adecuadamente, mientras que dosis altas provocan pérdidas por hidrólisis de aceite neutro. Una forma adecuada de calcular la cantidad de ácido fosfórico necesaria en función de la cantidad de NHP es con la siguiente fórmula (Gupta, 2017):

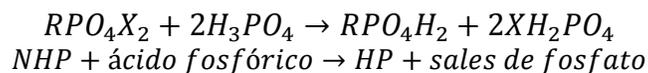
$$F_{H_3PO_4,85\%} (kg) = F_0 \times \left[\frac{2.72 \times Ph_{Inicial.}}{1,000,000 \times 0.85} \right] \times F_{Exceso} \quad (4.1)$$

Donde F_0 es el flujo másico de aceite crudo a desgomar en kg, el factor 2.72 se obtiene a partir de la estequiometría de la reacción del ácido con los NHP considerando fosfátidos de sales de magnesio: $(98 \times 2) / (24 \times 3)$, y $Ph_{Inicial}$ es la cantidad en ppm de fosfolípidos totales del aceite crudo calculado como:

$$Ph_{Inicial} = \left[\frac{(F_0^{k4} + F_0^{k5}) \times 100}{F_0} \right] \times \frac{10000}{31.7} \quad (4.2)$$

Mientras que F_{Exceso} es un porcentaje de ácido en exceso que suele agregarse para garantizar la eliminación de los NHP, esto debido a otras impurezas que puedan reaccionar con el ácido o por un mezclado ineficiente con el aceite; típicamente suele agregarse de 5 a 10 veces de lo necesario, pero puede variar de acuerdo con la eficiencia de la alternativa considerada y la tecnología disponible. F_0^{k4} y F_0^{k5} son las cantidades iniciales de HP y NHP respectivamente presentes en el aceite.

La reacción que se lleva a cabo entre los NHP con el ácido fosfórico es la siguiente:



Donde X representa el magnesio o calcio presentes en los NHP.

Tabla 4.5 Fundamento y características del desgomado ácido.

Alternativa:	Desgomado ácido
Fundamento:	Se realiza un tratamiento con ácido para convertir los NHP en HP. Este desgomado químico implica la liberación de la parte ácida de los NHP con un ácido más fuerte (fosfórico), el cual forma un precipitado con calcio o magnesio. Posteriormente, se añade agua para hidratar y separar los fosfolípidos.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> entre 55 y 60°C para aceites marinos. A menos de 55°C, la reacción es lenta, mientras que, a más de 60°C, parte del aceite neutro puede ser hidrolizado por el ácido, causando un incremento en el nivel de AGL y perdiendo parte del producto. - <i>Presión:</i> se realiza a presión atmosférica (101.3 kPa). - <i>Cantidad de ácido:</i> De acuerdo con la cantidad de NHP presentes en el aceite; se utiliza, además, un exceso de 5 veces de ácido fosfórico. - <i>Cantidad de agua:</i> Normalmente es igual a la del contenido total de fosfolípidos del aceite crudo en porcentaje (oscilando entre el 1-3%). - <i>Tiempo de residencia/contacto:</i> De igual forma que el desgomado con agua, se requiere un tiempo de contacto entre 30 y 40 min. - <i>Agitación en el reactor:</i> Suave para evitar la formación de emulsiones.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Provee una alta remoción de fosfolípidos, tanto HP como NHP. - Costo relativamente bajo. - Proceso simple y sencillo de controlar. - Eficiencia moderada (20-50 ppm contenido final de fósforo).
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Mala calidad de las gomas formadas. - Costos adicionales por el tratamiento de efluentes. - Pérdida moderada de aceite neutro. - Mayor eficiencia en aceites vegetales, ya que permiten procesar a mayor temperatura que los aceites marinos.
Reactivos:	Agua, ácido fosfórico o cítrico.
Tipo:	Químico/físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Dijkstra, 2013)

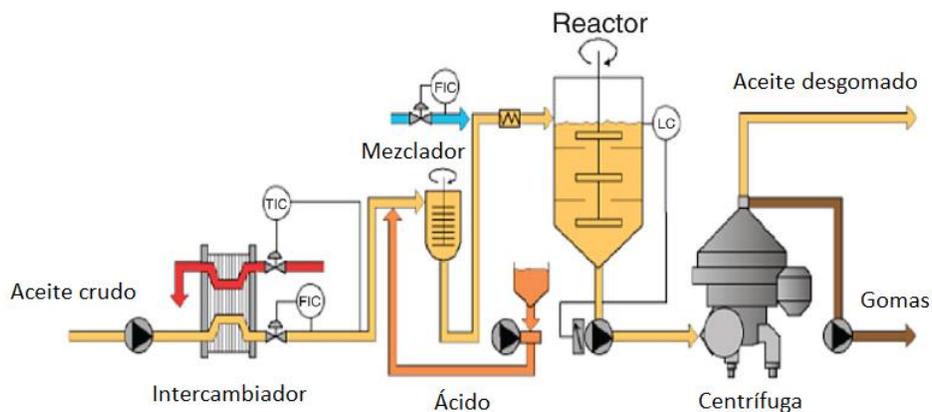


Figura 4.2 Diagrama esquemático para el proceso de desgomado ácido (Gupta, 2017).

4.2.1.3 Desgomado enzimático.

Los procesos de desgomado enzimático han ganado popularidad debido a que pueden proporcionar un mayor rendimiento de aceite al incrementar la cantidad de diacilglicéridos (DAGs) y reducir las pérdidas de aceite neutro en las gomas, así como al desarrollo de varias fosfolipasas nuevas, rentables y estables por varios proveedores (Tabla 4.5).

Las enzimas fosfolipasa específicas se seleccionan para cortar los enlaces entre el esqueleto de glicerol y los ácidos grasos y/o el éster fosfato del fosfolípido. Su mecanismo de acción está representado en la Figura 4.3. Fosfolipasas A1 y A2 liberan un ácido graso de la molécula del fosfolípido, que resulta en un lisofosfolípido y un ácido graso libre. Por otro lado, las fosfolipasas C liberan la parte que contiene fósforo de la molécula con formación de DAGs y ésteres de fosfato como subproductos.

Tabla 4.6 Fosfolipasas comerciales para desgomado enzimático. Adaptado de (De Greyt, 2012).

Nombre comercial	Compañía	Actividad enzimática
Lecitasa Ultra	Novozymes	Fosfolipasa A1
Rohalase MPL	AB Enzymes	Fosfolipasa A2
GumZyme	DSM	Fosfolipasa A2
Lysomax	Danisco	Aciltransferasa A2
Purifine	DSM-Verenium	Fosfolipasa C

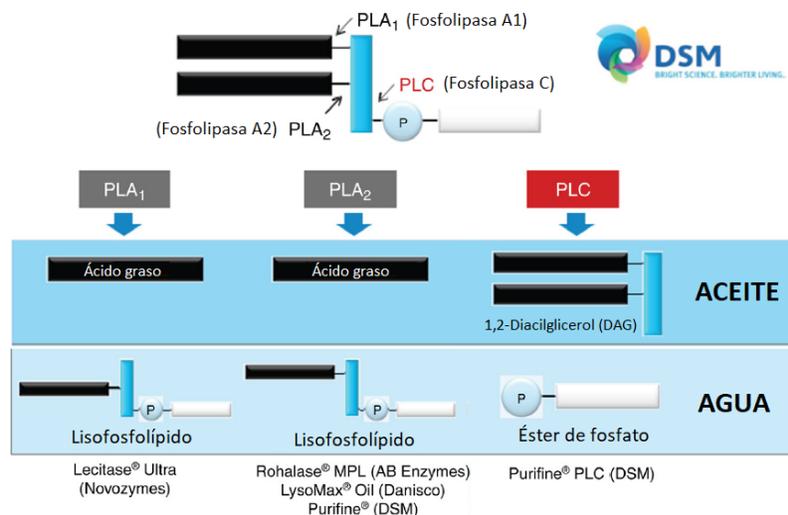


Figura 4.3 Reacción de las fosfolipasas en los enlaces de la molécula de fosfolípido. Los productos generados migran a la fase aceite o acuosa dependiendo de su hidratabilidad. Adaptado de (Gupta, 2017).

Sin embargo, su aplicación a nivel industrial ha sido limitada en su mayor parte al desgomado de aceites vegetales, existiendo pocos reportes de su uso en aceites de pescado. Lamas y colaboradores utilizaron una fosfolipasa A1 para estudiar el desgomado enzimático de un aceite marino (Lamas & Massa, 2017), obteniendo un rendimiento de 94.18% de separación de aceite neutro, y logrando reducir la cantidad de fósforo a la mitad en comparación con el desgomado tradicional con ácido, el cual presentó un rendimiento de 89.03%.

La modificación enzimática producida en las moléculas de los fosfolípidos elimina sus propiedades emulsificantes, evitando pérdidas de aceite por arrastre. Por otro lado, la liberación de ácidos grasos de los ahora lisofosfolípidos (solubles en agua y de fácil separación) representó un incremento en el índice de acidez del 12%, el cual debe ser tomado a consideración para su subsecuente neutralización.

Tabla 4.7 Fundamento y características del desgomado enzimático.

Alternativa:	Desgomado enzimático
Fundamento:	Uso de fosfolipasas para modificar la estructura de los fosfolípidos, removiendo un ácido graso y/o éster de fosfato, incrementando su hidratabilidad.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>pH y Temperatura:</i> 5.5, 50°C - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 kPa). - <i>Cantidad de enzima:</i> 200 U/kg aceite (PLA 1) ó 200 ppm máx. - <i>Cantidad de agua:</i> Dependerá de la cantidad de fosfolípidos presentes, usualmente entre 1-3%. - <i>Tiempo de reacción:</i> 2 horas. - <i>Agitación en el reactor:</i> Moderada
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia de separación (<10 ppm contenido final de fósforo). - Menor uso de químicos y generación de desechos, por lo que se considera ambientalmente benigna. - Reduce pérdidas de aceite neutro.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Costo alto de las enzimas. - Mayor costo energético en comparación de los procesos convencionales. - Poca información disponible del proceso para aceites marinos.
Reactivos:	Agua, enzima y ácido fosfórico/cítrico (opcional).
Tipo:	Enzimático/físico.
Fuentes:	(Lamas & Massa, 2017) (Dijkstra, 2010) (Dayton & Galhardo, 2014) (Gupta, 2017)

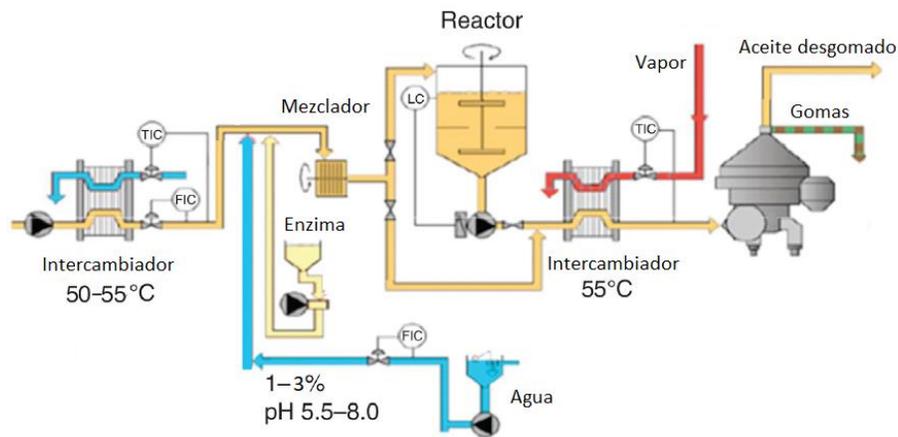


Figura 4.4 Diagrama de flujo para el desgomado enzimático industrial modificado para PLA1. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.1.4 Desgomado por ultrafiltración.

Varios investigadores han intentado mediante el uso de membranas desgomar aceites comestibles crudos, con y sin solvente, utilizando membranas porosas y no porosas. Las condiciones experimentales y los rendimientos alcanzados varían dependiendo del tipo de aceite y de membrana (Manjula & Subramanian, 2006). De igual forma que para el desgomado enzimático, su aplicación no ha sido extendida en aceites marinos, por lo que los datos de rendimiento y eficiencia de separación escasean.

Manjula y Subramanian concluyeron en su revisión acerca de tecnologías con membranas para el procesamiento de aceites, que el mejor enfoque para su aplicación en el desgomado es el uso de ultrafiltración con hexano (Manjula & Subramanian, 2006). Los fosfolípidos forman micelas en el solvente con alto peso molecular (20,000 Da), lo que facilita su separación de los triacilglicéridos (~900 Da) mediante filtrado (Ochoa et al., 2001). La mayoría de los estudios reportados en este sentido se han realizado con aceite de soja, mientras que García y colaboradores (García et al., 2006) obtuvieron resultados prometedores en el desgomado de aceite de girasol (el cual contiene un alto porcentaje de poliinsaturados, particularmente ácido linoleico). Se obtuvieron rendimientos de entre 95-97% de separación de fosfolípidos en condiciones óptimas utilizando una membrana de ultrafiltración de polietersulfona (PES) con cortes de peso molecular de 9000 Da. Estos datos se pueden utilizar como una aproximación para el modelado de esta opción considerando la mayor similitud entre los aceites de girasol y pescado, en comparación con otros aceites vegetales.

Tabla 4.8 Fundamento y características del desgomado por ultrafiltración.

Alternativa:	Desgomado con membranas (ultrafiltración)
Fundamento:	Separación de fosfolípidos y gomas en membranas porosas basado en la exclusión por tamaño. Se utiliza solvente para facilitar la formación de micelas de fosfolípidos con mayor tamaño molecular
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 40°C - <i>Presión:</i> 400 kPa - <i>Flujo de alimentación:</i> 5 m/s - <i>Cantidad de solvente:</i> 30% p/p hexano - <i>Flux aceite:</i> 24.5 L/(h·m²) - <i>Tipo de membrana:</i> UF, PES, ES209 (Tamaño de poro 9000 Da)
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia de separación (<10 ppm P) bajo las condiciones adecuadas. - Costos energéticos moderados, requiere menos etapas de proceso. - Temperatura moderada de operación (evita oxidación). - Elimina otras impurezas como AGL y pigmentos. - Evita la generación de desechos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdidas altas de aceite neutro. - Bajos flujos de permeado. - Requiere la separación del solvente, lo que implica costos extra. - Ensuciamiento/deterioro de membranas. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial por la cantidad y costo de membranas necesarias.
Reactivos:	Hexano.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Manjula & Subramanian, 2006) (García et al., 2006)

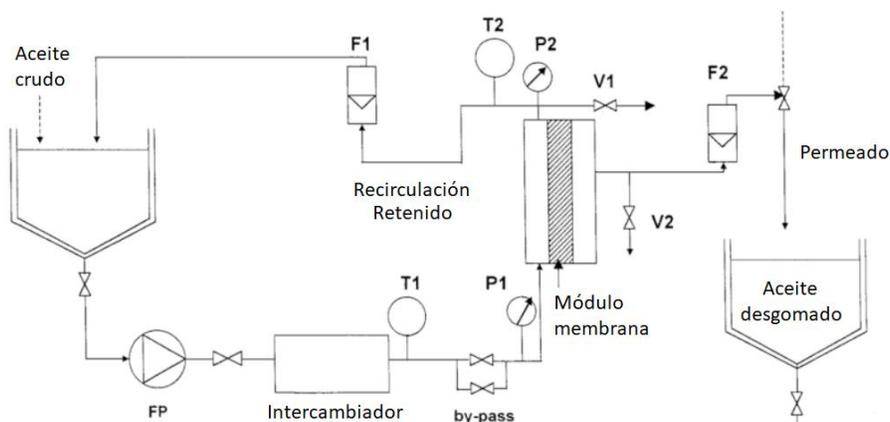


Figura 4.5 Diagrama de flujo del proceso de desgomado por ultrafiltración. Adaptado de (Marchese et al., 2000).

4.2.1.5 Desgomado TOP.

Conocido como proceso de desgomado “total” patentado por Dijkstra y Van Opstal, se caracteriza por emplear breves tiempos de reacción (Dijkstra & Van Opstal, 1989). Se lleva en dos partes; la primera consiste en un tratamiento con 0.4-2.0 %p/p de ácido fosfórico en el que la mezcla es muy rápida aumentando la temperatura para la descomposición de los NHP. La segunda etapa consta de un

tratamiento alcalino (NaOH) en una cantidad adecuada para evitar la migración del ácido fosfórico descompuesto por el proceso de neutralización ácido-base después de un cierto tiempo de contacto, pero en una cantidad insuficiente para formar jabón. Este complejo metálico y el ácido neutralizado se remueven mediante centrifugación por 45 minutos obteniendo un aceite bajo en fosfolípidos (<10 ppm). Se ha reportado incrementos de 0.5-1.0% en el rendimiento de recuperación de aceite neutro, comparando con el desgomado tradicional con ácido (Dijkstra & Van Opstal, 1989).

Tabla 4.9 Fundamento y características del desgomado TOP.

Alternativa:	Desgomado TOP
Fundamento:	Tratamiento en dos partes, mezclando rápidamente ácido para descomponer los NHP seguido de una neutralización de los mismos y centrifugado para separar los complejos formados.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 70°C. Mayor temperatura no representa una mejora en el proceso, y puede ser perjudicial para los PUFAs. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de ácido:</i> 0.4-2.0% p/p (De acuerdo con la cantidad de NHP presentes en el aceite; se utiliza un exceso de 10 veces de ácido). - Cantidad de sosa cáustica: 2% vol. - <i>Tiempos de reacción:</i> aproximadamente 5 minutos cada etapa. - <i>Agitación:</i> Alta, utiliza mezcladores de alto cizallamiento.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia (<10 ppm P). - Reducción de pérdidas de aceite neutro en comparación con el desgomado ácido tradicional. - Reducción de efluentes y costos de operación. - Puede adaptarse fácilmente a una línea existente de desgomado con agua o ácido.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor cantidad de equipos y control estricto. - Requiere mayor temperatura, lo que puede provocar oxidación en aceites marinos.
Reactivos:	Agua, ácido fosfórico, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Dijkstra & Van Opstal, 1989) (Gupta, 2017) (Sharma et al., 2019)

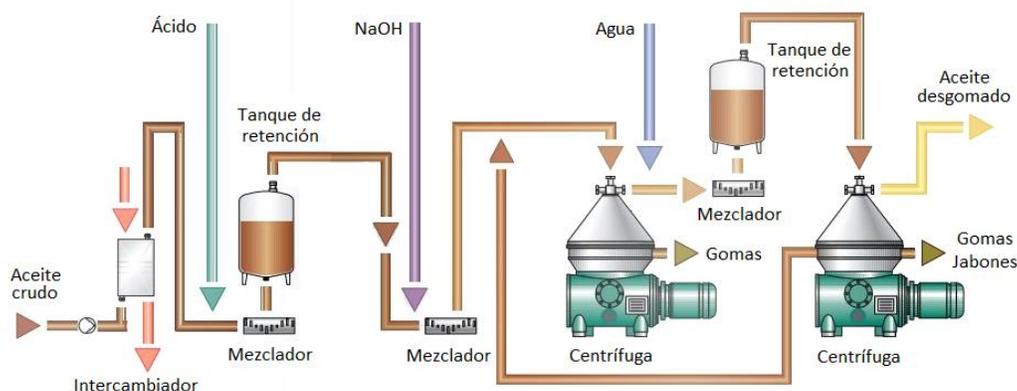


Figura 4.6 Diagrama de flujo para el desgomado TOP. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.1.6 Desgomado especial Unilever®.

Proceso desarrollado por Unilever® para el refinado físico de aceite de soja o para tratar aceites “complicados”. Este proceso funciona mejor en aceites crudos que en aceites desgomado con agua, ya que los HP forman aglomerados con los HNP facilitando su separación. El proceso consta de varias etapas:

- i) El aceite es calentado a ~40°C y mezclado con 0.1% de ácido cítrico. La mezcla se mantiene en un tanque de acondicionamiento durante 30 min con agitación suave.
- ii) El aceite pasa a un mezclador con 2% de agua y se agrega una cantidad de sosa cáustica como floculante antes de entrar a un tanque de hidratación con 30 min de retención.
- iii) El aceite es enviado del tanque de hidratación a una centrífuga para separar las gomas formadas y recuperar el aceite desgomado.

Es importante el uso de una centrífuga auto-limpiante para este proceso, ya que las gomas formadas presentan alta viscosidad y ensucian los equipos con facilidad.

Tabla 4.10 Fundamento y características del desgomado especial Unilever®.

Alternativa:	Desgomado especial Unilever®.
Fundamento:	Tratamiento con ácido cítrico, agua y floculante (NaOH) que permite formar aglomerados de fosfolípidos de fácil separación. Se caracteriza por el uso de temperaturas moderadas y mayores tiempos de retención.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 40°C. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de ácido:</i> 0.1% ácido cítrico. - <i>Cantidad de NaOH:</i> Bajas cantidades (0.1-0.2%) únicamente para reducir la tensión interfacial entre las fases. Adicionar mayores cantidades produciría más jabones causando una emulsión y reduciendo la eficiencia. - <i>Cantidad de agua:</i> 2% p/p - <i>Tiempos de retención:</i> 30 min. - <i>Agitación en los mezcladores:</i> Alta. - <i>Agitación en los tanques:</i> Suave.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia (5-15 ppm P). - Temperatura moderada de operación, evita oxidación de aceites marinos. - Relativamente sencillo y fácil de controlar.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere flujos de operación 60% menores en comparación con el desgomado ácido, lo que implica tamaños de equipo mayores. - Pérdida de aceite neutro similar al desgomado ácido. - Mala calidad de las gomas formadas. - Mayor cantidad de reactivos y generación de efluentes.
Reactivos:	Agua, ácido cítrico, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Van de Sande & Segers, 1989)

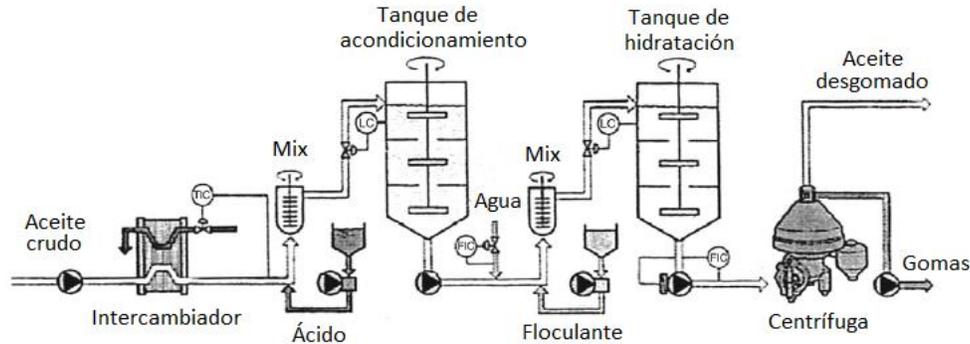


Figura 4.7 Diagrama de flujo para el proceso de desgomado especial Unilever. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.1.7 Desgomado Soft Tirtiaux®.

En este proceso, el aceite crudo o desgomado con agua es tratado con un agente quelante soluble en agua, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Este compuesto contiene dos grupos amino y cuatro grupos carboxilo, los cuales le proporcionan la reactividad capaz de formar complejos con los iones metálicos Ca^{+2} , Mg^{+2} y $\text{Fe}^{+2,+3}$ presentes en los NHP. Los complejos metálicos quelados son extraídos de la fase aceite a la fase acuosa y removidos mediante centrifugación. Previamente, se agrega un emulsificante, dodecil sulfato de sodio (SDS), para mejorar la solubilidad de las fases y la extracción de los complejos.

A pesar de la alta eficacia en la remoción de fosfolípidos de esta técnica, su aplicación no ha sido extendida debido a la gran cantidad de EDTA y SDS que requiere, lo que implica un mayor costo. No han sido reportados estudios de desgomado Soft con aceites de pescado, probablemente por el costo mencionado anteriormente, así como por las temperaturas ($65\text{-}76^{\circ}\text{C}$) que requiere.

Se han reportado rendimientos para el desgomado soft de diversos aceites vegetales (Choukri et al., 2001), entre los que destacan los aceites de girasol y linaza, cuyo contenido en ácidos grasos poliinsaturados facilita su comparación con aceites marinos (97-99% eficiencia de separación de fosfolípidos).

Tabla 4.11 Fundamento y características del desgomado Soft.

Alternativa:	Desgomado Soft
Fundamento:	Los NHP se descomponen mezclando el aceite con una solución acuosa de EDTA; los compuestos quelados formados se separan del aceite mediante centrifugación con ayuda de un emulsificante (SDS).
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> >65°C. A menores temperaturas la reacción no se lleva a cabo, resultando en un alto contenido de fósforo en el aceite desgomado. - <i>Presión:</i> Atmosférica (101.3 kPa) - <i>Cantidad de EDTA:</i> En alta concentración (100-150 mM). - <i>Cantidad de emulsificante:</i> concentración de 50 nM para lograr la efectividad del proceso. - <i>Relación agua/aceite:</i> 5% p/p para lograr la hidratación de los compuestos quelados. - <i>Tiempo de reacción:</i> 20 minutos. A mayores tiempos, los fosfolípidos son redispersados en la emulsión dificultando su separación.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia (<5 ppm P). Eliminación prácticamente total de fosfolípidos. - Pérdidas moderadas de aceite neutro.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso costoso, su aplicación no ha sido extendida. - Uso de mayor cantidad de reactivos y generación de desechos. - Requiere mayor temperatura, lo que puede provocar oxidación en aceites marinos. - Mayor cantidad de equipos. Requiere realizar desgomado con agua previo.
Reactivos:	Agua, EDTA, SDS.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Choukri et al., 2001) (Sharma et al., 2019)

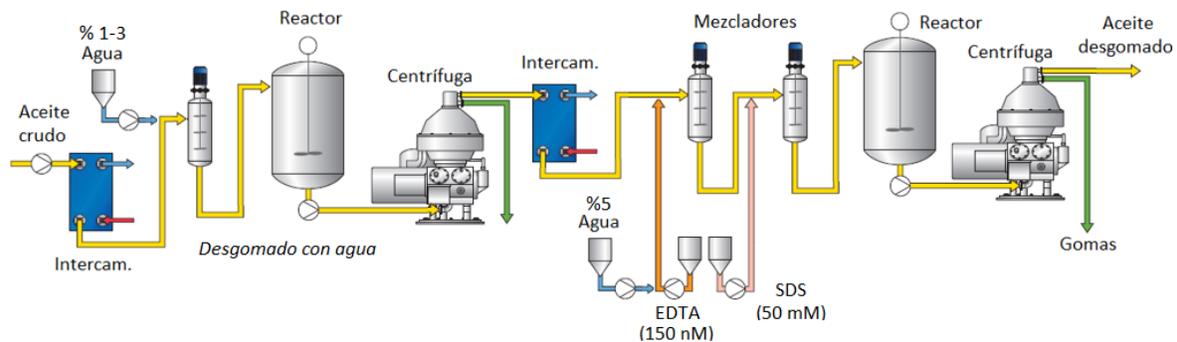


Figura 4.8 Diagrama de proceso del desgomado Soft. Adaptado de (Choukri et al., 2001).

4.2.1.8 Desgomado especial Combi-Mix Alfa-Laval®.

Proceso desarrollado por Alfa Laval® para aceites de baja calidad que requieran la eliminación de altos porcentajes de gomas y ácidos grasos libres. Es similar al proceso Unilever® excepto que no utiliza un tanque de hidratación y su enfoque está en reducir la acidez del aceite (% AGL). El proceso se lleva a cabo de la siguiente manera:

- i) El aceite crudo o desgomado con agua se calienta hasta 60°C y se mezcla de manera rápida con 0.05-0.2 %p/p de ácido fosfórico.

- ii) Se agrega una cantidad estequiométrica de sosa cáustica junto con 2-2.5 % p/p de agua para reaccionar con los ácidos grasos libres. El jabón formado ayuda a la hidratación de los fosfolípidos.
- iii) Se deja reposar la mezcla en un tanque por 60 minutos con agitación suave.
- iv) Se separa la mezcla en una centrífuga para retirar principalmente las gomas hidratadas.
- v) Se calienta nuevamente el aceite (60-70°C) y se realiza un segundo lavado con agua (1-3%) y centrifugación para retirar el resto de gomas y jabones.

Tabla 4.12 Fundamento y características del desgomado especial Alfa-Laval®.

Alternativa:	Desgomado especial Combi-Mix Alfa-Laval®
Fundamento:	Proceso en dos etapas que utiliza una mezcla de ácido fosfórico, sosa cáustica y agua para eliminar la mayor cantidad de fosfolípidos y ácidos grasos libres.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 60°C inicialmente, y 60-70°C en la segunda etapa. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de ácido:</i> 0.05-0.2 %p/p (De acuerdo con la cantidad de NHP presentes en el aceite; se utiliza un exceso de 3 veces de ácido fosfórico). - <i>Cantidad de NaOH:</i> Estequiométrica con la cantidad de AGL más 30% exceso. - <i>Cantidad de agua:</i> 2-2.5% inicialmente y 1-3% en la segunda etapa. - <i>Tiempo de retención:</i> 60 minutos. - <i>Agitación en el reactor:</i> Moderada.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia media de separación (10-30 ppm P). - Útil para refinar aceites complicados o de baja calidad. - Intensificación del proceso (combina el desgomado con la neutralización), teniendo la flexibilidad de omitir alguna de las etapas. - Temperaturas medias de operación (60-70°C)
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdidas moderadas de aceite neutro. - Proceso complicado y generación de efluentes.
Reactivos:	Agua, ácido fosfórico, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Alfa Laval Inc., 2010)

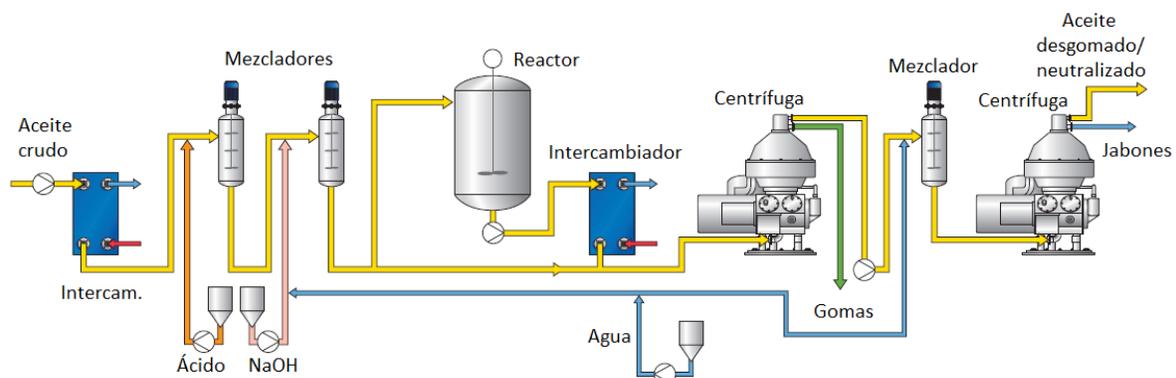
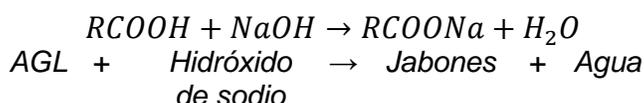


Figura 4.9 Diagrama de proceso para el desgomado especial Alfa-Laval®. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).

4.2.2 Neutralización.

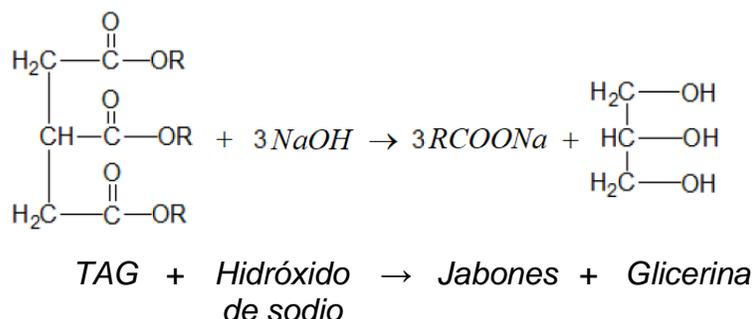
La neutralización es la etapa principal de la refinación química y lo que la diferencia de la refinación física, donde ésta se omite. Como ya se ha mencionado anteriormente, para aceites marinos es necesario llevar a cabo este tipo de refinación por el alto porcentaje de AGL que normalmente contienen y la incapacidad de eliminarlos aumentando la temperatura durante la deodorización, lo que podría provocar el deterioro del aceite.

Esta etapa de manera tradicional consiste en un tratamiento con un reactivo alcalino para la eliminación de los AGL, aunque también se eliminan iones metálicos, carbohidratos, pigmentos, fosfolípidos y ácidos utilizados en la etapa de desgomado. El reactivo más ampliamente utilizado es el hidróxido de sodio o sosa cáustica, una base fuerte que neutraliza con facilidad los ácidos grasos. Dicha reacción es la siguiente:



Sin embargo, existe una desventaja: la sosa cáustica no solo reacciona con los AGL, sino que también saponifica una parte de los triacilglicéridos, es decir, de aceite neutro, lo que implica pérdida del producto de interés. Existen reactivos alcalinos más débiles, como el carbonato de sodio o el hidróxido de amonio, que han sido utilizados solos o en combinación con la sosa, pero no han proporcionado tan buenos resultados como esta.

Estas reacciones de saponificación son las responsables de la formación del jabón. Por lo tanto, los efluentes generados de esta etapa son básicamente sales de sodio y jabones.



Existen fórmulas para calcular la dosis de hidróxido de sodio requerida para neutralizar el aceite, basadas en la calidad de este. En la industria refinadora de aceite, la concentración de sosa se expresa en grados Baumé (°Bé) (Tabla 4.12).

En general, se procura emplear la concentración más baja posible de este reactivo para minimizar la saponificación de aceite neutro y prevenir emulsiones durante la separación posterior de los jabones (Blanco Rodríguez, 2007; O'Brien, 2008).

$$F_{\%NaOH} (kg) = F_0 \times \left[\frac{\%AGL_{Total} \times 0.142 + F_{Exceso}}{\%NaOH(^{\circ}Bé)} \right] \quad (4.3)$$

En esta expresión, F_0 es el flujo másico de aceite crudo o desgomado en kg , $\%AGL_{Total}$ es el porcentaje de ácidos grasos libres del aceite, F_{Exceso} es la cantidad en exceso de sosa que debe agregarse y $\%NaOH(^{\circ}Bé)$ es la concentración de sosa seleccionada. Normalmente, esta cantidad se selecciona entre 12 y 18 $^{\circ}Bé$ para aceites desgomados, dependiendo de las condiciones de proceso de la alternativa seleccionada como tiempo de retención y temperatura.

Tabla 4.13 Relación entre grados Baumé y concentración de NaOH (O'Brien, 2008).

$^{\circ}Bé$ a 15 $^{\circ}C$	Normalidad	% NaOH	$^{\circ}Bé$ a 15 $^{\circ}C$	Normalidad	% NaOH
10	1.64	6.57	22	4.02	16.09
12	2.00	8.00	24	4.47	17.87
14	2.38	9.50	26	4.92	19.70
16	2.76	11.06	28	4.40	21.58
18	3.17	12.68	30	5.88	23.50
20	3.59	14.36			

La principal restricción para el aceite neutralizado es el porcentaje de ácidos grasos libres presente en el aceite $\%AGL_{Total}$, calculado sobre el flujo total de aceite (Objetivo <1%).

$$\%AGL_{Total} = \left(\frac{F_C^{k2}}{F_C} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

$$\%AGL_{Total} \leq 1\%$$

En caso de que se haya hecho un tratamiento de desgomado ácido, debe considerarse la neutralización del ácido agregado en exceso. La cantidad de NaOH requerida para neutralizar el exceso de HPO al 85% se determina con la siguiente fórmula (Svenson & Willits, 2014):

$$F_{\%NaOH} (kg) = F_{Exceso} \times 0.85 \times 1.22 \quad (4.5)$$

Por lo tanto, los parámetros de importancia en la etapa de neutralización a tomar en cuenta son los siguientes:

- Porcentaje de AGL inicial y final en el aceite (objetivo: <1%).
- Cantidad y costos de reactivos a utilizar.
- Cantidad de desechos generados (jabones y sales de sodio).
- Condiciones de proceso (temperatura, presión).

4.2.2.1 Nano-Neutralización.

El uso de Nano Reactores en la refinación de aceites comestibles es una tecnología reciente que ha estado disponible comercialmente a partir de 2011. Un Nano Reactor® es un dispositivo estático cuyo nombre deriva de las burbujas de tamaño nanométrico creadas cuando el fluido es bombeado a través del mismo a altas presiones, creando una intensa cavitación hidrodinámica (Svenson & Willits, 2014). Su diseño fue realizado con el propósito de minimizar la dosis de ácido fosfórico y sosa cáustica necesarias para el tratamiento de los NHP y la neutralización de AGL, debido a que dicha cavitación puede romper físicamente los enlaces de calcio y magnesio de los fosfolípidos no hidratables.

El fundamento de los reactores de cavitación hidrodinámica y sus posibles aplicaciones para la intensificación de procesos ya han sido descritos en la literatura (Gogate, 2008). Intrínsecamente, son adecuados para el procesamiento de aceites a gran escala, ya que pueden usarse en operación continua y requieren menos energía (De Greyt, 2012; Svenson & Willits, 2014). Algunas ventajas reportadas a nivel industrial son una reducción significativa de dosis de ácido fosfórico (alrededor de 90%), y su correspondiente reducción de NaOH (~30%), debido al bajo consumo de ácido que tradicionalmente se agregaría en exceso y debe neutralizarse. Esto se traduce a su vez en una menor formación de sales indeseadas resultando en una mejor separación de los jabones en la centrifuga. También es posible reducir el uso de sílices o de agua de lavado en tratamientos posteriores, lo que se traduce directamente en menores pérdidas de aceite. Se considera que esta tecnología abarca las etapas de desgomado y neutralización, por lo que es un ejemplo de un proceso intensificado donde se reduce la cantidad de reactivos, así como el equipo necesario.

Tabla 4.14 Fundamentos y características de la nano-neutralización.

Alternativa:	Nano-neutralización
Fundamento:	Uso de Nano Reactor de cavitación hidrodinámica para crear un efecto de mezclado superior. Las burbujas creadas dentro de la geometría del reactor actúan como catalizador para romper los enlaces de los NHP, reduciendo las dosis de ácido fosfórico empleadas así como de sosa cáustica.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 50-60°C para entrar al tanque de retención de ácido. - <i>Presión:</i> 900-1000 psig en el Nano-Reactor (6200-6900 KPa). - <i>Cantidad de ácido:</i> De acuerdo con la cantidad de NHP presentes en el aceite, con un exceso de 10% de ácido fosfórico (reducción del 90%). - <i>Cantidad de NaOH:</i> Ecuación 4.3 con 14° Bé y un exceso de 9% - <i>Cantidad de agua:</i> Igual a la del contenido total de fosfolípidos del aceite crudo en porcentaje (oscilando entre el 1-3%). - <i>Tiempo de retención:</i> 5 minutos. - <i>Agitación en el tanque de ácido:</i> Moderada.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Intensificación de procesos: desgomado y neutralización. - Eficiencia alta de separación (<15 ppm P y <1% AGL). - Reducción en el uso de reactivos. - Reducción en generación de efluentes. - Mejora en el rendimiento de recuperación de aceite neutro (<1%). - Temperaturas medias de operación (50-60°C).
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo del reactor. - Alto costo energético (bomba alta presión). - Poca información disponible del proceso para aceites marinos.
Reactivos:	Agua, ácido fosfórico, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(De Greyt, 2012) (Svenson & Willits, 2014)

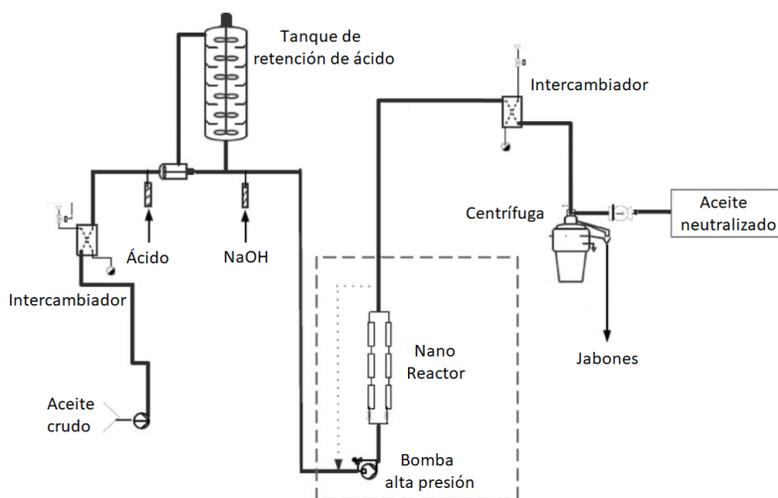


Figura 4.10 Diagrama de flujo del proceso de nano-neutralización. Adaptado de (De Greyt, 2012).

4.2.2.2 Neutralización química “Short-Mix”.

A diferencia del proceso Long-Mix que se discutirá más adelante, la neutralización continua Short-Mix utiliza tiempos de retención muy cortos y mayores temperaturas, así como una solución de sosa más fuerte (18°Bé), con la finalidad de facilitar el mezclado íntimo entre el aceite y la sosa. El procedimiento es el siguiente:

- i) El aceite previamente desgomado es bombeado a un tanque de retención y mezclado con una solución de sosa cáustica 18°Bé. En ocasiones puede agregarse un segundo tanque de retención para mejorar el rendimiento de mezclado en aceites complicados.
- ii) El aceite neutro y los jabones formados son separados en una centrífuga.
- iii) Se recupera el aceite y es bombeado inmediatamente a la etapa de lavado/secado.

Tabla 4.15 Fundamento y características de la neutralización short-mix.

Alternativa:	Neutralización Química “Short-Mix”
Fundamento:	Neutralización y eliminación de los AGL utilizando altas concentraciones de sosa, tiempos de retención cortos y la mayor temperatura posible.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 90°C para aceites vegetales y ~60°C para aceites marinos. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de NaOH:</i> Ecuación 4.3 con 18°Bé y exceso de 30%. - <i>Tiempo de retención:</i> 5 minutos. - <i>Agitación en el tanque de retención:</i> Alta.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta con las condiciones adecuadas (<1% AGL). - Tiempos cortos de retención. - Menor cantidad de equipo necesario. - Proceso relativamente sencillo.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdida moderada/alta de aceite neutro por la alta concentración de sosa. - La mayor temperatura de proceso podría afectar los aceites marinos. - Generación de desechos (jabones).
Reactivos:	Agua, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Alfa Laval Inc., 2010) (Breivik, 2007)

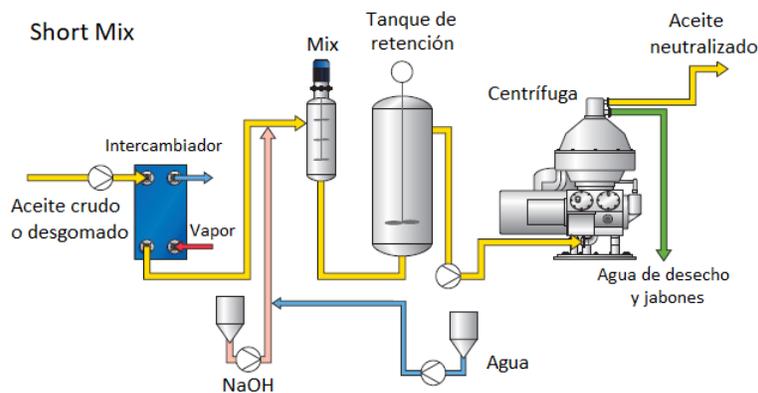


Figura 4.11 Diagrama de proceso para la neutralización “Short-Mix”. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).

4.2.2.3 Neutralización química “Long-Mix”.

El proceso Long-Mix, desarrollado por Alfa-Laval (Alfa Laval Inc., 2010), presenta tiempos de contacto extendidos en mezcladores de retención especiales. La temperatura de operación suele ser menor, así como la concentración de sosa empleada, sin embargo, requiere de mayor cantidad de equipo y tamaño del mismo debido a los tiempos de retención. El proceso puede describirse de la siguiente manera:

- i) El aceite desgomado se bombea a través de un filtro hacia un mezclador donde se mezcla con la sosa cáustica. La solución se dispersa en microgotas para proporcionar un área superficial específica grande para la reacción. La temperatura de mezclado es de 32-40°C.
- ii) Luego, el aceite pasa a través de un conjunto de mezcladores. Los tiempos de retención suelen ser de 15 minutos.
- iii) La mezcla se calienta hasta ~60°C para comenzar a separar los jabones formados.
- iv) A continuación, el aceite caliente entra a una primera centrifuga donde se separa la mayor parte de los jabones.
- v) El aceite puede ser mezclado con agua y separado nuevamente en una centrifuga para asegurar la separación y neutralización de los AGL.

Cabe destacar que existe una preferencia por el proceso “Long-Mix” de Alfa Laval en los Estados Unidos. Los americanos sugieren que el mayor tiempo de contacto entre la solución más débil de sosa ayuda a reducir los NHP sin ocasionar grandes pérdidas de aceite neutro. Los fabricantes europeos prefieren el proceso “Short-Mix”, ya que la alta temperatura facilita el mezclado íntimo entre el aceite y la sosa, logrando completar la reacción en un tiempo menor (Gupta, 2017).

Tabla 4.16 Fundamentos y características de la neutralización long-mix.

Alternativa:	Neutralización Química “Long-Mix”
Fundamento:	Neutralización y eliminación de los AGL utilizando menor concentración de sosa, altos tiempos de retención y temperatura moderada.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 40°C en los tanques de retención y 60°C para la centrifugación. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de NaOH:</i> Ecuación 4.3 con 14°Bé y exceso de 20%. - <i>Tiempo de retención:</i> >15 minutos hasta 24 hr. - <i>Agitación en el tanque de retención:</i> Moderada.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta (<0.8% AGL). - Menor cantidad de reactivo en comparación con el proceso “Short Mix”. - Menor temperatura durante la reacción (40°C), aunque requiere un aumento de la misma para la centrifugación del aceite.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdida moderada/alta de aceite neutro. - Mayor cantidad de equipo y tamaño del mismo. - Generación de desechos (jabones).
Reactivos:	Agua, sosa cáustica.
Tipo:	Químico/Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Alfa Laval Inc., 2010) (Breivik, 2007)

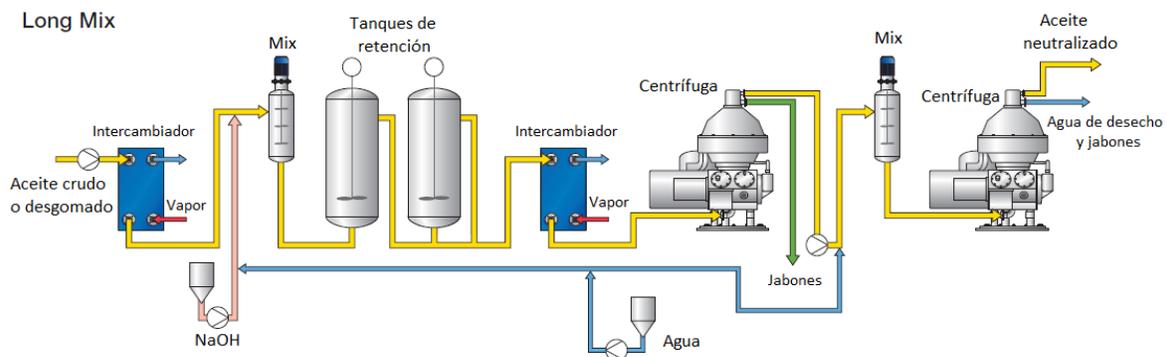


Figura 4.12 Diagrama de proceso para la neutralización “Long-Mix”. Adaptado de (Alfa Laval Inc., 2010).

4.2.2.4 Desacidificación enzimática.

En el proceso de refinado, la desacidificación catalizada por lipasas es una alternativa prometedora a la neutralización convencional (Bhosle & Subramanian, 2005). La habilidad de algunas lipasas microbianas para sintetizar triacilglicéridos a partir de ácidos grasos y glicerol puede ser aprovechada para desacidificar aceites con alto contenido de AGL a temperaturas moderadas, obteniendo aceites de alta calidad con menores pérdidas y reducción en la generación de desechos.

El potencial de un proceso de desacidificación enzimática depende de variables como la concentración de enzima, temperatura, presión, tiempo de reacción, concentración de glicerol y cantidad de humedad en la mezcla (Bhattacharyya & Bhattacharyya, 1989). Esta alternativa biotecnológica ha sido llevada a cabo para diferentes aceites vegetales a escala laboratorio, escaseando los estudios que se enfoquen en aceites marinos. Sin embargo, Mariem y Fatima investigaron la reducción de AGL en aceite de sardina mediante esterificación enzimática utilizando Novozyme 435, obteniendo los parámetros necesarios que caracterizan esta reacción para el diseño a gran escala (Mariem & Fatima, 2017). Estos datos pueden utilizarse como una aproximación para el modelado de la desacidificación enzimática de otros tipos de aceites marinos.

La reducción de la acidez en aceites marinos mediante un enfoque biotecnológico con lipasas inmovilizadas puede ser una alternativa prometedora, aunque debe considerarse el costo de la enzima, su reutilización y la eficiencia energética para realizar un diseño económicamente factible.

Tabla 4.17 Fundamento y características de la desacidificación enzimática.

Alternativa:	Neutralización Enzimática.
Fundamento:	Esterificación de los ácidos grasos con glicerol a través de una reacción catalizada por lipasas inmovilizadas. Esta conversión permite aumentar la cantidad de aceite neutro sin generar jabones.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 70°C. - <i>Presión:</i> 15-25 mbar (1.5-2.5 KPa). - <i>Cantidad de enzima:</i> 1% en relación aceite/enzima. - <i>Cantidad de glicerol:</i> 2% en relación aceite/glicerol. - <i>Tiempo de residencia:</i> 8 hr.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta (<0.8% AGL). - La esterificación de los AGL produce acilglicéridos que incrementan el porcentaje de aceite neutro. - Alternativa ambientalmente benigna debido al uso de biocatalizador. - Baja o nula generación de efluentes contaminantes (no hay producción de jabones).
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor consumo energético comparado con la neutralización química. - Alto costo de enzimas y baja disponibilidad de las mismas. - Alta temperatura de reacción (70°C), aunque su efecto oxidante en aceites marinos se mitigaría al trabajar a bajas presiones. - Poca información disponible del proceso para aceites marinos.
Reactivos:	Enzima inmovilizada (Novozyme 435), glicerol.
Tipo:	Enzimático/Físico.
Fuentes:	(Mariem & Fatima, 2017) (Bhosle & Subramanian, 2005)

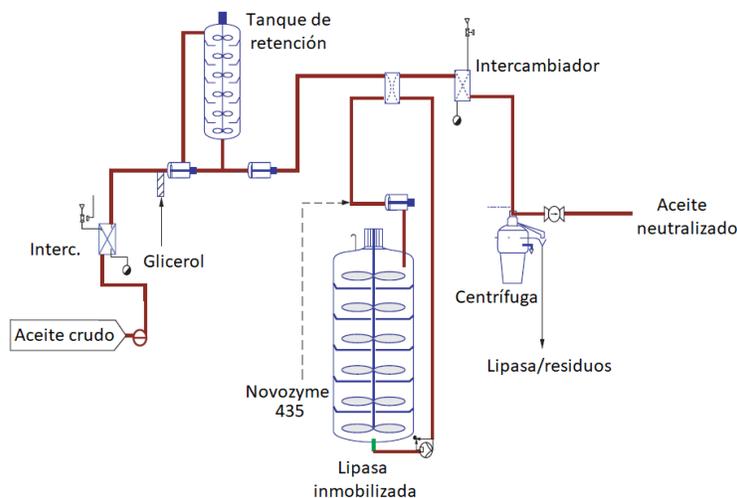


Figura 4.13 Diagrama del proceso de desacidificación enzimática. Adaptado de (Hamm et al., 2013; Mariem & Fatima, 2017).

4.2.3 Lavado/Secado.

En la bibliografía, suele incluirse esta etapa dentro de la neutralización, ya que ambas van asociadas: la neutralización del aceite implica una etapa posterior de lavados con la finalidad de obtener un aceite más “limpio” (Blanco Rodríguez, 2007). La eliminación de los jabones formados es importante para las etapas futuras, por ejemplo, durante la etapa de blanqueado, las partículas de jabón pueden ser adsorbidas preferentemente sobre las tierras decolorantes, desactivando gran parte de la superficie de adsorción de los pigmentos a eliminar y disminuyendo, por tanto, el rendimiento de este proceso. Sin embargo, como ya se ha visto en la sección anterior, existen opciones de desgomado y neutralización que no necesariamente implican la formación de jabones, ya sea por llevar a cabo un tratamiento enzimático o una filtración con membranas que no involucra reacción química. Además de los jabones, el aceite suele contener alrededor del 1% de agua dependiendo del método de extracción y el procesado, cantidad que es necesario reducir por debajo del 0.1% para el buen rendimiento de la etapa de blanqueado.

Para ello, el lavado y secado del aceite se lleva a cabo ya sea utilizando un tratamiento con agua y destilación flash, o mediante adsorción con geles de sílice. A grandes rasgos, éstas son las dos opciones practicadas industrialmente (Bimbo, 2007).

Los siguientes parámetros deben tomarse a consideración:

- Cantidad de humedad y jabones formados durante el desgomado y neutralización.
- Cantidad final de jabones en aceite neutro (<100 ppm).
- Pérdida de aceite neutro (rendimiento).

4.2.3.1 Tratamiento con agua y secado a vacío.

Básicamente, consiste en el mezclado de la corriente de aceite, previamente calentada, con un porcentaje de agua a elevada temperatura que permite arrastrar los jabones y separarlos por centrifugación.

El número de lavados con agua depende del tipo de aceite a tratar, en los casos en los que se procesan aceites complicados se recomienda, al menos, tres lavados para asegurar la eliminación casi completa de los jabones. En cada lavado se agrega de 10-15% de agua y cada centrifugación reduce el contenido de jabones del aceite entrante en un factor de 10 (Gupta, 2017). En cuanto a la temperatura del agua utilizada, se maneja a 60-70°C en aceites marinos para evitar la degradación de los ácidos grasos poliinsaturados, mientras que para aceites vegetales suele ser hasta de 90°C (Gupta, 2017; Simat et al., 2019).

Posteriormente, debe reducirse la humedad mediante una destilación flash bajo un vacío moderado (20-50 mmHg o 2.7-6.7 KPa) y un aporte de temperatura (85-100°C), en el cual la alimentación se vaporiza parcialmente para producir un vapor más rico en el componente más volátil (agua). Esta mezcla líquido-vapor en equilibrio es conducida hasta una cámara donde tiene lugar la separación física de las fases formadas anteriormente (Gupta, 2017). Al trabajar bajo vacío, el aumento de temperatura evita la degradación del aceite.

Tabla 4.18 Fundamento y características del tratamiento con agua y secado a vacío.

Alternativa:	Tratamiento con agua / secado a vacío.
Fundamento:	Eliminación de jabones mediante un lavado con agua caliente y posterior centrifugación. Secado con destilación flash bajo vacío.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 60-70°C en los lavados y 85-100°C en el secado. - <i>Presión:</i> 101.3 KPa en los lavados y bajo vacío (2.6-6.7 KPa) en el secado. - <i>Cantidad de agua:</i> 10% p/p respecto al aceite en cada lavado. - <i>Cantidad de lavados:</i> 3 - <i>Tiempos de residencia:</i> Cortos (6 minutos) en los lavados y 15 minutos mínimo en el secado.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta (<100 ppm jabones y <0.1% agua). - Proceso relativamente sencillo. - Bajo costo de reactivos al emplear únicamente agua.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Genera gran cantidad de desechos y aguas residuales. - Mayor cantidad de equipos. - Grandes pérdidas de aceite neutro. - Alta temperatura de secado, aunque su efecto oxidante en aceites marinos se mitigaría al trabajar a bajas presiones.
Reactivos:	Agua.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Blanco Rodríguez, 2007) (Young, 1986b).

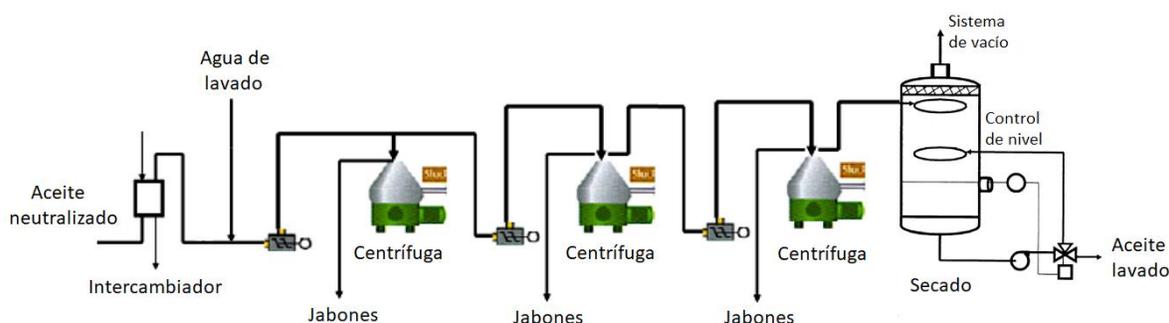


Figura 4.14 Diagrama de proceso de lavado con agua y secado a vacío. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.3.2 Tratamiento con hidrogeles de sílice

Los hidrogeles de sílice (Trisyl®) son gránulos que consisten en dióxido de silicio con grandes porcentajes de agua (50-65%). Su aplicación fue introducida a mediados de la década de 1980 para el refinado químico de aceite de palma como una alternativa al lavado con agua. Inicialmente, el enfoque de su uso iba dirigido a mejorar la eficiencia de la etapa de blanqueado o decoloración, sin embargo, aunque estos adsorbentes tienen muy poca afinidad con los pigmentos del aceite, se descubrió que son muy eficientes para remover impurezas polares como fosfolípidos y jabones (De Greyt, 2012).

El tratamiento consiste en agregar en un tanque los hidrogeles de sílice (0.05-1%) al aceite desgomado y neutralizado a 70-80°C. Después de un tiempo de contacto de 15-30 min a presión atmosférica (o preferentemente a vacío), la mezcla puede ser enviada directamente a la etapa de blanqueado o a un secador a vacío: un mejor efecto sinérgico de la mezcla aceite/sílice puede ser obtenido si primero se seca y después es transferida al blanqueado. Este proceso, mejor conocido como proceso Trisyl® Silica Tri-Clear, permite reducir hasta en un 40% el uso de tierras de blanqueado en esta etapa subsecuente para aceites vegetales (De Greyt, 2012).

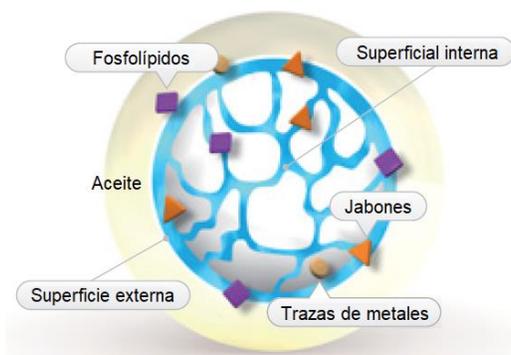


Figura 4.15 Partícula de gel de sílice Trisyl®. Las impurezas son adsorbidas en la superficie externa de la partícula. Adaptado de (Grace & Co., 2011).

Aunque la mayor parte de la literatura concerniente al uso de Trisyl® está enfocada en el refinado de aceites vegetales, este proceso ya ha sido implementado y patentado en aceites marinos (Mag, 2007), obteniendo resultados prometedores en la eliminación de jabones y trazas de impurezas, evitando además la generación de agua de desecho lo que la vuelve una alternativa ambientalmente benigna.

Tabla 4.19 Fundamento y características del tratamiento con hidrogeles de sílice.

Alternativa:	Tratamiento con hidrogeles de sílice.
Fundamento:	Eliminación de jabones mediante un tratamiento de adsorción con hidrogeles de sílice. Permite remover estas impurezas sin utilizar agua de lavado, aunque sigue siendo necesario el secado del aceite para retirar la humedad, así como el filtrado de los hidrogeles.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 70-80°C (~75°C) y 85-100°C en el secado. - <i>Presión:</i> A vacío (2.6-6.7 KPa). - <i>Cantidad de Trisyl®:</i> 0.5-1% p/p respecto al aceite. - <i>Tiempos de residencia:</i> 15-30 minutos.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta (<100 ppm jabones y <0.1% agua) bajo las condiciones adecuadas. - No requiere consumo de agua de proceso y no genera aguas residuales. - Ambientalmente benigna. - Bajas pérdidas de aceite neutro. - Menor cantidad de equipos. - Mejora el rendimiento de la etapa de blanqueado.

Desventajas:	- Mayor costo de reactivo (Trisyl®). - Altas temperaturas de proceso, aunque su efecto oxidante en aceites marinos se mitigaría al trabajar a bajas presiones.
Reactivos:	Hidrogeles de sílice (Trisyl®).
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(De Greyt, 2012) (Mag, 2007) (Shahidi, 2005) (Grace & Co., 2011)



Figura 4.16 Diagrama de proceso del tratamiento con hidrogeles de sílice y secado a vacío. Adaptado de (Grace & Co., 2011).

4.2.4 Blanqueado/Decoloración (Bleaching).

El blanqueado es un proceso físico planteado inicialmente con la finalidad de remover pigmentos para producir un aceite más claro, reduciendo su turbidez y mejorando sus cualidades organolépticas para el consumidor. En las primeras refinerías de aceites comestibles, la principal preocupación era el color, sin embargo, se ha demostrado que esta etapa de procesamiento es vital para remover otras impurezas como trazas de gomas, jabones, metales pro-oxidantes y productos de descomposición (Gupta, 2017), lo que mejora en gran medida los parámetros de oxidación y la calidad sensorial del aceite.

La operación de blanqueado se basa en un proceso de adsorción, en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente, afín con el soluto que se va a adsorber. Los pigmentos coloreados son adsorbidos físicamente sobre la superficie de unas tierras decolorantes a través de la creación de fuerzas de atracción superficiales de Van der Waals (Shahidi, 2005). Como materiales adsorbentes, lo más común es utilizar tierras naturales, las cuales son silicatos de aluminio (bentonita, atapulgita, montmorillonita) activados mediante un tratamiento térmico. También se puede emplear carbón activado, pero se utiliza poco debido a su alto coste y al elevado porcentaje de retención de aceite neutro

en la superficie. De igual forma, suelen utilizarse sílices sintéticas, pero como ya se discutió en la sección anterior, estas son más eficientes para adsorber trazas de fosfátidos y jabones que pigmentos coloreados. Posteriormente, las tierras son filtradas a vacío obteniéndose así un aceite “blanqueado” (Blanco Rodríguez, 2007).

Existen diferentes modelos teóricos para abordar el diseño de un proceso de adsorción, como son los modelos de Langmuir o Brunauer-Emmett-Teller (BET). Sin embargo, la expresión matemática que más se ajusta a los procesos de decoloración de aceites es la desarrollada por Freundlich (Cowan, 1976; Patterson, 2009; Proctor & Toro-Vázquez, 1996):

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad (4.6)$$

Expresada también como:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log C \quad (4.7)$$

Donde x es la cantidad de sustancia adsorbida (pigmentos), m es la cantidad de adsorbente requerido, K es la constante de “capacidad de adsorción”, C es la concentración de soluto residual (pigmentos que quedan en el aceite) y n es una constante que depende de la naturaleza del adsorbente.

La ecuación de Freundlich es válida para cualquier método de medida del color del aceite, siempre que las unidades de medida sean proporcionales a la concentración de los pigmentos. Las constantes K y n dependen del sistema aceite/adsorbente y permiten calcular la cantidad de adsorbente m necesaria para reducir la concentración de pigmentos inicial C hasta los niveles requeridos. La ecuación de Freundlich permite comparar diferentes agentes adsorbentes bajo distintas condiciones de blanqueado.

Existen tres tipos de adsorbentes que se utilizan para el blanqueado:

- i) Carbón activado.
- ii) Tierras de blanqueado (naturales y activadas).
- iii) Silicatos.

Independientemente del tipo de adsorbente utilizado, el proceso de blanqueado industrial se lleva a cabo mezclando el aceite lavado a altas temperaturas, preferiblemente bajo vacío para protegerlo de la oxidación. El aceite y el adsorbente

se mantienen en contacto por alrededor de 30-45 min y se filtra mediante mallas de acero inoxidable para retirar el adsorbente y recuperar el aceite blanqueado (Gupta, 2017). Este proceso, detallado en la Figura 4.17, se conoce como blanqueado en seco, ya que requiere que la humedad haya sido reducida previamente en la etapa de lavado/secado.

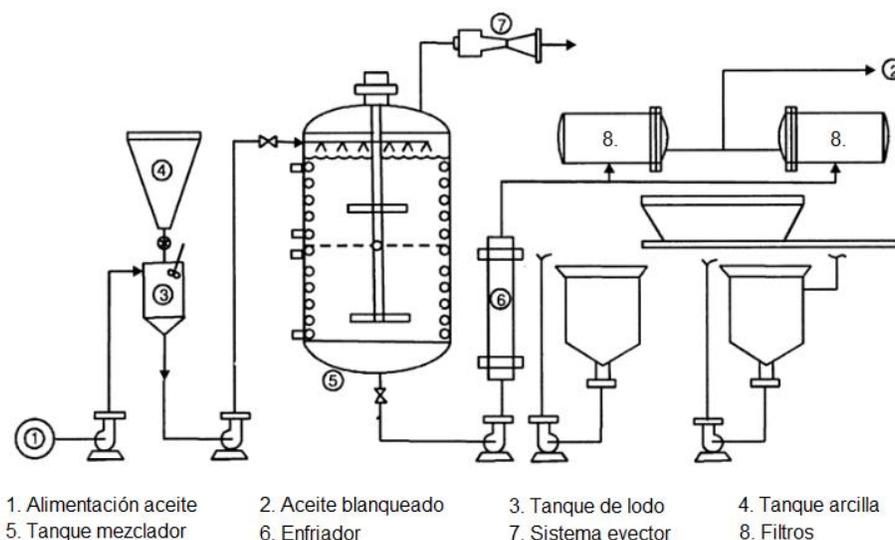


Figura 4.17 Diagrama de proceso para el blanqueado en seco continuo a vacío.
Adaptado de (Chakrabarty, 2003).

Los siguientes parámetros deben tomarse a consideración:

- Cantidad inicial y final de pigmentos (se plantea reducir el nivel de β -caroteno en un 75%).
- Calidad del aceite lavado (jabones, fósforo, humedad).
- Pérdida de aceite neutro (rendimiento).
- Costo de adsorbente a utilizar (A partir de la cantidad de adsorbente m necesario para reducir los pigmentos un 75%).

4.2.4.1 Tratamiento con carbón activado.

El carbón activado es un adsorbente efectivo para remover hidrocarburos aromáticos. Este se produce a partir de material rico en carbono (cáscaras de nuez, turba, madera, etc.) que se activa con vapor a alta temperatura ($>1000^{\circ}\text{C}$) para darle su típica estructura con una alta área superficial ($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$). Tradicionalmente, su uso como adsorbente en la industria oleoquímica ha sido como complemento de las tierras de blanqueado (De Greyt, 2012).

Su uso en el refinado de aceites de pescado ya ha sido aplicado para la adsorción de impurezas como dioxinas y bifenil policlorado (PCB) (Maes et al., 2005), sin embargo, este enfoque no analiza la reducción de los compuestos pigmentados. En cuanto a aceites vegetales poliinsaturados, existen numerosos reportes de blanqueado con carbón activado, por lo que es posible tomar valores de estos sistemas como un aproximado de las constantes de adsorción (Patterson, 2009; Ribeiro et al., 2001). El carbón activado suele ser bastante efectivo, aunque su uso industrial ha sido limitado debido a su mayor costo en comparación con las tierras de blanqueado, a la alta retención de aceite neutro y pobres características de filtrado (De Greyt, 2012).

Tabla 4.20 Fundamento y características del tratamiento con carbón activado.

Alternativa:	Tratamiento con carbón activado.
Fundamento:	Eliminación de pigmentos e hidrocarburos aromáticos mediante adsorción a baja presión con carbón activado. El aceite es posteriormente filtrado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 80°C - <i>Presión:</i> 0.05 bar (5 KPa). - <i>Constantes de adsorción de Freundlich:</i> $K = 9.80$, $n = 0.46$. - <i>Tiempos de residencia:</i> 30 minutos. Mayores tiempos de retención pueden aumentar la pérdida de aceite neutro.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia alta de separación de pigmentos. - Fácil disponibilidad. - Remueve hidrocarburos policíclicos aromáticos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Pérdidas altas de aceite neutro. - Mayor costo de adsorbente. - Dificultad para filtrar.
Reactivos:	Carbón activado.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Ribeiro et al., 2001) (Maes et al., 2005) (Gupta, 2017) (Gunstone et al., 2007).

4.2.4.2 Tratamiento con tierras de blanqueado naturales.

Las arcillas neutras o naturales (conocidas también como tierras de Fuller) son suaves con el aceite y se utilizan para tratar grasas animales, aceites de palma y aceites que se procesan bajo la etiqueta de “orgánico” o “natural”. Las tierras naturales son efectivas para reducir los pigmentos rojos (carotenos) del aceite, pero no lo son tanto para remover clorofilas, jabones ni residuos de impurezas (Gupta, 2017). Estas arcillas son generadas a partir de bentonitas con capacidad de blanqueado natural, en las que algunos de los átomos de aluminio de la red cristalina han sido reemplazados por iones hidrógeno por la acción de lixiviación del agua mientras la arcilla estaba en depósito (Chakrabarty, 2003).

Su uso ha probado ser efectivo en el refinado de aceites marinos (Chakraborty & Joseph, 2015; Simat et al., 2019) por separado y en combinación con menores dosis de carbón activado. Ciertamente, las constantes de Freundlich para estos sistemas difícilmente son reportadas, por lo que es necesario nuevamente tomar valores aproximados de estudios realizados utilizando aceites vegetales con altos niveles de insaturaciones (Kaynak et al., 2004; Ribeiro et al., 2001).

Tabla 4.21 Fundamento y características del tratamiento con tierras naturales.

Alternativa:	Tratamiento con tierras de blanqueado naturales.
Fundamento:	Eliminación de pigmentos y algunas impurezas mediante adsorción a baja presión con tierras de bentonita naturales. Las tierras son filtradas obteniendo un aceite blanqueado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 85-100°C. - <i>Presión:</i> 0.05 bar (5 KPa). - <i>Constantes de adsorción de Freundlich:</i> $K = 0.787$, $n = 1.293$. - <i>Tiempos de residencia:</i> 30-45 minutos.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia media-alta de separación de pigmentos. Elimina principalmente pigmentos carotenoides, que son los más abundantes en aceites marinos. - Son inocuas con el aceite y no producen incrementos de AGL. - Relativamente baratas en comparación con otros adsorbentes. - Pérdidas bajas de aceite neutro.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Se requieren mayores dosis de adsorbente, lo que genera más desechos. - No son efectivas para eliminar la mayor parte de las impurezas.
Reactivos:	Arcilla natural de bentonita.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Kaynak et al., 2004) (Simat et al., 2019) (Gupta, 2017) (Patterson, 2009).

4.2.4.3 Tratamiento con tierras de blanqueado activas.

Las tierras activadas suelen ser preferidas ya que han demostrado ser más efectivas para remover los compuestos colorantes y trazas de metales (García-Moreno et al., 2013). Las arcillas son tratadas con ácido (clorhídrico o sulfúrico) para reemplazar el aluminio de la bentonita y mejorar su capacidad adsorbente (Chakraborty, 2003).

A pesar de que las arcillas naturales son efectivas hasta cierto punto, para aceites complicados de menor calidad (como los aceites marinos) que puedan contener altos niveles de impurezas y pigmentos se recomienda utilizar tierras activadas (Gupta, 2017). Su uso ha probado ser eficaz en aceites de pescado por separado y en combinación con menores dosis de carbón activado (García-Moreno et al., 2013; Monte et al., 2015; Sathivel & Prinyawiwatkul, 2004).

Tabla 4.22 Fundamento y características del tratamiento con tierras activadas.

Alternativa:	Tratamiento con tierras de blanqueado activadas.
Fundamento:	Eliminación de pigmentos y algunas impurezas mediante adsorción a baja presión con tierras de bentonita activadas. Las tierras son filtradas obteniendo un aceite blanqueado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 90-110°C. - <i>Presión:</i> 0.05 bar (5 KPa). - <i>Constantes de adsorción de Freundlich:</i> $K = 0.961$, $n = 1.53$. - <i>Tiempos de residencia:</i> 30-45 minutos.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia de remoción de compuestos colorantes y de la mayoría de impurezas. - Requiere menos dosis de adsorbente lo que implica menor generación de desechos. - Pérdidas moderadas de aceite neutro.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - A pesar de requerirse menos dosis, el proceso de activación de las tierras genera mayor impacto ambiental. - Pueden promover la formación de AGL. - Costo mayor en comparación con las arcillas naturales.
Reactivos:	Arcilla activada de bentonita.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Kaynak et al., 2004) (García-Moreno et al., 2013) (Gupta, 2017) (Patterson, 2009)

4.2.4.4 Tratamiento con silicatos.

Los silicatos de magnesio son adsorbentes utilizados en menor medida como complemento de otros agentes de blanqueado. Sin embargo, estos silicatos presentan un amplia área superficial y proveen alcalinidad al aceite por lo que tienen la habilidad de reducir ácidos y compuestos polares (Suseno et al., 2015). Aunque no se han encontrado constantes de Freundlich para sistemas con aceites marinos, es posible utilizar valores de aceites vegetales poliinsaturados (Stout et al., 1949).

Los silicatos de magnesio han mostrado capturar efectivamente productos de oxidación lipídica. Su uso en el procesamiento de aceites vegetales o marinos genera una menor adsorción de antioxidantes naturales, lo que mejora la estabilidad del aceite (Yates et al., 1997). Suseno y colaboradores realizaron un estudio para encontrar las condiciones óptimas del proceso de blanqueado con este adsorbente, llegando a la conclusión de que era posible trabajar a menor temperatura (50°C) y tiempos cortos de retención (15 min), además de reducir el índice de peróxido en 21.68% y el porcentaje de ácidos grasos libres en 30.68% (Suseno et al., 2015).

Tabla 4.23 Fundamento y características del tratamiento con silicatos.

Alternativa:	Tratamiento con silicatos.
Fundamento:	Eliminación de pigmentos y algunas impurezas polares mediante adsorción a baja presión con silicatos de magnesio. Los silicatos son filtrados obteniendo un aceite blanqueado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 50°C - <i>Presión:</i> atmosférica o preferentemente bajo vacío. - <i>Constantes de adsorción de Freundlich:</i> $K = 0.36$, $n = 1.48$. - <i>Tiempos de residencia:</i> 15 minutos mínimo.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Reduce el índice de peróxido eliminando productos de oxidación lipídica, así como el % de AGL. - Requiere menor temperatura de proceso por lo que puede llevarse a cabo a presión atmosférica sin dañar al aceite.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia baja de adsorción de pigmentos. - Requiere mayor cantidad de adsorbente. - Mayor costo en comparación con las arcillas naturales y activadas.
Reactivos:	Silicato de magnesio.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Suseno et al., 2015) (Stout et al., 1949) (Gupta, 2017) (Gunstone et al., 2007)

4.2.5 Deodorización.

La deodorización es el último gran paso en la refinación de aceites comestibles. Se lleva a cabo para remover olores y sabores indeseables del aceite y asegurar su estabilidad durante su vida útil (Hamm et al., 2013). Tradicionalmente, consiste en una destilación a alto vacío durante la cual los ácidos grasos libres y compuestos volátiles odorantes (aldehídos, cetonas, peróxidos, hidrocarburos, alcoholes y otros compuestos orgánicos) son eliminados con el fin de obtener un aceite suave y libre de olores (De Greyt, 2012). Sin embargo, también pueden ser destilados compuestos de interés como los antioxidantes naturales (tocoferoles, carotenoides).

El proceso convencional se realiza a 220-260°C y 1-10 milibar; aplicado en aceites vegetales, no existe un efecto significativo en la composición de los ácidos grasos, y una cantidad suficiente de tocoferoles permanece en el producto final. Sin embargo, tratándose de aceites marinos, se utiliza un máximo de 180°C como temperatura de operación, debido a la inestabilidad de los ácidos grasos poliinsaturados a mayores temperaturas (Fournier et al., 2007; Song et al., 2018).

Esta limitante que presentan los aceites marinos ha llevado a los investigadores y procesadores a proponer una variedad de métodos y protocolos con condiciones suaves para remover compuestos odoríferos en el refinado, incluyendo extracción líquido-líquido (LLE), destilación molecular a alto vacío, tratamiento con polifenoles, adsorción con distintas arcillas o zeolitas (poco efectiva), y nanofiltración con membranas (Fang et al., 2018; Song et al., 2018; Vaisali et al., 2015).

Los siguientes parámetros deben tomarse a consideración:

- Cantidad inicial de compuestos volátiles (aldehídos principalmente).
- Cantidad final de compuestos volátiles (se plantea reducirlos un 80%).
- Pérdida de aceite neutro, así como de antioxidantes naturales (tocoferol).

4.2.5.1 Destilación (convencional) con arrastre de vapor.

Como ya se ha mencionado, la deodorización en la industria oleoquímica generalmente se lleva a cabo por una destilación convencional con arrastre de vapor. Basada en la presión de vapor y la volatilidad a alta temperatura de los compuestos indeseables (aldehídos, cetonas, AGL residuales), estos son destilados obteniendo como fase líquida un aceite suave, de sabor y olor agradable (Vaisali et al., 2015).

Para evitar altas temperaturas que puedan dañar los PUFAs y provocar la pérdida de tocoferoles, se realiza una disminución de la presión de operación (1-10 milibar) para reducir el punto de ebullición de la mezcla; además, se recurre a una inyección de vapor de agua, con la que se consigue reducir aún más la presión parcial de los constituyentes de la mezcla, logrando así, una menor temperatura de trabajo. Las condiciones de operación rondan los 220-260°C para aceites vegetales y <180°C para aceites marinos (Fournier et al., 2007; Gupta, 2017). Hay que considerar que a 180°C difícilmente serán removidos los AGL, razón por la cual este tipo de aceites requieren forzosamente una etapa previa de neutralización.

Los principios de operación para la deodorización por destilación con vapor suelen ser complejos pero se pueden expresar de manera sencilla con la siguiente expresión (Cowan, 1976; Gupta, 2017):

$$Ln\left(\frac{x_F}{x_0}\right) = \left(\frac{P \times L}{P_{vp} \times g}\right) \quad (4.8)$$

Donde x_0 es la fracción molar inicial del componente que necesita ser removido (volátiles), x_F es la fracción molar objetivo de dicho componente en el aceite deodorizado, P es la presión de operación en el deodorizador, P_{vp} es la presión de vapor del componente puro a remover, L son los moles de aceite en la alimentación y g son los moles de vapor de agua necesarios para la extracción. Reordenando la ecuación anterior para calcular la cantidad de vapor g , se obtiene:

$$g = \frac{P * L}{P_{vp} * Ln\left(\frac{x_F}{x_0}\right)} \quad (4.9)$$

El objetivo de la deodorización es maximizar la remoción de los compuestos volátiles, para lo cual, x_F debe ser lo menor posible. En otras palabras, se debe minimizar la relación x_F / x_0 .

Otra desventaja importante de esta técnica es la pérdida de compuestos valiosos presentes de forma natural en el aceite como tocoferoles, antioxidantes y vitaminas. Debido a su volatilidad, un porcentaje relativamente alto de estos puede perderse en el destilado, afectando la estabilidad oxidativa del aceite y reduciendo su vida útil. Maza y colaboradores realizaron un estudio sobre los efectos de la deodorización en la calidad del aceite (Maza et al., 1992) y desarrollaron una expresión que permite calcular un aproximado del porcentaje de retención de tocoferol $Toc(\%)$ en el producto durante la deodorización continua:

$$Toc(\%) = 821.255 - 12.84r - 1.569t + 0.028tr \quad (4.10)$$

La cual es dependiente únicamente de la temperatura de operación t en °F y del flujo de aceite deodorizado r en unidades de 1/1000 lb/h. Para facilitar el manejo de unidades en el presente trabajo, esta expresión puede modificarse para t en °C y r en kg/h:

$$Toc(\%) = 771.047 - 0.02633r - 2.8242t + 0.0001111tr \quad (4.11)$$

De esta forma es posible calcular la pérdida de tocoferoles en el proceso. En cuanto a las pérdidas de aceite neutro, la ventaja es que estas suelen ser relativamente bajas (0.1-0.2%) debido a los altos puntos de ebullición de los triacilglicéridos, siendo ocasionadas principalmente por efecto del arrastre mecánico del vapor (Ceriani & Meirelles, 2004).

Existen deodorizadores para procesado por lotes (batch), semicontinuos y continuos; cabe destacar que el enfoque debe ser en continuo por la naturaleza del proceso y por el hecho de que se va a trabajar siempre con el mismo tipo de aceite. Otros datos del proceso pueden obtenerse a partir de la literatura, al tratarse de una alternativa que ya ha sido aplicada al refinado de aceites marinos (Dinamarca et al., 1990; Nieto et al., 1993; Song et al., 2018).

Tabla 4.24 Fundamento y características de la destilación con arrastre de vapor.

Alternativa:	Destilación con arrastre de vapor (método convencional).
Fundamento:	Eliminación de compuestos volátiles y parte de los AGL residuales mediante destilación continua por arrastre con vapor de agua a muy baja presión. El destilado contiene estas impurezas, además de perder una fracción de los antioxidantes naturales, obteniendo en el refinado el aceite deodorizado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 180°C máximo en el deodorizador. - <i>Presión:</i> Vacío (3 milibar = 0.3 KPa). - <i>Cantidad de vapor:</i> Ec. 4.9 (Suele ser alrededor de 1% p/p respecto al aceite). - <i>Tiempos de residencia:</i> 30-40 min.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia bajo las condiciones adecuadas. - Bajas pérdidas de aceite neutro. - No utiliza solventes ni reactivos a diferencia de otros métodos. - Proceso ampliamente desarrollado en la industria.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere alta temperatura, lo que puede provocar el deterioro de los ácidos grasos poliinsaturados. - Requiere un control estricto de los parámetros. - Costos energéticos altos, así como de equipo y mantenimiento. - Pérdida de antioxidantes naturales (tocoferoles) en el destilado, lo que puede provocar el posterior deterioro del aceite, así como reducir su vida útil. Estos compuestos pueden recuperarse nuevamente del destilado.
Reactivos:	Vapor de agua.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Gupta, 2017) (Ceriani & Meirelles, 2004) (Song et al., 2018) (Nieto et al., 1993) (Dinamarca et al., 1990) (De Greyt, 2012).

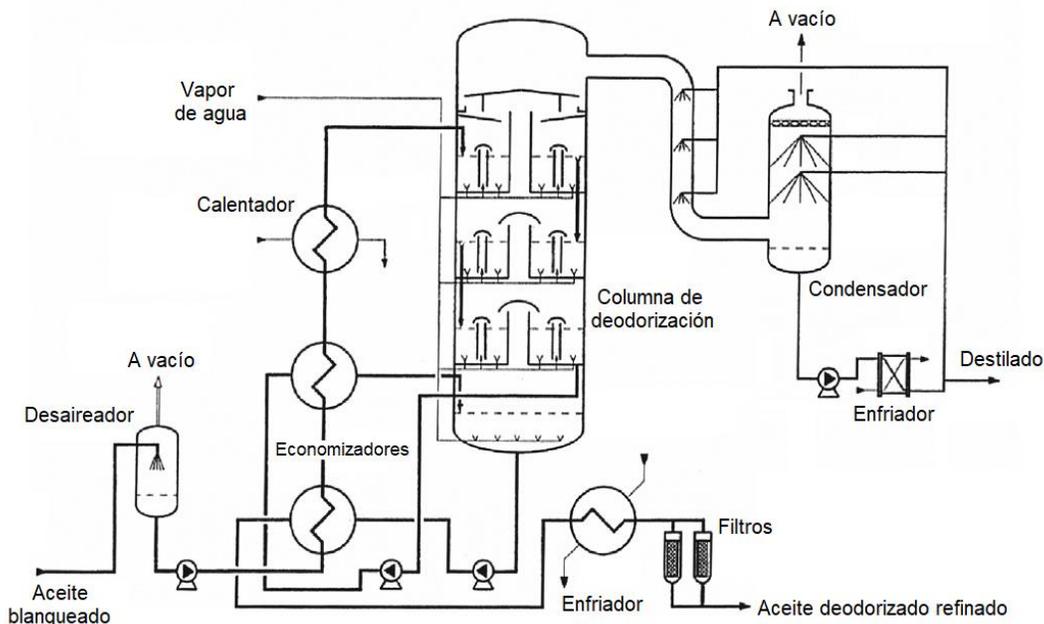


Figura 4.18 Diagrama de proceso para un deodorizador de destilación continua. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.5.2 Destilación molecular/short-path

La destilación molecular es un proceso caracterizado por el tiempo de residencia corto del producto en el evaporador (<10 s) y la muy baja presión de operación (0.01 mbar). El producto entrante fluye en una delgada película líquida en un cilindro vertical (evaporador de película descendente) o en una superficie giratoria (evaporador de película centrífuga). La corta distancia (10-50 mm) entre el condensador interno y el evaporador causa una caída de presión mínima que resulta en una muy baja presión de operación. La destilación molecular es especialmente adecuada para el tratamiento de productos sensibles al calor (De Greyt, 2012).

Este proceso ya ha sido desarrollado para remover contaminantes persistentes en aceite de pescado (Olli et al., 2013; Oterhals et al., 2010), utilizando un “fluido de trabajo” (a diferencia de la destilación convencional con vapor) compuesto por una mezcla de ésteres etílicos ligeros de ácidos grasos, residuos obtenidos de otro proceso de concentrado de Omega-3. El fluido de arrastre facilita la remoción de los contaminantes orgánicos volátiles, mejorando la eficiencia del proceso y permitiendo trabajar a menores temperaturas. La reducción de estos compuestos puede ser desde 82-92% (Olli et al., 2013) utilizando un 7% p/p de fluido de trabajo.

A pesar de sus ventajas, la destilación molecular ha tenido poca aplicación en la deodorización a nivel industrial debido a los altos costos de inversión y operativos que representa, así como a la preferencia por la destilación convencional.

Tabla 4.25 Fundamento y características de la destilación molecular/short-path.

Alternativa:	Destilación molecular/short-path.
Fundamento:	Eliminación de compuestos volátiles mediante destilación molecular o short-path, utilizando muy bajas presiones y un fluido de trabajo o arrastre para mejorar la eficiencia de remoción sin emplear altas temperaturas.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none">- <i>Temperatura:</i> 150°C.- <i>Presión:</i> Muy alto vacío (0.01 milibar o 0.001 KPa)- <i>Tiempos de residencia:</i> Cortos (10 s – 10 min).- <i>Flujo de fluido de arrastre:</i> 7% p/p respecto al flujo de aceite.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none">- Menor temperatura y presión a diferencia de la destilación convencional, lo que garantiza la protección del aceite ante la oxidación.- Alta eficiencia bajo las condiciones adecuadas.- Bajas pérdidas de aceite neutro.- Menor pérdida de tocoferoles.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none">- Costos altos de inversión y operación. Alto costo del fluido de arrastre.- Requiere un control estricto de los parámetros.- Poca aplicación a nivel industrial (para deodorización).- Generación de desechos.
Reactivos:	Fluido de trabajo (mezcla de ésteres etílicos).
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Song et al., 2018) (De Greyt, 2012) (Oterhals et al., 2010) (Olli et al., 2013)

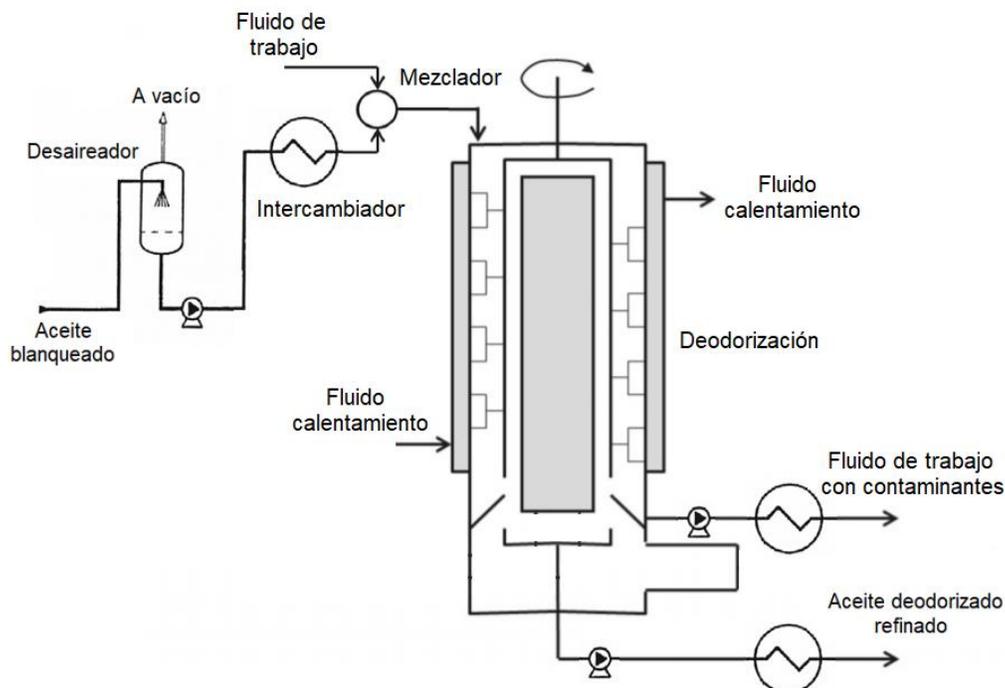


Figura 4.19 Diagrama de proceso para la destilación molecular continua. Adaptado de (Olli et al., 2013).

4.2.5.3 Extracción líquido-líquido (LLE)

La extracción líquido-líquido basada en etanol alcalino es una técnica adecuada para la separación de compuestos sensibles al calor y de bajo peso molecular. Además, el etanol alcalino tiene un efecto positivo en la eficiencia de hidrólisis enzimática de la celulosa, que es importante para las industrias modernas de biorrefinería (Yang et al., 2016).

Esta técnica utiliza un solvente preparado con hidróxido de potasio (0.5%) en una solución de etanol acuoso (45:55, v/v). El aceite a deodorizar se agrega a la solución en una proporción 1:5 v/v aceite/solvente y se calienta con agitación hasta 70°C durante tiempos cortos de retención (15 min). Posteriormente, la fase aceite se separa, se lava, y es posible recuperar el solvente mediante rectificación para su reuso (Song et al., 2018). Song y colaboradores aplicaron esta metodología para deodorizar aceites de atún y anchoas, obteniendo muy buenos rendimientos en comparación con otras técnicas como destilación con vapor, destilación molecular, adsorción y tratamiento con polifenoles, logrando reducir la cantidad de aldehídos (principales responsables del olor en aceites marinos) hasta un 96.68%.

Sin embargo, a pesar de ser prometedora, la extracción LLE se trata de una técnica de reciente aplicación por lo que aún no existen reportes de su rendimiento a nivel industrial.

Tabla 4.26 Fundamento y características de la extracción líquido-líquido.

Alternativa:	Extracción líquido-líquido con solvente (LLE).
Fundamento:	Eliminación de compuestos volátiles mediante extracción líquido-líquido con etanol alcalino. Se basa en el principio de que un soluto o analito puede distribuirse en una cierta proporción entre dos solventes inmiscibles (aceite y etanol alcalino). Los compuestos volátiles tienen una mayor solubilidad por la fase acuosa, por lo que son removidos del aceite.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 70°C durante la extracción y 90°C para recuperar el solvente. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de solvente:</i> 5:1 v/v respecto al aceite. - <i>Tiempos de retención:</i> 15 min.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza temperatura de operación mucho menor que las técnicas convencionales, lo que evita la oxidación y elimina la necesidad de trabajar a bajas presiones. - Alta eficiencia de deodorización. - No hay pérdida de tocoferoles.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso poco desarrollado. Falta de aplicación a nivel industrial. - Alto impacto ambiental: Uso de gran cantidad de solvente y generación de desechos. - Pueden existir mayores pérdidas de aceite neutro. - Alto costo energético para recuperar el solvente. - Uso de mayor cantidad de equipos.
Reactivos:	Etanol, agua e hidróxido de potasio.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Song et al., 2018) (Yang et al., 2016).

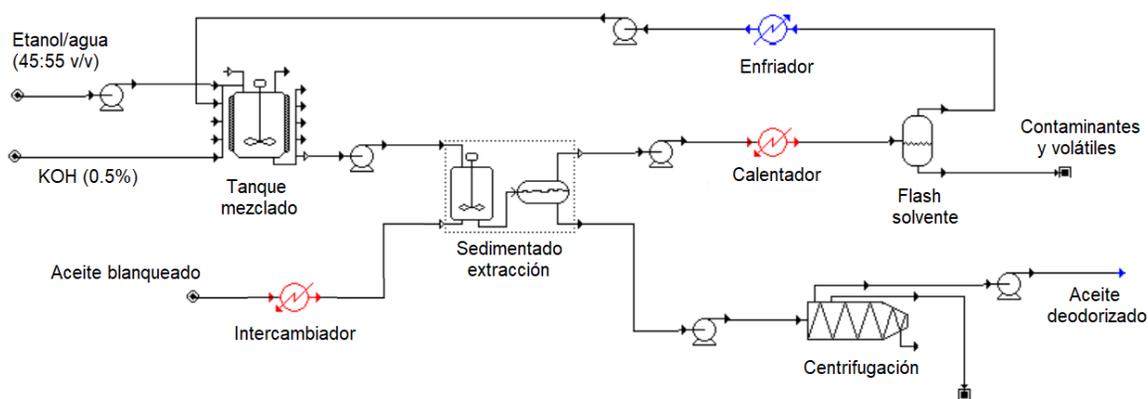


Figura 4.20 Diagrama de proceso para la deodorización por extracción líquido-líquido. Elaboración propia en SuperPro Designer®.

4.2.5.4 Tratamiento GTP

El polifenol de té verde (GTP) es un polímero natural que consiste en seis catequinas con importantes propiedades antioxidantes y quelantes en la eliminación de iones metálicos y materia orgánica. Su actividad antioxidante ya ha sido demostrada en aceites marinos (Wanasundara & Fereidoon, 1998).

Song y colaboradores (Song et al., 2018) examinaron su actividad como agente deodorizante en aceites de atún y anchoas, agregando 10% p/p de extracto de polifenol de té verde a las muestras a 70°C con agitación y vacío moderado (60 KPa) por 20 minutos. Los aceites deodorizados se filtraron y, aunque no se obtuvieron buenos rendimientos en comparación con otros métodos evaluados, se considera que es una alternativa prometedora al no requerir altas temperaturas ni solventes o reactivos contaminantes, además de la facilidad de escalamiento.

El tratamiento con GTP se trata de una técnica de reciente aplicación por lo que aún no existen reportes de su rendimiento a nivel industrial. La principal limitante sería la disponibilidad y el costo del GTP al requerir cantidades significativas de este.

Tabla 4.27 Fundamento y características del tratamiento GTP.

Alternativa:	Tratamiento con polifenoles de té verde (GTP).
Fundamento:	Eliminación de compuestos volátiles mediante extracción con polifenoles de té verde. El aceite es mezclado con el extracto en condiciones suaves de temperatura y presión y posteriormente filtrado para recuperar un aceite deodorizado.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 70°C. - <i>Presión:</i> Vacío moderado (60 KPa). - <i>Cantidad de extracto:</i> 10% p/p respecto al aceite. - <i>Tiempos de residencia:</i> 20 min. - <i>Agitación:</i> Moderada.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza temperatura de operación mucho menor que las técnicas convencionales, lo que evita la oxidación y elimina la necesidad de trabajar a bajas presiones. - Los polifenoles tienen bajo impacto ambiental. Menor generación de desechos. - No hay pérdida de tocoferoles.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso poco desarrollado. Falta de aplicación a nivel industrial. - Eficiencia moderada de deodorización. - Pueden existir mayores pérdidas de aceite neutro. - Cantidad requerida, costo y disponibilidad del extracto.
Reactivos:	Extracto de polifenol de té verde.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Song et al., 2018) (Wanasundara & Fereidoon, 1998)

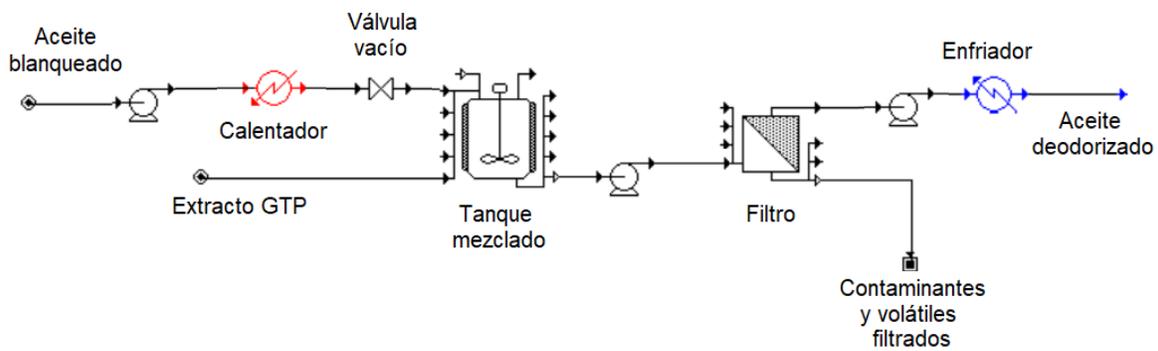


Figura 4.21 Diagrama de proceso para la deodorización con tratamiento GTP. Elaboración propia en SuperPro Designer®.

4.2.5.5 Nanofiltración con solvente.

Recientemente, la tecnología de separación por membranas, particularmente la nanofiltración con solvente orgánico, ha atraído la atención como una alternativa para la separación de moléculas con pesos moleculares similares. Esta técnica permite trabajar con condiciones de operación suaves minimizando los daños térmicos en productos termolábiles (Sereewatthanawut et al., 2011).

La complejidad en la composición de los aceites de pescado ha hecho que la aplicación de procesos con membranas en su refinado sea complicada (Vaisali et al., 2015). Sin embargo, se ha demostrado que su eficiencia es alta en comparación con los métodos convencionales. Fang y colaboradores estudiaron la deodorización de compuestos volátiles en aceites de atún y calamar utilizando una membrana de ultrafiltración con tamaño de poro de 360 Da, y comparando los resultados con la destilación convencional con arrastre de vapor (Fang et al., 2018). Mediante una evaluación sensorial, se encontró que el método propuesto lograba remover la mayor cantidad de olores, obteniendo un producto prácticamente inodoro.

Otras ventajas reportadas incluyen la reducción en un 55% del índice de acidez y un ligero incremento en el porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados, al ser filtrados los AGL y los triacilglicéridos saturados de cadena corta. Además, la pérdida de tocoferoles y compuestos benéficos es minimizada. El mayor inconveniente en esta metodología sería el precio de la membrana, así como la dificultad de escalamiento a nivel industrial.

Tabla 4.28 Fundamento y características de la nanofiltración con solvente.

Alternativa:	Nanofiltración con solvente.
Fundamento:	Eliminación de compuestos volátiles y contaminantes mediante nanofiltración con solvente. La mezcla de solvente es filtrada y las trazas del mismo son removidas del aceite mediante rectificación.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> Ambiente durante el filtrado (25°C) y 60°C para recuperar el solvente. - <i>Presión:</i> 20 bar (2000 KPa) durante filtrado, atmosférica para recuperar el solvente. - <i>Cantidad de solvente:</i> 1:3 v/v respecto al aceite. - <i>Tiempos de residencia:</i> 30 min. - <i>Tipo de membrana:</i> NF, LNG NS036 (Tamaño de poro 360 Da)
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza temperatura de operación mucho menor que las técnicas convencionales, lo que evita la oxidación. - Alta eficiencia a comparación de los métodos convencionales. - Pérdida baja de tocoferoles. - Permite reducir otros contaminantes como AGL.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de altas presiones. - Alto costo operativo y de inversión (membrana). - Ensuciamiento/deterioro de membranas. - Requiere uso de gran cantidad de solvente. - Mayores pérdidas de aceite neutro. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial.
Reactivos:	Hexano.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Fang et al., 2018) (Sereewatthanawut et al., 2011).

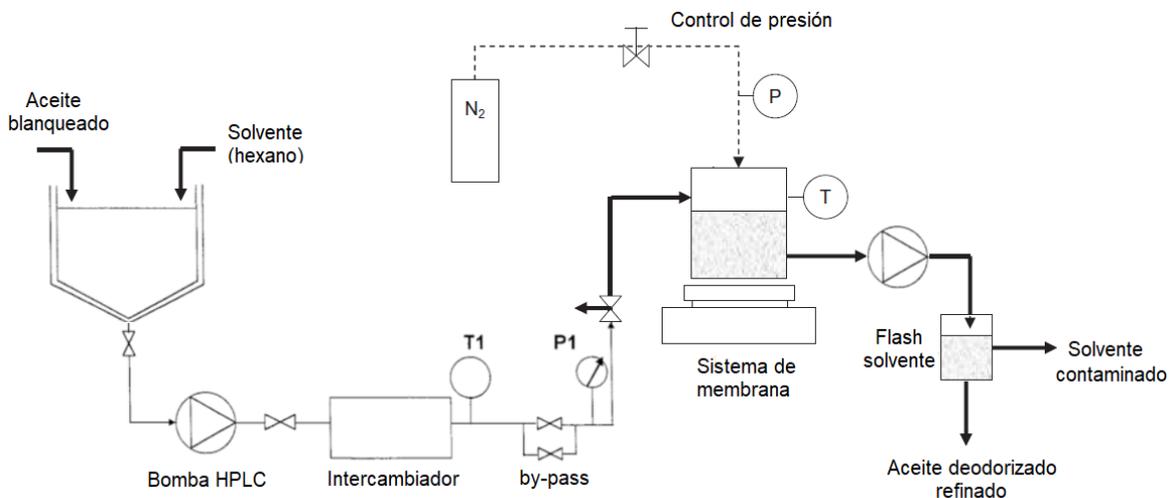


Figura 4.22 Diagrama de proceso para la deodorización con nanofiltración. Adaptado de (Sereewatthanawut et al., 2011).

4.2.6 Modificación de triacilglicéridos.

El consumo de ácidos grasos Omega-3 en una forma concentrada es considerado más benéfico que el aceite de pescado en general debido a que los concentrados contienen menos ácidos grasos saturados, además de permitir que la ingesta diaria de lípidos totales permanezca lo más baja posible (Shahidi & Wanasundara, 1998). Con la creciente conciencia del consumidor sobre los beneficios de los ω -3, existe una gran demanda hacia las industrias farmacéuticas por concentrados de ω -3 altamente puros. Por lo tanto, se requieren métodos confiables y económicamente factibles para enriquecer estos ácidos grasos poliinsaturados en aceites marinos.

Para ello, como ya se ha mencionado en la sección 2.2.3, es necesario realizar modificaciones substanciales al aceite en cuanto a sus propiedades y comportamiento físico-químico alterando o intercambiando la distribución de los ácidos grasos dentro del mismo, con el objetivo de facilitar la separación de los ácidos indeseados (saturados) y purificar la fracción de interés (PUFAs). Los ácidos grasos ω -3 se distribuyen casi al azar en los triacilglicéridos que constituyen el aceite, aunque, en realidad, están en mayor porcentaje en la posición *sn*-2 (Zhang et al., 2018). Debido a esto, solamente unas pocas técnicas (enzimáticas) pueden lograr el enriquecimiento de ω -3 tratando directamente con triacilglicéridos. En cambio, la mayoría de los métodos de concentrado (destilación molecular, complejo de urea, fraccionamiento con fluido supercrítico, etc.) requieren una etapa de modificación preliminar: los triacilglicéridos se transesterifican con etanol para obtener ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs). Los FAEEs, así como los triacilglicéridos originales, son aptos para consumo humano (Fiori et al., 2014).

Algunas consideraciones que se deben tomar en cuenta:

- La reacción de transesterificación, ya sea química o enzimática, debe realizarse utilizando etanol (etanólisis) para obtener ésteres etílicos de ácidos grasos, aprobados en aplicaciones alimentarias. El metanol, ampliamente usado en la producción de biodiesel y en las técnicas analíticas para obtener el perfil de ácidos grasos, no se considera apto para productos destinados al consumo humano (Armenta et al., 2007).
- Los ácidos grasos ω -3 en forma de triacilglicérido tienen una eficiencia de absorción en el organismo hasta un 70% mayor que cuando se consumen como ésteres etílicos. Por lo tanto, muchos productores de suplementos de ω -3 actualmente comercializan cápsulas de concentrados de aceites marinos en forma de triacilglicéridos en lugar de derivatizados como ésteres etílicos (Neubronner et al., 2011; Schuchardt & Hahn, 2013).

- La aplicación de las técnicas de separación que se discutirán en la siguiente sección, dependen de la forma en la que se encuentren los ácidos grasos (TAGs o FAEEs). Se deben considerar los impactos económicos, ambientales y sociales de cada conjunto de opciones de modificación-concentrado de ω -3 (costos de reactivos, equipos, condiciones de procesamiento, desechos generados, etc.), así como el rendimiento final de concentrado (esto tendrá impacto en el precio del producto obtenido).

4.2.6.1 Transesterificación química.

La transesterificación o alcoholisis de triacilglicéridos (TAGs) es una secuencia de tres reacciones consecutivas reversibles en presencia de un alcohol (etanol). El primer paso es la conversión de TAGs a diacilglicéridos (DAGs), seguido de la conversión de estos a monoacilglicéridos (MAGs), para eventualmente obtener tres FAEEs y glicerol como subproducto (Figura 3.22). Para trasladar el equilibrio de la reacción hacia los productos, la transesterificación se realiza frecuentemente con un exceso de alcohol y en presencia de un catalizador alcalino, ya sea NaOH o KOH (Fiori et al., 2017; Mendow & Querini, 2013; Nascimento et al., 2015). Los catalizadores ácidos generalmente son menos eficientes.

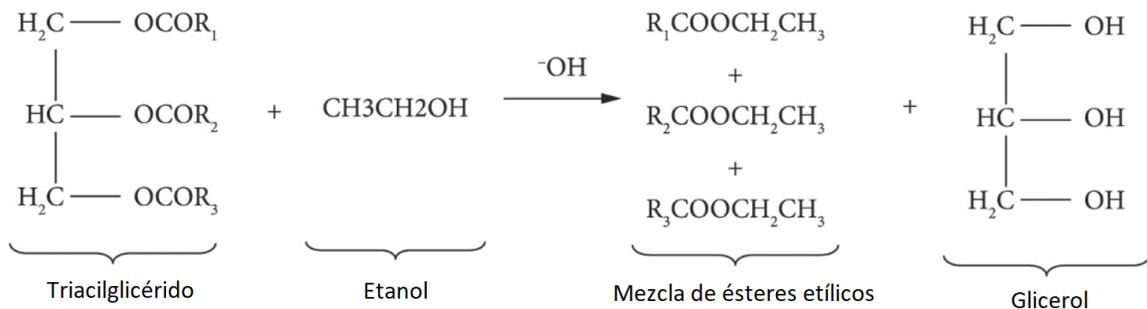


Figura 4.23 Reacción completa de transesterificación con etanol de un triacilglicérido. R_{1-3} son los distintos ácidos grasos que lo componen. Adaptado de (Nascimento et al., 2015).

La formación de ésteres etílicos puede llegar a ser más complicada en comparación con la transesterificación con metanol para la producción de biodiesel, el cual es un proceso bien establecido y más estudiado. La generación de una emulsión indeseable durante la purificación de los FAEEs es un problema (Mendow & Querini, 2013). Para obtener altos rendimientos, es necesario tener un ajuste preciso de las variables del proceso: temperatura, tiempo de residencia, tipo y concentración de catalizador, y contenido de etanol y humedad (Sánchez et al., 2015).

Fiori y colaboradores realizaron la caracterización experimental para la producción de FAEEs a partir de aceite de trucha utilizando NaOH como catalizador (Fiori et al., 2017), obteniendo los parámetros principales para optimizar el rendimiento de producción hasta 73% (radio molar etanol/aceite de 16:1, concentración de catalizador 1g NaOH/100mL aceite, tiempo de reacción de 30 minutos y 50°C). Estos resultados son similares a los reportados para aceites vegetales utilizando el mismo tipo de catalizador (Sánchez et al., 2015).

Cabe resaltar que esta ruta química de reacción implica la formación de desechos, principalmente ácidos grasos libres y jabones que requieren ser neutralizados y eliminados tanto de la corriente de interés (FAEEs) como de los subproductos como el glicerol y el etanol, el cual puede ser recuperado y recirculado (Fiori et al., 2017). Esto involucra una gran cantidad de equipo y requerimientos energéticos.

Tabla 4.29 Fundamento y características de la transesterificación química.

Alternativa:	Transesterificación química.
Fundamento:	Conversión de los triacilglicéridos del aceite a ésteres etílicos con la finalidad de facilitar el posterior concentrado de ácidos grasos poliinsaturados. La reacción se realiza mediante catálisis alcalina en exceso de etanol y se obtiene glicerol como subproducto.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 50°C durante la reacción, 42°C en la columna de destilación para recuperar el etanol y 286°C en la columna para purificar el glicerol. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa) durante la reacción y 10 KPa en la destilación. - <i>Cantidad de catalizador:</i> 1g NaOH/100mL aceite. - <i>Cantidad de etanol:</i> relación molar 16:1 etanol/aceite. - <i>Cantidad de ácido clorhídrico:</i> 35% v/v de solución 0.5 M de HCl. - <i>Cantidad de ácido fosfórico:</i> estequiométrica respecto a los AGL formados. - <i>Cantidad de agua:</i> 35% v/v para el lavado de los FAEEs. - <i>Tiempos de reacción:</i> 2 horas.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Se obtienen rendimientos aceptables de conversión. - Se obtiene glicerol como subproducto y residuos grasos que pueden ser utilizados como combustible. - Bajo costo del catalizador. - Temperaturas moderadas de operación que minimizan la oxidación (la purificación de glicerol a 286°C no involucra la corriente de aceite).
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Genera gran cantidad de desechos debido al catalizador utilizado. - Requiere gran cantidad de reactivo (etanol). - Proceso complicado: requiere mayor cantidad de etapas de separación y purificación. - Tiempos largos de reacción. - Pérdida moderada de aceite neutro.
Reactivos:	Etanol, hidróxido de sodio, agua, ácido clorhídrico, ácido fosfórico.
Tipo:	Químico.
Fuentes: (Fiori et al., 2017) (Mendow & Querini, 2013) (Nascimento et al., 2015) (Angulo et al., 2020) (Sánchez et al., 2015).	

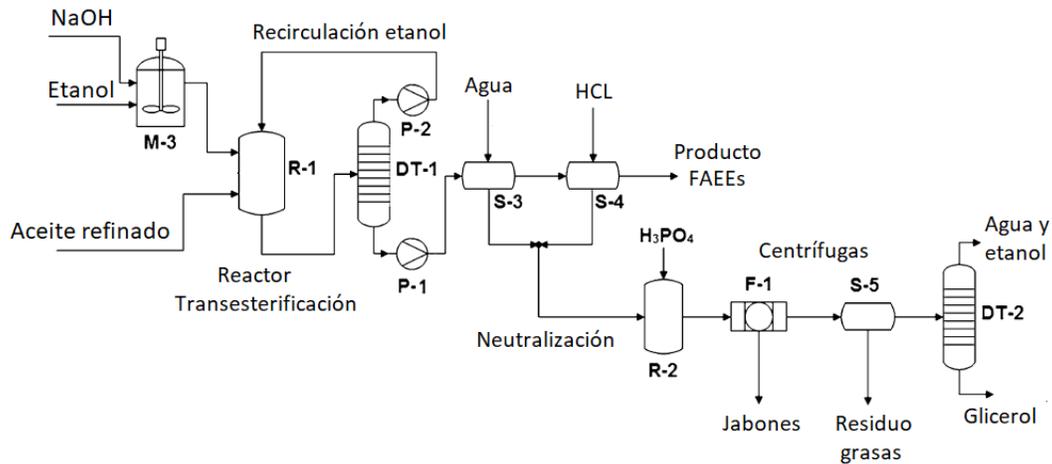


Figura 4.24 Diagrama de proceso para la transesterificación química. Adaptado de (Fiori et al., 2017).

4.2.6.2 Transesterificación química con ultrasonido.

Un interesante enfoque que ha tenido un auge reciente es la transesterificación asistida por ultrasonido. Esta tecnología genera un fenómeno de cavitación que produce condiciones extremas de turbulencia, presión y temperatura incrementando la transferencia de masa y proporcionando la energía de activación necesaria para la reacción (Ho et al., 2016).

Las grasas y los alcoholes no son totalmente miscibles, por lo que la reacción de transesterificación se lleva a cabo en la interface y puede ser un proceso muy lento. El ultrasonido es capaz de acelerarlo al formar pequeñas gotas en la mezcla de reacción etanol/aceite que incrementan el área superficial de contacto entre las fases (Stavarache et al., 2005). Mediante el uso de ultrasonido, los problemas de ineficiencia de mezclado pueden reducirse significativamente, reduciendo la cantidad de etanol en exceso requerida, así como de catalizador.

Los estudios de transesterificación asistida por ultrasonido se han realizado principalmente en aceites vegetales para la producción de biodiesel (Stavarache et al., 2007). Sin embargo, Armenta y colaboradores elaboraron un importante estudio sobre la producción de FAEEs de aceite de pescado asistida por ultrasonido (Armenta et al., 2007), obteniendo conversiones mucho mayores (~98%) en comparación con la ruta química tradicional, con 0.8% de NaOH, 60°C, 45 minutos de reacción y una relación molar 6:1 de etanol/aceite. La sonicación se ajusta a 25 kHz y 300 KPa usando una bomba y una válvula de contrapresión ajustable (Hielscher Ultrasound Technology, 2020).

Tabla 4.30 Fundamento y características de la transesterificación química con ultrasonido.

Alternativa:	Transesterificación química con ultrasonido.
Fundamento:	Conversión de los triacilglicéridos del aceite a ésteres etílicos con la finalidad de facilitar el posterior concentrado de ácidos grasos poliinsaturados. La reacción se realiza mediante catálisis alcalina asistida con ultrasonido en exceso de etanol, obteniendo glicerol como subproducto.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 60°C durante la reacción. - <i>Presión:</i> 300 KPa. - <i>Frecuencia ultrasonido:</i> 35 KHz. - <i>Cantidad de catalizador:</i> 0.8% p/p respecto al aceite. - <i>Cantidad de etanol:</i> relación molar 6:1 etanol/aceite. - <i>Cantidad de ácido clorhídrico:</i> 35% v/v de solución 0.5 M de HCl. - <i>Cantidad de ácido fosfórico:</i> estequiométrica respecto a los AGL formados. - <i>Cantidad de agua:</i> 35% v/v para el lavado de los FAEEs. - <i>Tiempos de reacción:</i> 45 min.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Intensificación de procesos: el ultrasonido ayuda a incrementar el área de contacto entre las fases reactivas, mejorando el mezclado. - Uso de menor cantidad de reactivo y catalizador. - Mejores rendimientos de conversión en comparación con la ruta química convencional. - Menor tamaño de equipo (reactores, tanques) y menor tiempo de reacción. - Menor generación de desechos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - No elimina la necesidad de catalizadores químicos. - Alto costo de inversión y operación. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial. - Poca aplicación en aceites marinos.
Reactivos:	Etanol, hidróxido de sodio, agua, ácido clorhídrico, ácido fosfórico.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Armenta et al., 2007) (Hielscher Ultrasound Technology, 2020) (Stavarache et al., 2007).

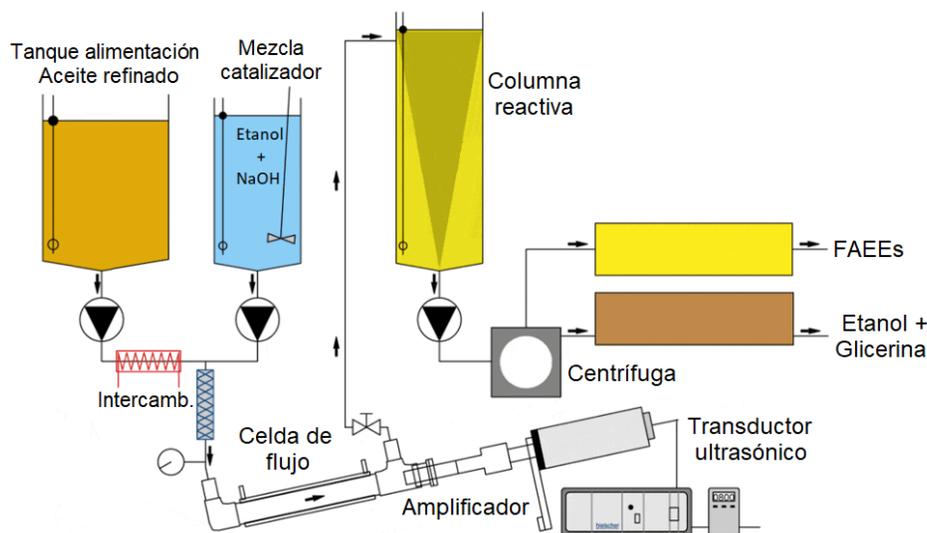


Figura 4.25 Diagrama de proceso para la transesterificación química asistida con ultrasonido a nivel industrial. Adaptado de (Hielscher Ultrasound Technology, 2020).

4.2.6.3 Transesterificación enzimática.

El uso de enzimas (lipasas) para la transformación de aceites marinos en derivados ricos en ω -3 es una alternativa atractiva a los métodos químicos convencionales, ya que las lipasas pueden operar bajo condiciones suaves, predilectas para evitar la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados (Xu, 2003). Además, su especificidad puede conducir a la formación selectiva de productos, ya que existen lipasas 1,3-específicas que actúan liberando los ácidos grasos (saturados) en estas posiciones de la molécula de triacilglicérido, sin atacar la posición *sn*-2 donde se encuentran los ω -3 (Dayton, 2014; Rubio-Rodríguez et al., 2010). Por otro lado, la inmovilización de las enzimas facilita su reutilización y puede mejorar su actividad biocatalítica compensando los costos asociados a su adquisición, el cual es un aspecto vital para lograr su aplicación a nivel industrial (Ortiz et al., 2019).

En cuanto a las reacciones de transesterificación o hidrólisis catalizadas mediante enzimas, existen numerosos reportes de aplicaciones en aceites marinos, tanto de metanólisis (Adeoti & Hawboldt, 2014; Vijayan, 2013) como etanólisis (Balle & Cowen, 2013; Rubio-Rodríguez et al., 2010; Wanasundara & Shahidi, 1998), siendo ésta última, como ya se ha mencionado, el enfoque requerido para este trabajo.

Una modificación enzimática ofrece la posibilidad de llevar a cabo la reacción a menores temperaturas (ahorro en costos energéticos), con una menor formación de subproductos (reducción de procesamiento *downstream*) y, por lo tanto, mayores rendimientos en general. No se utilizan químicos peligrosos lo que elimina su descarga al medio ambiente (Balle & Cowen, 2013).

El rendimiento de la transesterificación enzimática depende de diversos factores como el perfil lipídico del aceite, la enzima utilizada, el tipo de soporte para su inmovilización y, evidentemente, las condiciones del proceso. Entre las lipasas inmovilizadas disponibles comercialmente, Novozym 435 (*Candida antarctica* B) es de las más utilizadas y eficientes para este tipo de reacciones (Ortiz et al., 2019). Bucio y colaboradores estudiaron su desempeño cinético en varios medios de reacción (con y sin solvente) empleando aceite de atún y salmón (Bucio et al., 2015), y encontraron que no era necesario utilizar solvente ya que el etanol actúa como medio de reacción y reactivo. Yan y colaboradores evaluaron la transesterificación y concentrado de ω -3 en aceite de pescado de baja calidad utilizando Novozym NS81006 y 435 (Yan et al., 2018) logrando conversiones de ~85% de ésteres etílicos y aumentando la cantidad de poliinsaturados de 18 hasta 41%. El proceso se realizó a 45°C, 2% p/p de enzima y una relación molar 5:1 etanol/aceite añadido poco a poco con agitación suave para evitar dañar la lipasa. No es necesario añadir agua al sistema ya que la humedad puede afectar el rendimiento enzimático.

Actualmente, aunque los avances en ingeniería bioquímica han reducido el costo de las enzimas, el peso del factor económico permanece.

Tabla 4.31 Fundamento y características de la transesterificación enzimática.

Alternativa:	Transesterificación enzimática.
Fundamento:	Conversión de los triacilglicéridos del aceite a ésteres etílicos con la finalidad de facilitar el posterior concentrado de ácidos grasos poliinsaturados. La reacción se realiza mediante catálisis enzimática en exceso de etanol con condiciones suaves, obteniendo glicerol como subproducto. La enzima es filtrada para su reutilización y el etanol sin reaccionar puede recuperarse mediante destilación a vacío.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 45°C durante la reacción y 60°C para recuperar el etanol. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa) durante la reacción y 20 KPa en la destilación para recuperar el etanol. - <i>Cantidad de catalizador:</i> 2% p/p respecto al aceite. - <i>Cantidad de etanol:</i> relación molar 5:1 etanol/aceite. - <i>Tiempos de reacción:</i> 5 horas. - <i>Agitación:</i> suave a 160 rpm.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Altos rendimientos de conversión bajo las condiciones adecuadas. - Utiliza condiciones suaves de temperatura y presión que evitan la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados. - Menor uso de químicos y generación de desechos, por lo que se considera ambientalmente benigna. - Menor formación de subproductos. - Menor cantidad de equipo y requerimientos energéticos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de la enzima y baja disponibilidad de la misma. - Tiempos largos de reacción. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial.
Reactivos:	Lipasa Novozyme 435, etanol.
Tipo:	Enzimático.
Fuentes:	(Bucio et al., 2015) (Yan et al., 2018) (Xu, 2003) (Kim & Kim, 2016) (Ortiz et al., 2019) (Shimada et al., 2001) (Shimada et al., 2003) (Haraldsson & Kristinsson, 1998) (Moreno-Pérez et al., 2014) (Breivik, 2007) (Balle & Cowen, 2013).

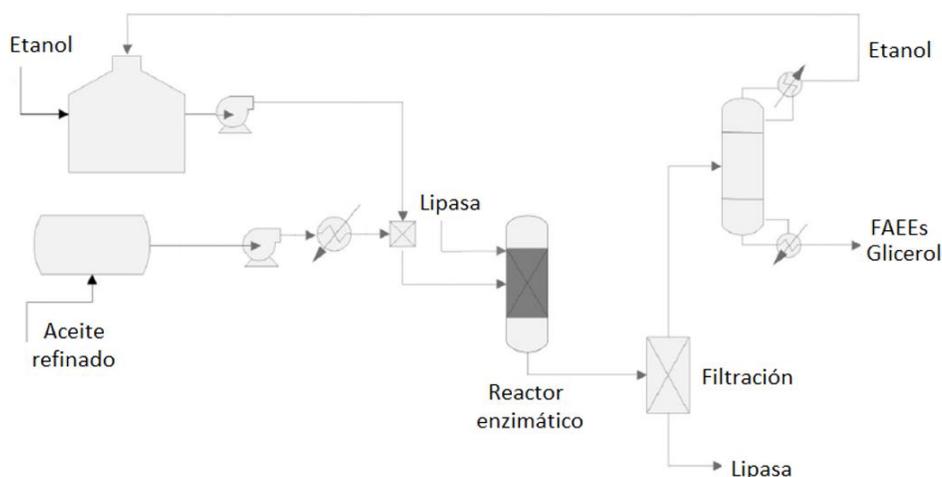


Figura 4.26 Diagrama de proceso de la transesterificación enzimática. Adaptado de (Lourinho & Brito, 2015).

4.2.6.4 Interesterificación enzimática.

La interesterificación se puede definir como una redistribución de los ácidos grasos presentes en los triacilglicéridos de un aceite o una mezcla de aceites sobre sus posiciones en la molécula de glicerol. Permite modificar las características de fusión de la mezcla sin cambiar la composición de ácidos grasos original (Dayton, 2014; Marangoni & Rousseau, 1995); tradicionalmente, esto se realiza de manera aleatoria en una sola fase líquida utilizando un catalizador químico.

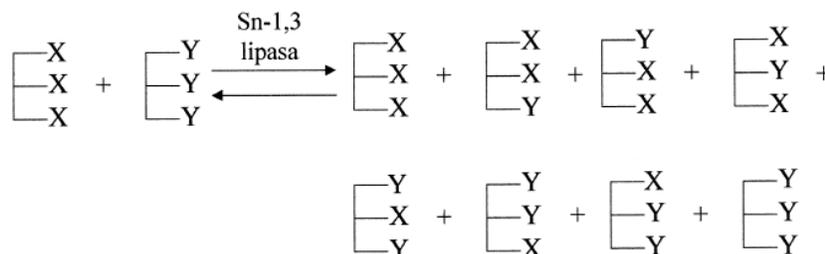


Figura 4.27 Esquema de reacción para el intercambio éster-éster entre TAGs asistido mediante lipasa Sn-1,3. X y Y representan distintos ácidos grasos. (Xu, 2003).

La interesterificación enzimática se distingue de la química al utilizar lipasas *sn-1,3* específicas, lo que implica que no se trata de una reacción aleatoria, sino que los ácidos grasos en la posición *sn2* se mantendrán mientras que el resto de las posiciones serán intercambiadas (Figura 4.27). Este aspecto es importante considerando que, como ya se mencionó anteriormente, los ω -3 suelen encontrarse en mayor proporción en posición *sn2*. La reacción es reversible y debe alcanzar el equilibrio de manera que se minimice la formación de subproductos (glicerol, AGL, agua), por lo que la mezcla final dependerá del perfil lipídico inicial (Xu, 2003).

Aunque esta estrategia ya se ha empleado ampliamente en la industria alimentaria (Rohm et al., 2018), su aplicación en el concentrado de ω -3 es relativamente reciente. Diversas enzimas han sido evaluadas con el objetivo de realizar interesterificación de aceites con alto contenido de PUFAs, siendo la enzima inmovilizada Lipozyme TL IM (*Thermomyces lanuginosus*) una opción con resultados prometedores (Fernandez-Lafuente, 2010; Yang et al., 2003).

Sousa y colaboradores estudiaron la producción de TAGs estructurados de aceite de pescado incorporando ácido caprílico mediante interesterificación catalizada con Lipozyme TLIM, con la finalidad de reducir la cantidad de ácidos grasos saturados de cadena larga (Sousa et al., 2014). En otra importante investigación, Lei y colaboradores lograron concentrar en forma de TAGs la cantidad de ω -3 en aceite de hígado de bacalao utilizando esta enzima seguida de una winterización con

solvente (tratamiento a baja temperatura) a -20°C (Lei et al., 2016). El contenido de ω -3 fue duplicado utilizando esta estrategia; la reacción se llevó a cabo a 40°C por 2.5 horas a 300 rpm y una adición de 5% p/p de Lipozyme TL IM.

De igual forma, el costo de la enzima y su disponibilidad son los factores que dificultarían su aplicación a nivel industrial, sin embargo, los beneficios que aportan los biocatalizadores en cuanto a la reducción de desechos y regio-selectividad los posicionan como una alternativa prometedora (Dayton, 2014).

Tabla 4.32 Fundamento y características de la interesterificación enzimática.

Alternativa:	Interesterificación enzimática.
Fundamento:	Redistribución o re-arreglo de la posición de los ácidos grasos en las moléculas de triacilglicéridos de un aceite, con la finalidad de mantener en esta forma los poliinsaturados y separar posteriormente los saturados. La enzima es filtrada para su reutilización.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 40°C. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de catalizador:</i> 5% p/p respecto al aceite. - <i>Tiempos de reacción:</i> 2.5 horas. - <i>Agitación:</i> Moderada a 300 rpm.
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Altos rendimientos de conversión bajo las condiciones adecuadas. - Utiliza condiciones suaves de temperatura y presión que evitan la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados. - Menor uso de químicos y generación de desechos, por lo que se considera ambientalmente benigna. - Especificidad de las lipasas. Menor formación de subproductos. - Permite mantener los ácidos grasos en forma de triacilglicérido, considerada con mejor biodisponibilidad en el organismo que los ésteres etílicos. - Menor cantidad de equipo y requerimientos energéticos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de la enzima y baja disponibilidad de la misma. - Tiempos largos de reacción. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial. - Poca aplicación en aceites marinos.
Reactivos:	Lipasa Lipozyme TL IM
Tipo:	Enzimático.
Fuentes:	(Dayton, 2014) (Holm & Cowan, 2008) (Lei et al., 2016) (Sousa et al., 2014) (Mu et al., 1998) (Xu, 2003) (Xu et al., 2002) (Yang et al., 2003) (Fernandez-Lafuente, 2010).

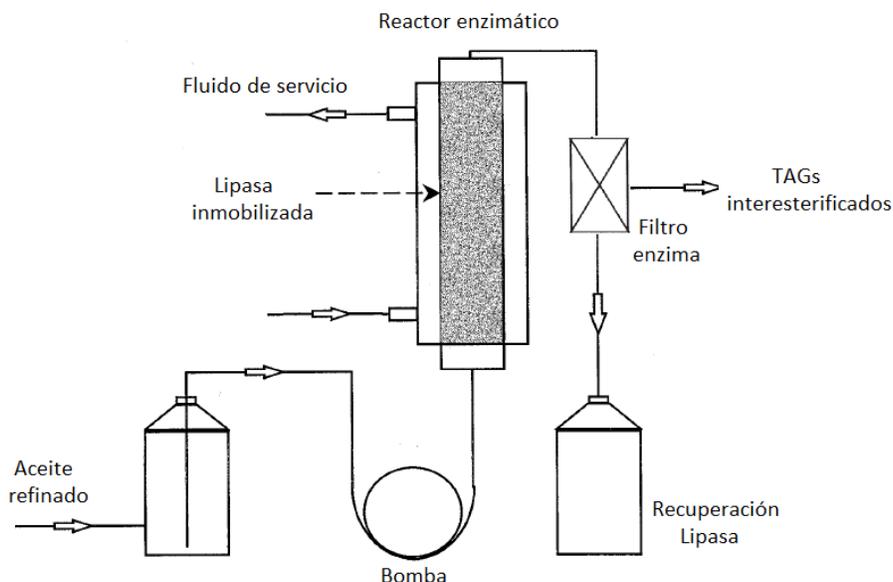


Figura 4.28 Diagrama de proceso de la interesterificación enzimática continua.
Adaptado de (Mu et al., 1998).

4.2.7 Concentrado de Omega-3.

Una vez realizada la modificación del aceite de su forma natural a una más conveniente para su fraccionamiento (FAEEs o TAGs reordenados), se debe considerar un método de concentrado de poliinsaturados ω -3 adecuado para la producción a gran escala. Una de las primeras revisiones de metodologías bajo este enfoque (Shahidi & Wanasundara, 1998) ya planteaba la importancia del desarrollo de técnicas enzimáticas así como la consideración de aspectos ambientales con el uso de tecnologías cromatográficas y/o fluidos supercríticos.

Sin embargo, el interés en los concentrados de ω -3 ha crecido y, desde el año 2000, se han propuesto varias técnicas o mejoras a las ya existentes (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018; Rubio-Rodríguez et al., 2010; Yves et al., 2016), siendo las más destacadas para su aplicación industrial las siguientes:

- i) Destilación molecular.
- ii) Formación de complejo de urea.
- iii) Extracción con fluido supercrítico (CO_2).
- iv) Técnicas cromatográficas (con fluido supercrítico, HPLC, argentométrica).
- v) Cristalización a baja temperatura o winterización.
- vi) Separación con membranas poliméricas.

Estas técnicas generalmente fraccionan los ácidos grasos en función de la longitud de la cadena o del número de dobles enlaces, aprovechando sus diferencias en tamaño molecular o propiedades como puntos de ebullición y fusión.

La cantidad de ácidos grasos ω -3 en el producto final está limitada por la metodología o conjunto de metodologías de concentrado empleadas; evidentemente, mientras mayor sea el objetivo de purificación, más complicada será esta tarea y puede no ser justificable económicamente. Se debe tomar en cuenta:

- La técnica previa de modificación del aceite y el estado en que se encuentren los ácidos grasos (FAEEs o TAGs reordenados).
- Cantidad de ácidos grasos poliinsaturados ω -3 en el producto final. Un mayor porcentaje de estos ayuda a elevar el precio del producto (objetivo: >40%).
- Subproductos generados (fracción de ácidos grasos saturados).
- Posibles pérdidas de aceite neutro.
- Cantidad de desechos generados, así como trazas de solventes o reactivos que puedan estar presentes en el producto final, afectando su calidad.

4.2.7.1 Destilación molecular.

La destilación molecular o short-path es un proceso donde los componentes volátiles pueden ser vaporizados rápidamente en tiempos cortos debido al alto vacío utilizado y la eficiente transferencia de masa lograda mediante el diseño del equipo. Aprovechando la capacidad de operar a condiciones suaves de temperatura, esta técnica actualmente es usada en varias etapas de procesamiento de aceites marinos, principalmente para remover contaminantes volátiles (ver sección 4.2.5.2) y concentrar ácidos grasos ω -3 (Lembke, 2013).

La destilación molecular separa las sustancias en una mezcla de acuerdo a sus puntos de ebullición; en otras palabras, aplicado en lípidos, separa de acuerdo con la longitud de la cadena de los ácidos grasos individuales. El proceso requiere convertir previamente los triacilglicéridos del aceite en ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs). La diferencia de volatilidades entre las cadenas de FAEEs más cortas (14-18 carbonos) y los ω -3 de mayor longitud (20-22) permite concentrar estos valiosos ésteres a niveles mayores a 50% (Breivik et al., 1997).

Esta técnica de concentrado ha sido la más utilizada hasta la actualidad, aunque su modelado a escala industrial escasea; los fenómenos de transferencia de calor y masa que tienen lugar en una operación de destilación molecular son más complejos que los de la destilación convencional (Rossi et al., 2012). Wang y

colaboradores obtuvieron un concentrado de ω -3 a partir de aceite de atún con alta acidez empleando un método enzimático en conjunto con destilación molecular, logando incrementar el porcentaje total de EPA y DHA de 33.11% hasta 82.23% (Wang et al., 2012). De manera similar, Solaesa y colaboradores obtuvieron un incremento de 63% a 91% de ω -3 en aceite de sardina (Solaesa et al., 2016). Cabe destacar que, de manera general, la cantidad máxima de concentrado que es posible obtener a nivel industrial únicamente con destilación molecular es de alrededor de 65-75% (Lembke, 2013).

Tabla 4.33 Fundamento y características de la destilación molecular para concentrado de ω -3.

Alternativa:	Destilación molecular/short-path.
Fundamento:	Separación de los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga mediante destilación utilizando muy bajas presiones, tiempos de residencia cortos y temperaturas moderadas. Aprovecha las diferencias en puntos de ebullición y peso molecular de los FAEEs, mejorando la transferencia de masa al formar una película delgada en la pared interna de la unidad de destilación en una corta distancia de difusión.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs)
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 160°C en la columna y 40°C en el condensador. - <i>Presión:</i> muy alto vacío (0.01 milibar o 0.001 KPa). - <i>Tiempos de residencia:</i> Cortos (10s a 10 min).
Subproducto	FAEEs saturados (biocombustible).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Buenos rendimientos de concentrado (65-75%). - Ambientalmente benigno. No utiliza solventes ni reactivos tóxicos, lo que reduce los efluentes del proceso y la cantidad de equipo necesario. - Proceso rápido, evita la formación de grasas nocivas <i>trans</i>. - Permite eliminar trazas de otros contaminantes. - Aplicación extendida ampliamente a nivel industrial.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Costos moderados de inversión y operación. - Requiere temperaturas relativamente altas, aunque la baja presión ayuda a evitar la oxidación del aceite. - Requiere un control estricto de parámetros de operación. - Su aplicación requiere forzosamente trabajar con ésteres etílicos.
Reactivos:	N/A
Tipo:	Físico.
Fuentes: (Rossi et al., 2012) (Lembke, 2013) (Solaesa et al., 2016) (Breivik et al., 1997) (Wang et al., 2012) (Oliveira & Miller, 2014).	

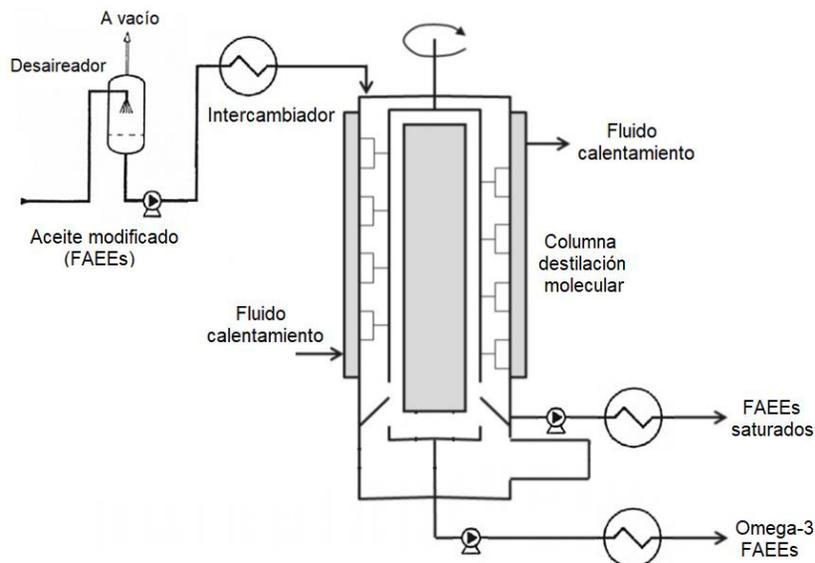


Figura 4.29 Diagrama de proceso de destilación molecular para ésteres etílicos. Adaptado de (Rossi et al., 2012).

4.2.7.2 Formación de complejo de urea.

La urea es una sustancia que, al cristalizar, forma una estructura tetragonal comprimida con canales de 5.67 Å de diámetro. Sin embargo, en la presencia de moléculas rectas de cadena larga (como ácidos grasos saturados), la urea cristaliza en una estructura hexagonal con canales de 8-12 Å de diámetro entre los cristales (Figura 4.30). Los canales formados en la presencia de estas cadenas alifáticas largas son capaces de formar complejos con dichos compuestos, mientras que la presencia de insaturaciones en la cadena de carbonos aumenta su volumen espacial (recordando que los dobles enlaces *cis* generan un doblamiento en la molécula) y reduce la probabilidad de que formen el complejo con la urea (Liu et al. 2006; Shahidi & Wanasundara, 1998).

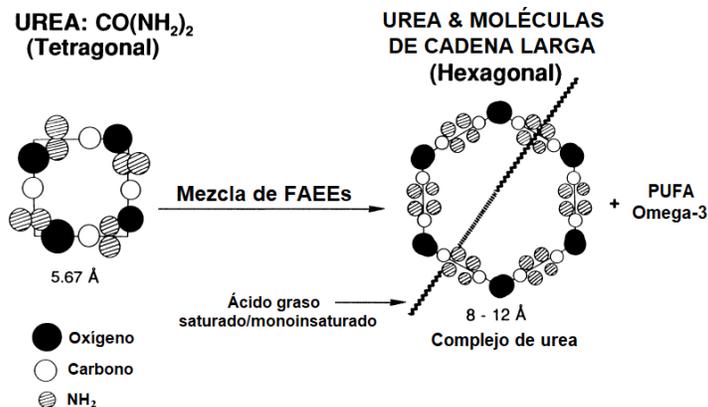


Figura 4.30 Formación de cristales de urea en la ausencia y presencia de ácidos grasos saturados de cadena larga. Adaptado de (Shahidi & Wanasundara, 1998).

La premisa de esta técnica es que los ácidos grasos saturados y monoinsaturados, en presencia de un solvente (generalmente etanol), formen el complejo de urea y cristalicen al enfriar; esto permite su subsecuente separación mediante un simple filtrado. Los poliinsaturados, mientras tanto, permanecen en la fracción líquida.

Para realizar el concentrado de ω -3 mediante formación de complejo de urea, es necesario que el aceite sea previamente modificado a ésteres etílicos o ácidos grasos en su forma libre; si bien gran parte de los estudios se han enfocado en estos últimos (Homayooni et al., 2014; Liu et al., 2006; Wanasundara & Shahidi, 1999), es recomendable realizar el concentrado en forma de FAEEs que son aptos para consumo en suplementos alimenticios, mientras que los ácidos grasos libres requerirían un proceso adicional (y costoso) de modificación una vez concentrados (Magallanes et al., 2019). En aceite de sábalo fue posible aumentar la cantidad de ω -3 FAEEs de 43.2 hasta 92.3% mediante transesterificación enzimática y formación de complejo de urea (Kim & Kim, 2016), mientras que en aceites de menor calidad es posible lograr incrementos hasta de 60% (Lembke, 2013; Zhang et al., 2012), dependiendo del perfil inicial de ácidos grasos.

El complejo de urea tiene la ventaja de que los cristales formados son extremadamente estables, así que las condiciones de filtrado no requieren temperaturas tan bajas como en el proceso de winterización. La desventaja es la gran cantidad de etanol requerido y el costo energético que implica su recuperación.

Tabla 4.34 Fundamento y características de la formación de complejo de urea.

Alternativa:	Formación de complejo de urea
Fundamento:	Separación de los ácidos grasos saturados y monoinsaturados mediante la formación de un complejo con urea utilizando etanol como solvente. El complejo es filtrado a baja temperatura y los ácidos grasos poliinsaturados permanecen en la fracción líquida.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs), o ácidos grasos libres.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura</i>: 65°C durante el mezclado con urea y etanol; 1°C durante la cristalización. - <i>Presión</i>: atmosférica (101.3 KPa). - <i>Tiempos de residencia</i>: 30 min durante el mezclado y 20 min de cristalización. - <i>Cantidad de etanol</i>: 8:1 p/p etanol/FAEEs. - <i>Cantidad de urea</i>: relación 1:1 p/p urea/FAEEs.
Subproducto	N/A
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Buenos rendimientos de concentrado (45-60%). - Alta selectividad para separar grasas saturadas. - Técnica simple, efectiva y rápida. Los cristales formados son estables y fáciles de filtrar. - Pérdidas relativamente bajas de aceite neutro. - No requiere altas ni muy bajas temperaturas y trabaja a presión atmosférica. - Los cristales de urea protegen al aceite de la autooxidación. - Aplicación extendida ampliamente a nivel industrial.

Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Costos moderados. Requiere separar el solvente utilizado. - Genera gran cantidad de desechos. El complejo de urea con grasas saturadas difícilmente puede recuperarse como subproducto y suele ser desechado. - Requiere gran cantidad de reactivo y solvente. - Su aplicación requiere forzosamente trabajar con ésteres etílicos.
Reactivos:	Etanol, Urea.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Lembke, 2013) (Zhang et al., 2012) (Kim & Kim, 2016) (Magallanes et al., 2019).

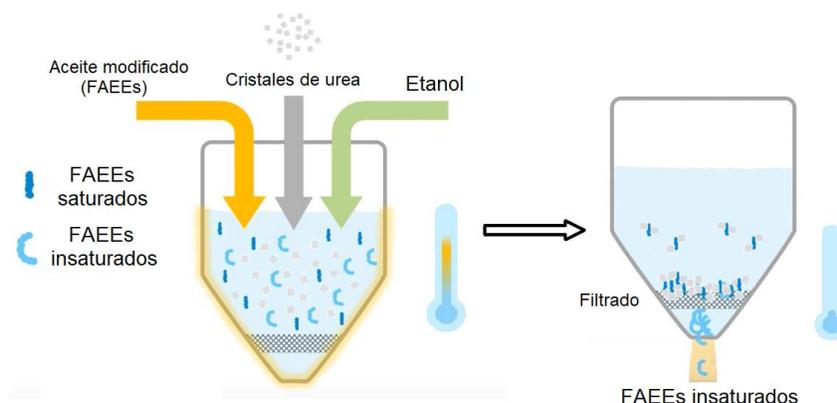


Figura 4.31 Diagrama de proceso para la separación de Omega-3 mediante formación de complejo de urea. Adaptado de (Kim & Kim, 2016; Magallanes et al., 2019).

4.2.7.3 Extracción con fluido (CO_2) supercrítico.

El CO_2 es un gas inocuo que en condiciones supercríticas (temperatura mayor a 31°C y presión superior a 7.38 MPa) se convierte en un excelente solvente para lípidos. Los componentes polares son insolubles en el CO_2 , por lo que la solubilidad de los ácidos grasos decrece al aumentar el peso molecular, propiedad que puede ser aprovechada para separar ácidos grasos selectivamente de acuerdo a la longitud de su cadena (Lembke, 2013). Una vez despresurizado, el CO_2 pierde sus propiedades disolventes y es retirado en forma gaseosa de los lípidos puros.

La extracción de ω -3 con dióxido de carbono supercrítico (SF-CO_2) ofrece algunas ventajas sobre la destilación molecular al mantener una menor temperatura de operación; además, el solvente puede ser fácilmente removido del producto final y recirculado. En este tipo de extracción, es también necesario convertir los triacilglicéridos en ésteres etílicos (Fiori et al., 2014). Sistemas para la extracción continua de ω -3 utilizando CO_2 supercrítico ya han sido demostrados (Maschietti & Pedacchia, 2014; Riha & Brunner, 2000).

En forma simple, la tecnología SF-CO_2 consiste en una larga columna vertical; el CO_2 supercrítico es bombeado desde el fondo mientras que la alimentación que consta de FAEEs se bombea de manera continua desde la parte superior de la

columna y cae en contra-corriente. La mezcla es separada en dos fracciones: soluble e insoluble en CO₂ (Lembke, 2013). Ajustando las condiciones del fluido supercrítico, es posible modificar su selectividad respecto a los componentes.

Fiori y colaboradores realizaron la simulación detallada en el software comercial Aspen Plus® para analizar las variables que afectan el rendimiento del proceso de extracción de ésteres etílicos ω-3 mediante SF-CO₂ (Fiori et al., 2014), tomando datos reportados experimentalmente (Riha & Brunner, 2000). Se utilizó el perfil lipídico del aceite de trucha, optimizando el proceso para obtener un concentrado con una calidad constante de 85% de ω-3, operando a 60°C y una presión de 14.5 MPa con una tasa de reflujo de 80%. Posteriormente, estos datos permitieron modelar el diseño de una planta de concentrados de ω-3 y calcular el impacto ambiental así como la rentabilidad económica (Fiori et al., 2017). A pesar de las ventajas que ofrece esta tecnología, la principal desventaja es el alto costo de inversión para el equipo de presurizado y la limitada selectividad del CO₂.

Tabla 4.35 Fundamento y características de la extracción con CO₂ supercrítico.

Alternativa:	Extracción con fluido supercrítico (CO₂).
Fundamento:	Separación de los ésteres etílicos de ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga mediante extracción con CO ₂ supercrítico. Este fluido funciona como solvente arrastrando los FAEEs de menor peso y tamaño, dejando atrás una fracción rica en ω-3. Las trazas de CO ₂ son separadas en forma gaseosa con facilidad al regresar a las condiciones normales de temperatura y presión.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs).
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 60°C en la columna de extracción y 25°C en los separadores de solvente. - <i>Presión:</i> 14.5 MPa o 14500 KPa en la columna de extracción. - <i>Cantidad de solvente:</i> relación másica 100:1 CO₂/aceite. - <i>Tasa de reflujo:</i> 80% - <i>Etapas de equilibrio:</i> 15.
Subproducto	FAEEs saturados (biocombustible).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Muy buenos rendimientos de concentrado (~85%) - Ambientalmente benigno. No utiliza solventes ni reactivos tóxicos, lo que reduce los efluentes del proceso y evita residuos de estos en el producto final. - Utiliza temperaturas moderadas, además de proteger a los ácidos grasos poliinsaturados de la oxidación mediante la capa de CO₂. - El solvente (CO₂ supercrítico) es fácilmente recuperado y recirculado. - Su aplicación a escala industrial ya ha sido demostrada exitosamente.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Altos costos de inversión y operación (energéticos). - Requiere gran cantidad de solvente (CO₂ supercrítico). - Requiere un control estricto del proceso. Trabajar a altas presiones implica un riesgo adicional. - Su aplicación requiere forzosamente trabajar con ésteres etílicos.
Reactivos:	CO ₂ supercrítico.
Tipo:	Físico.
Fuentes: (Fiori et al., 2014) (Fiori et al., 2017) (Gironi & Maschietti, 2006) (Maschietti & Pedacchia, 2014) (Lembke, 2013).	

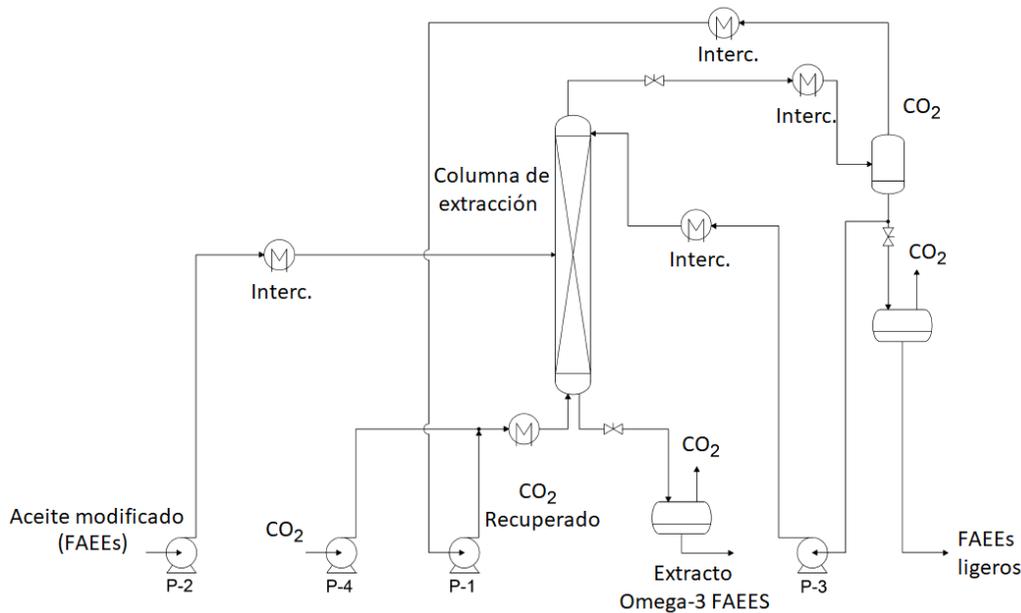


Figura 4.32 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante extracción con CO₂ supercrítico. Adaptado de (Fiori et al., 2014; Gironi & Maschietti, 2006).

4.2.7.4 Cromatografía con fluido (CO₂) supercrítico.

La cromatografía con fluido supercrítico (SFC) se considera un híbrido de las cromatografías de gas y de líquido, con la principal diferencia de utilizar CO₂ supercrítico en lugar de usar algún solvente tóxico como fase móvil. Este fluido puede ser utilizado en columnas capilares o empacadas rellenas con una fase estacionaria adecuada, combinando la selectividad de ambos, el fluido supercrítico y la fase estacionaria. Debido a esto, diversos métodos basados en SFC-CO₂ para obtener concentrados de ω -3 de alta pureza han sido desarrollados no solo en laboratorio sino también a gran escala (Rubio-Rodríguez et al., 2010).

Pettinello y colaboradores estudiaron el concentrado a escala piloto y semi-industrial de una mezcla de ésteres etílicos de aceite de pescado con alto contenido en ácido eicosapentaenoico (EPA), utilizando CO₂ como fase móvil y gel de sílice como fase estacionaria (Pettinello et al., 2000). Se obtuvo una pureza de 90% con una columna de 100 mm x 520 mm procesando 300 g de aceite por ciclo con un flujo de 25 kg/h de CO₂. En otro interesante estudio, Alkio y colaboradores trabajaron con aceite de atún optimizando las condiciones de extracción mediante CO₂ a 65°C, 145 bar y octadecilsilano como fase estacionaria (Alkio et al., 2000), logrando producir un flujo de concentrado de 0.85 g/(kg fase estacionaria x hora) con una pureza de 90-95% de DHA.

Al igual que en la mayoría de las técnicas, el desarrollo de SFC-CO₂ ha sido implementado principalmente para ésteres etílicos. A pesar de su alto costo de inversión inicial, existen compañías como KD-Pharma® o Solutex® que producen concentrados de ω -3 con rendimientos de 90% mediante este proceso (Rubio-Rodríguez et al., 2010).

Tabla 4.36 Fundamento y características de la cromatografía con CO₂ supercrítico.

Alternativa:	Cromatografía de fluido supercrítico.
Fundamento:	Separación de los ésteres etílicos de ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga mediante extracción con CO ₂ supercrítico en columna cromatográfica empacada. Este fluido funciona como solvente arrastrando los FAEEs de menor peso y tamaño, dejando atrás una fracción rica en ω -3. La fase estacionaria consta de gel de sílice o C18-octadecilsilano.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs)
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura</i>: 65°C en la columna cromatográfica. - <i>Presión</i>: 145 bar (14500 KPa) en la columna cromatográfica. - <i>Cantidad de solvente</i>: 15-25 kg CO₂/kg aceite. - <i>Velocidad lineal del fluido</i>: 2.0 mm/s. - <i>Fase estacionaria</i>: 0.85 g/kg aceite/octadecilsilano o 160 kg/año. - <i>Tamaño de columna</i>: 100 mm x 520 mm.
Subproducto	FAEEs saturados (biocombustible).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica altamente selectiva, es posible obtener mayores rendimientos de concentrado (85-95% ω-3) a comparación de la SF-CO₂ convencional. - Ambientalmente benigno. No utiliza solventes ni reactivos tóxicos, lo que reduce los efluentes del proceso y evita residuos de estos en el producto final. - Utiliza temperaturas moderadas, además de proteger a los ácidos grasos poliinsaturados de la oxidación mediante la capa de CO₂. - El solvente (CO₂ supercrítico) es fácilmente recuperado y recirculado. - Su aplicación a escala industrial ya ha sido demostrada exitosamente.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Altos costos de inversión y operación (energéticos). Costo extra debido al empaque de la columna, el cual requiere ser reemplazado periódicamente (una vez al año cuando menos). - Requiere gran flujo de solvente (CO₂ supercrítico) aunque en menor cantidad que en la extracción convencional con SF-CO₂. - Requiere un control estricto del proceso. Trabajar a altas presiones implica un riesgo adicional. - Su aplicación requiere forzosamente trabajar con ésteres etílicos.
Reactivos:	CO ₂ supercrítico y fase estacionaria de C18-octadecilsilano.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Dołowy & Pyka, 2015) (Pettinello et al., 2000) (Bernal et al., 2013) (Alkio et al., 2000) (Lembke, 2013).

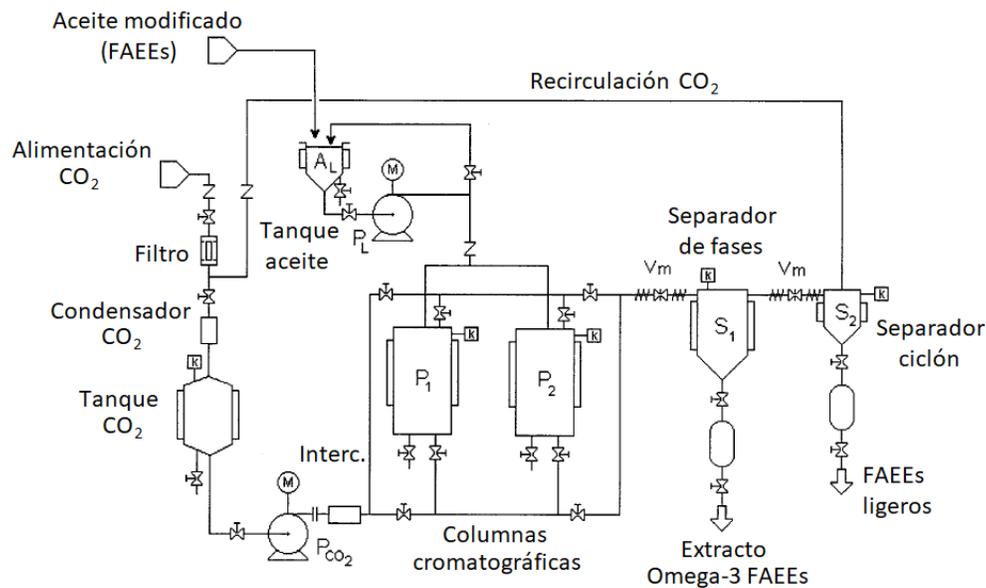


Figura 4.33 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante cromatografía con CO₂ supercrítico. Adaptado de (Pettinello et al., 2000).

4.2.7.5 Cromatografía argentométrica / HPLC

Junto a SCF-CO₂, la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) es probablemente la técnica con la más alta selectividad para separar ácidos grasos de acuerdo a la longitud de su cadena alifática, así con al grado de insaturación (Lembke, 2013). Una variante de esta técnica es la cromatografía argentométrica o de iones de plata (Ag-HPLC), empleada para purificar ω-3 con considerables niveles de pureza. La separación de los ácidos grasos mediante Ag-HPLC se logra de acuerdo al número y geometría de los dobles enlaces, basada en la formación reversible de un complejo débil de transferencia de carga entre un ion plata y un doble enlace (Dołowy & Pyka, 2015).

La retención de los ácidos grasos en HPLC depende de la polaridad de la fase estacionaria, la fase móvil, y la estructura química de los ácidos examinados; el tiempo de retención suele ser proporcional a la longitud de cadena y el número de dobles enlaces (Dołowy & Pyka, 2015). Se han diseñado diferentes configuraciones en la fase estacionaria con el fin de mejorar la estabilidad del ion Ag⁺ y reducir su movilidad, como el uso de nitrato de plata (AgNO₃) y plata unida covalentemente a 3-mercaptopropilo (Dillon et al., 2013; Fagan & Wijesundera, 2013).

Utilizando esta técnica, Fagan y Wijesundera evaluaron distintas configuraciones de columnas poliméricas de intercambio catiónico, obteniendo concentrados con purzas mayores a 88-90% de ésteres de ácidos grasos ω-3 a partir de aceite de atún (Fagan & Wijesundera, 2013). En otros estudios, se ha evaluado el

comportamiento del mecanismo de separación de FAEEs bajo diversas condiciones en cuanto a la composición de fase móvil, caudal de alimentación y tipo de soporte para la fase estacionaria (Dillon et al., 2013; Yves et al., 2016).

A pesar de su alta selectividad, se debe tomar en cuenta que, al ser una técnica de dilución es necesario utilizar grandes cantidades de solvente (fase móvil) que debe ser posteriormente removido, lo que se traduce en costos adicionales además de causar estrés oxidativo a los ácidos grasos poliinsaturados. El riesgo de que el producto final contenga trazas de solventes orgánicos indeseables, además de iones Ag^+ , es otra desventaja significativa (Lembke, 2013).

Tabla 4.37 Fundamento y características de la cromatografía argentométrica/HPLC.

Alternativa:	Cromatografía argentométrica/HPLC.
Fundamento:	Separación de los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga mediante HPLC argentométrica; la formación reversible de un complejo débil de transferencia de carga entre los iones plata y los dobles enlaces retarda el tiempo de retención de los ácidos grasos poliinsaturados permitiendo su separación. Los iones de plata se encuentran impregnados en un empaque de resina de gel de sílice y se utiliza una mezcla de acetona/acetonitrilo como fase móvil en la columna cromatográfica.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs).
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 50°C durante la extracción, 35°C bajo vacío para recuperar el solvente. - <i>Presión:</i> 450 psi (3102.6 KPa). - <i>Composición y flujo de fase móvil:</i> 7.5 mL/min de 80:20 acetona/acetonitrilo. - <i>Fase estacionaria:</i> columna de 180 mL (65 g) de resina de ion de plata. Debe ser reemplazada al menos cada mes. - <i>Flujo alimentación:</i> 100 mg/min. - <i>Tiempo de residencia:</i> 120 min.
Subproducto	FAEEs saturados (biocombustible).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Técnica altamente selectiva, es posible obtener mayores rendimientos de concentrado (90-95% ω-3). La separación ocurre en función tanto de la longitud de cadena como del grado de insaturación. - Utiliza temperaturas moderadas de extracción, lo que protege al aceite de la oxidación. - Método relativamente simple y robusto.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Altos costos de inversión y operación. - Existe la posibilidad de contaminar el producto final al introducir iones Ag^+ al sistema, además de los solventes. - Requiere el uso de gran cantidad de reactivos y solventes, así como reemplazar el empaque periódicamente. - Inestabilidad de los iones Ag^+ en la fase estacionaria. - Dificultad de implementación y escalamiento a nivel industrial. - Su aplicación requiere forzosamente trabajar con ésteres etílicos.
Reactivos:	Fase estacionaria de gel de sílice, nitrato de plata, acetonitrilo, acetona.
Tipo:	Físico/Químico.
Fuentes:	(Dolowy & Pyka, 2015) (Lembke, 2013) (Yves et al., 2016) (Fagan & Wijesundera, 2013) (Chakraborty & Raj, 2007) (Dillon et al., 2013) (Belarbi et al., 2000).

Tabla 4.38 Fundamento y características de la separación de Omega-3 con membranas.

Alternativa:	Separación con membranas.
Fundamento:	Separación de los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga mediante filtración con membranas poliméricas. Los ácidos grasos de cadenas cortas y medianas son removidos debido a su diferencia en tamaño de partícula, mientras que los poliinsaturados permanecen en el concentrado, el cual es recuperado posteriormente.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs) o triacilglicéridos (TAGs).
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 30°C. - <i>Presión:</i> 4 bar (400 KPa). - <i>Tiempo de permeado:</i> 120 min. - <i>Agitación:</i> Vigorosa (100 rpm). - <i>Flujo de alimentación:</i> 6.3 L/m²h. - <i>Tipo de membrana:</i> PVDF/15% p/p sílice (peso molecular 275,000 Da).
Subproducto	TAGs saturados (aplicación como emulsionante).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Ambientalmente benigno: no requiere el uso de solventes ni reactivos tóxicos. - Consumos energéticos relativamente bajos. - Evita la generación de desechos. - Permite trabajar a baja temperatura lo que protege al aceite de la oxidación. - Elimina otras impurezas como AGL y pigmentos. - Es posible trabajar con triacilglicéridos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Bajos rendimientos de concentrado (35-50%). - Alto costo de la membrana y baja disponibilidad de la misma, requiere un proceso adicional para incorporar las partículas de sílice. - Ensuciamiento/deterioro de membranas. - Bajo flujo de permeado. - Pérdidas de aceite neutro. - Requiere trabajar a altas presiones. - Dificultad de escalamiento a nivel industrial.
Reactivos:	Membrana de PVDF con nano-partículas de sílice.
Tipo:	Físico.
Fuentes:	(Ghasemian et al., 2015) (Ghasemian et al., 2017) (Linder et al., 2002) (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018).

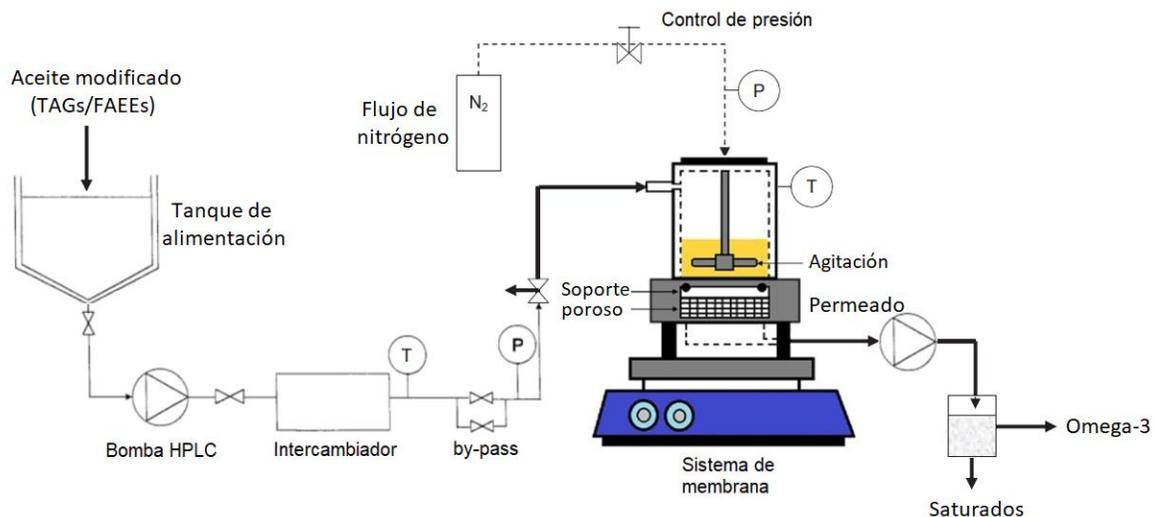


Figura 4.35 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante filtración con membrana PVDF/sílice. Adaptado de (Ghasemian et al., 2015).

4.2.7.7 Winterización / Cristalización a baja temperatura.

La winterización o fraccionamiento a baja temperatura es un proceso que involucra una cristalización parcial del aceite mediante un enfriamiento controlado seguido del filtrado de los sólidos formados. Su objetivo es separar los ácidos grasos aprovechando las diferencias en los puntos de fusión, que dependen principalmente de la longitud de la cadena y el grado de insaturación de los mismos (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018). De esta forma, mientras los ácidos saturados y monoinsaturados cristalizan al tener mayor punto de fusión, los poliinsaturados permanecen en estado líquido (Kreulen, 1976). También es utilizado para remover ceras y otras impurezas sólidas que causen enturbiamiento en el aceite.

Esta técnica es de las más antiguas y ha tenido una amplia relevancia industrial al poder aplicarse tanto en triacilglicéridos como en sus respectivos ésteres etílicos/metílicos (Lembke, 2013). Generalmente, se requiere el uso de solventes orgánicos (hexano, etanol, acetona) para mejorar la velocidad de transferencia de masa en la cristalización, aunque esto implica que sea necesaria una separación y recirculación posterior del solvente para evitar que se encuentre presente en el producto final en cantidades significativas.

En aceites con altos contenidos de ácidos grasos insaturados, el empleo de la cristalización o winterización es bastante común para remover la fracción saturada, también conocida como fracción esteárica. La fracción de insaturados, o fracción oleica, es obtenida al filtrar los cristales formados a bajas temperaturas y el solvente es destilado y recuperado de ambas fracciones. (Gupta, 2017; O'Brien, 2008).

Estudios recientes se han enfocado en obtener los parámetros adecuados con la finalidad de optimizar el proceso de cristalización y concentrado de PUFAs a partir de aceites marinos. Cunha y colaboradores obtuvieron un aceite con un contenido de PUFAs de 64.3%, reduciendo las grasas saturadas un 13.3% en relación con el aceite de pescado crudo (Cunha et al., 2009). El enfriamiento se realizó en tres etapas sucesivas desde 30°C hasta 5°C utilizando hexano. En otro importante estudio realizado por Lei y colaboradores (Lei et al., 2016), se realizó el concentrado de ω -3 de aceite de bacalao mediante varias etapas consecutivas de interesterificación enzimática y winterización. Esta estrategia permitió duplicar el contenido original de PUFAs utilizando una relación de 0.1 g/ml aceite/solvente (acetona), o 7.84:1 p/p solvente/aceite con temperatura de -20°C. Una desventaja del escalamiento de este proceso a nivel industrial sería el tamaño de los equipos debido a los amplios tiempos de residencia necesarios; sin embargo, el uso de bajas temperaturas protege al aceite de la oxidación y en general, combinado con biocatálisis, se considera una alternativa ambientalmente benigna.

Tabla 4.39 Fundamento y características de la winterización / cristalización.

Alternativa:	Winterización / Cristalización a baja temperatura.
Fundamento:	Separación de los PUFAs mediante cristalización de las grasas saturadas a baja temperatura. El uso de solvente ayuda a mejorar la transferencia de masa basada en la menor solubilidad de los triacilglicéridos saturados en el mismo, los cuales permanecen en la fracción sólida. La mezcla aceite/solvente es enfriada, los cristales son filtrados y el solvente es destilado y recuperado.
Estado requerido del aceite:	Ésteres etílicos (FAEEs) o triacilglicéridos (TAGs).
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> -20°C durante la cristalización, 55-60°C para recuperar el solvente. - <i>Presión:</i> Atmosférica (101.3 KPa) durante la cristalización y bajo vacío para recuperar el solvente. - <i>Cantidad de solvente:</i> 0.1 g/ml aceite/acetona, o 7.84:1 p/p acetona/aceite. - <i>Tiempos de residencia:</i> 12 horas. - <i>Agitación:</i> Muy suave para evitar romper los cristales formados.
Subproducto	TAGs saturados (aplicación como emulsionante).
Ventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Buenos rendimientos de concentrado (45-60%). - Ambientalmente benigno. Genera pocos desechos al recircular el solvente, no requiere reactivos tóxicos ni trabajar a altas presiones. - El uso de bajas temperaturas protege al aceite de la oxidación. - Amplia aplicación a nivel industrial. - Es posible trabajar con ésteres etílicos o con triacilglicéridos.
Desventajas:	<ul style="list-style-type: none"> - Costos moderados de operación al trabajar a muy baja temperatura, así como para recuperar el solvente del aceite. - Utiliza grandes cantidades de solvente inflamable, además de presentar trazas del mismo en el producto final. - Requiere mayores tiempos de residencia y un gran tamaño de equipo.
Reactivos:	Acetona.
Tipo:	Físico.
Fuentes: (Lei et al., 2016) (Cunha et al., 2009) (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018) (Shahidi & Wanasundara, 1998) (Gupta, 2017) (Vázquez & Akoh, 2012).	

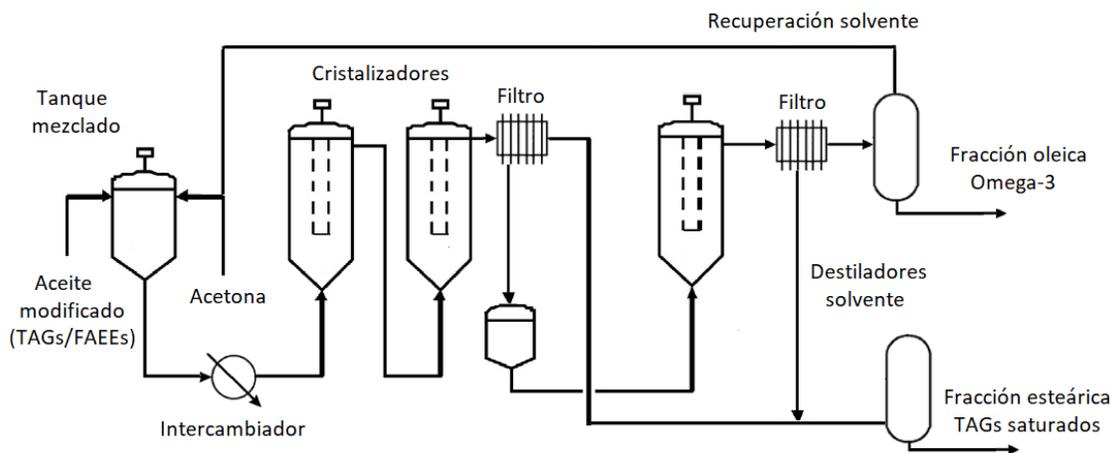


Figura 4.36 Diagrama de proceso para el concentrado de Omega-3 mediante winterización. Adaptado de (Gupta, 2017).

4.2.8 Encapsulado de producto final y adición de antioxidantes.

La alta susceptibilidad de los aceites marinos al deterioro oxidativo puede provocar el desarrollo de sabores desagradables y reducir el tiempo de vida de anaquel del producto. Por ello, los aceites ricos en ω -3 suelen consumirse como suplementos en forma de cápsulas o “softgels”, las cuales consisten en recubrimientos de material gelatinoso que contienen en su interior una porción del aceite concentrado, sirviendo como protección y medio de estabilización. Estas cápsulas blandas son una combinación de gelatina, agua y un plastificante como glicerol y/o sorbitol; adicionalmente, puede llevar colorantes o saborizantes (Raj, 2015).

La formulación de estas cápsulas debe ser la adecuada para promover la biodisponibilidad del ingrediente activo. Comúnmente, contienen aproximadamente 40-45 partes de gelatina, 30-35 partes de plastificante y 20-30 partes de agua (Marques et al., 2009). La cantidad de aceite en cada cápsula varía dependiendo de la marca y las necesidades del consumidor, siendo las más comunes de 1000 mg para suplementos de ω -3. Para contener esta cantidad en su interior, se requieren alrededor de 150-300 mg de masa gelatinosa (Gullapalli, 2010).

En cuanto al proceso de encapsulado del aceite, existen distintos equipos y marcas dependiendo de la capacidad de producción requerida, el tamaño, y la forma de las cápsulas; en general, todas se basan en un “proceso de troquel rotativo” (rotary die process). En este proceso continuo, la mezcla gelatinosa se mantiene caliente en un tanque de almacenamiento (60°C), posteriormente se deja fluir sobre un tambor giratorio enfriado donde comienza a gelificarse (40°C) y se forma una cinta con el gel. El plastificante (glicerol) ayuda a romper la estructura ordenada del colágeno, incrementando su elasticidad. La cinta de gel elástica se pasa a través de rodillos lubricantes hacia los troqueles o rodillos de molde y la cuña en la máquina de encapsulación (ver Figura 4.37). En la cuña se unen dos cintas de gel opuestas en los troqueles, y se crea un “emparedado” a medida que el material de relleno (aceite concentrado ω -3) se inyecta entre las cintas. Mientras se inyecta el material, las cintas de gel se presionan en las cavidades del troquel, creando así la cápsula. Cuando los troqueles se juntan, las dos mitades de la cápsula quedan selladas. Este proceso se realiza a 37-40°C para mantener blanda la cinta (Marques et al., 2009). Finalmente, las cápsulas son cortadas de la cinta, pasan a una banda transportadora y son secadas hasta alcanzar su nivel final de humedad (6.5-8.0% p/p de agua). Las condiciones recomendadas de almacenamiento para el producto final son a temperatura ambiente (15-30°C) y 30-60% de humedad relativa.

Adicionalmente, se puede considerar la agregación de un antioxidante antes del encapsulado para mitigar cualquier efecto de oxidación durante el almacenamiento del aceite concentrado en ω -3. Existen antioxidantes naturales y sintéticos que pueden utilizarse solos o combinados; su efectividad difiere dependiendo de los compuestos naturales presentes en el aceite (Lee & Ying, 2008). En un estudio realizado por Carvajal y colaboradores, se comparó el efecto de distintos antioxidantes en el procesamiento de aceite marino (Carvajal et al., 2014), resultando ser el butilhidroxitolueno (BHT) el antioxidante con la mayor inhibición en la oxidación total. Por lo tanto, para el presente trabajo se considera agregar 500 ppm de BHT al producto final.

Tabla 4.40 Fundamento y características del encapsulado de aceite Omega-3.

Alternativa:	Encapsulado
Fundamento:	Encapsulación del aceite en cápsulas “softgel” de gelatina para su protección y presentación como producto final. Además, se agrega antioxidante para mitigar los efectos de la oxidación. Se consideran cápsulas de 1000 mg de aceite rico en Omega-3.
Condiciones de proceso:	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Temperatura:</i> 60°C en la mezcla gelatinosa y 40°C en la inyección del aceite a las cápsulas. - <i>Presión:</i> atmosférica (101.3 KPa). - <i>Cantidad de antioxidante:</i> 500 ppm BHT. - <i>Cantidad de mezcla para una cápsula:</i> 150 mg por cada cápsula con 1000 mg de aceite. - <i>Cantidad de gelatina:</i> 40-45% p/p por cápsula. - <i>Cantidad de plastificante:</i> 30-35% p/p de glicerol por cápsula. - <i>Cantidad de agua:</i> 20-30% p/p por cápsula.
Reactivos:	Antioxidante (BHT), agua, glicerol y gelatina.
Fuentes:	(Marques et al., 2009) (Raj, 2015) (Gullapalli, 2010)

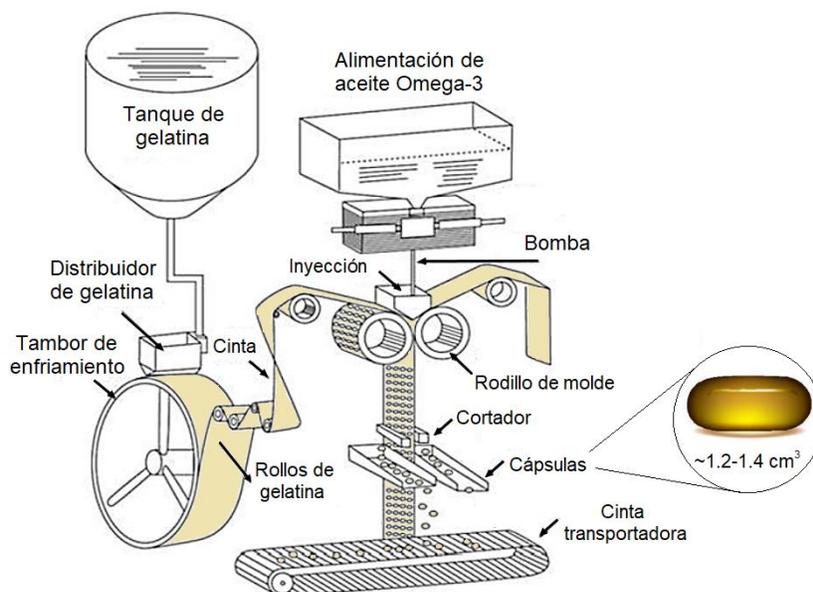


Figura 4.37 Diagrama de proceso para el encapsulado de aceite rico en Omega-3. Adaptado de (Raj, 2015).

Información adicional acerca de los rendimientos de cada alternativa de procesamiento necesarios para la formulación matemática del problema de optimización se encuentra en el Apéndice B del presente trabajo.

4.2.9 Costos de los procesos y precios de productos.

En cuanto a los costos de reactivos y materia prima (OPEX), y los costos capitales de los equipos necesarios (CAPEX), estos se encuentran especificados en el Apéndice C. Los costos de los equipos se calcularon mediante métodos cortos, particularmente el método de Guthrie (Biegler et al., 1999), que consiste en la simplificación de las unidades y su evaluación económica mediante el uso de factores de material y presión (tomando en cuenta, por ejemplo, que al tratarse de aceite para consumo humano se debe utilizar acero inoxidable 316 en los equipos). Además, el resultado es corregido utilizando un factor de actualización que se publica cada año (Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI); para el presente trabajo se utilizó un factor de 603.11¹ correspondiente al año 2019.

Adicionalmente, otros datos importantes son recopilados durante esta etapa referentes a los precios de los productos. Existen en el mercado gran cantidad de marcas que ofertan suplementos ricos en ω -3 a base de aceites de pescado con distintas características, por lo que los precios varían dependiendo principalmente del porcentaje de PUFAs en el producto, la forma estructural en la que se encuentran (TAGs o FAEEs) y beneficios nutricionales adicionales como vitaminas, antioxidantes, probióticos o sabores que se le agregan para hacer más atractivo y saludable el producto (Watters et al., 2012).

Para el presente trabajo se realizó una recopilación de distintos precios aproximados de suplementos ω -3 disponibles en el mercado, tomando en cuenta el porcentaje en peso total de los ácidos grasos ω -3 presentes en el aceite y la estructura en la que se encuentran². Estos resultados se encuentran condensados en la Tabla 4.41, con precios en dólares (USD\$) y pesos mexicanos (MXN\$) por kilogramo de aceite concentrado. Los suplementos más comunes contienen alrededor de 40-60% de ácidos grasos ω -3, siendo de mayor precio los que se encuentran en su forma natural de triacilglicéridos, debido a la mayor biodisponibilidad que presentan para el organismo (Neubronner et al., 2011).

¹ <https://www.chemengonline.com/pci-home>

² Consultado en marzo 2020: <https://www.gnc.com/fish-oil-omegas/omega-fatty-acids/>

Tabla 4.41 Precios de concentrados de Omega-3 tomados de distintos productos disponibles en el mercado de acuerdo con la estructura de los ácidos grasos y el porcentaje de Omega-3 en el aceite.

Estructura	ω-3 %p/p	USD\$/kg	MXN\$/kg
FAEEs	40-60	79.9	1,599.9
	60-80	244.3	4,886.9
	80-95	333.2	665.9
TAGs	40-60	93.2	1,864.9
	60-80	299.9	5,999.9
	80-95	388.9	7,778.9

Finalmente, en la Tabla 4.42 se muestran costos de servicios requeridos para el diseño del proceso, así como el impacto ambiental relacionado con su uso traducido en emisiones equivalentes de CO₂. Estos factores se calculan de manera regional, son actualizados periódicamente y publicados por organismos como el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPPC) o la SEMARNAT.

Tabla 4.42 Costos e impacto ambiental de servicios de electricidad, vapor y agua.

Servicios de proceso	Costos	Emisiones eq. CO₂
Electricidad	2.47 MXN\$/kW ³	527 gCO ₂ /kW ⁴
Energía térmica (vapor) ⁵	4.0 MXN\$/kg vapor	290.5 gCO ₂ /kW
Agua ⁶	0.01092 MXN\$/kg	

4.3 Base de datos y propiedades.

El conocimiento de las propiedades físicas y termodinámicas de los componentes puros y sus mezclas es un requerimiento básico para realizar las tareas relacionadas con el diseño, simulación y optimización de procesos. Con el propósito de formar una base de datos que pueda utilizarse con este fin, se plantea una metodología de selección y validación de métodos predictivos de propiedades a partir de la identificación previa de los compuestos presentes en el aceite de atún.

³ Consultado en enero 2020. Tarifa eléctrica industrial: <https://www.cfe.mx/industria/Paginas/default.aspx>

⁴ Consultado en enero 2020. Factor correspondiente al año 2018: <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/registro-nacional-de-emisiones-rene>

⁵ Consultado en marzo 2020: <https://emissionfactors.com/ef/search>

⁶ Consultado en marzo 2020: Tarifa industrial de agua potable para Tapachula, Chiapas: <https://www.gob.mx/imta/articulos/sistema-de-informacion-de-tarifas-de-agua-potable?idiom=es>

Mediante una apropiada revisión bibliográfica con enfoque en métodos de Contribución de Grupos (GC) existentes y validados para compuestos lipídicos (ver sección 2.4), recolección de datos experimentales disponibles, y estableciendo el software (simulador de procesos) adecuado para llevar a cabo el modelado del proceso, se estableció la metodología esquematizada en la Figura 4.38, resaltando los siguientes pasos:

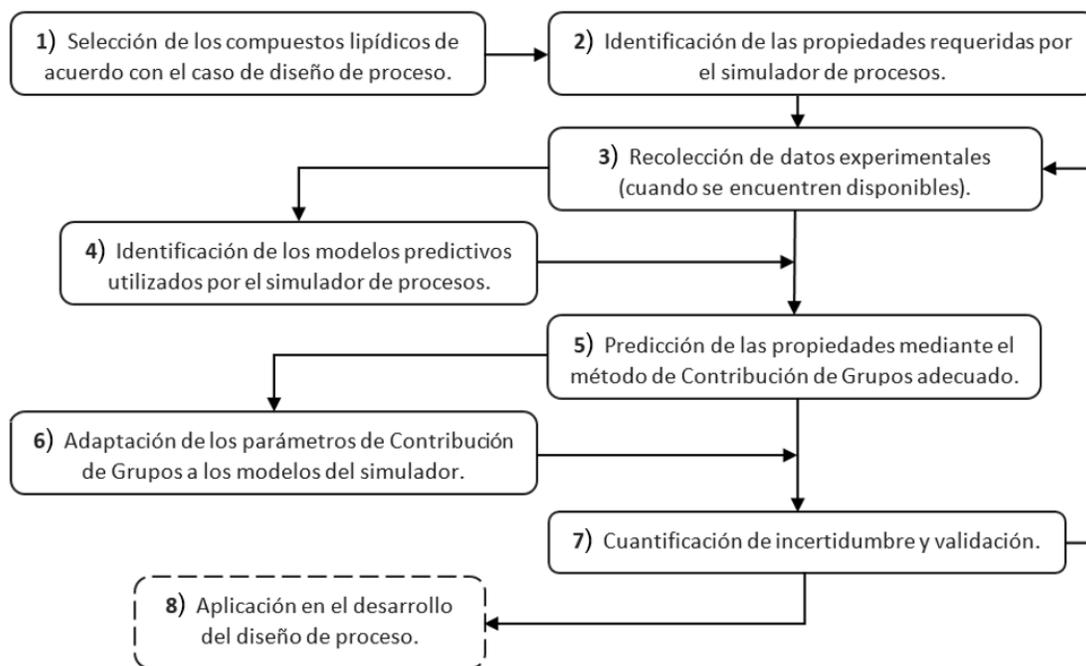


Figura 4.38 Metodología aplicada para desarrollar la base de datos de compuestos lipídicos y su adaptación al software para el diseño de proceso.

- Selección de los compuestos lipídicos:** Se definen los componentes del proceso, donde la fracción del aceite neutro está constituida por 18 TAGs y los ácidos que los componen, determinados a partir del perfil de ácidos grasos del aceite de atún (Tabla 4.1). Además, se consideran los componentes y productos k definidos en la sección 4.1.
- Identificación de las propiedades requeridas:** Para realizar los balances de energía se requieren, en primera instancia, propiedades físicas básicas como temperaturas de ebullición y fusión, propiedades críticas, y propiedades dependientes de la temperatura como densidad, capacidad calorífica y presión de vapor, así como entalpías de formación estándar y de vaporización. De acuerdo con el método corto de Biegler (Biegler et al., 1999) para balances de energía, discutido en la sección 3.4.1, son necesarios estos datos para obtener la entalpía total de las corrientes de proceso así como la carga energética de cada equipo, como se muestra en la Tabla 4.43.

Tabla 4.43 Listado de propiedades físicas y termodinámicas requeridas.

Propiedad termo-física	Simbología	Propiedad dependiente de temperatura	Simbología
Temperatura de fusión	T_m	Densidad	ρ_L
Temperatura de ebullición	T_b	Viscosidad	μ_L
Temperatura crítica	T_c	Presión de vapor	P^{VP}
Presión crítica	P_c	Capacidad calorífica	C_p°
Volumen crítico	V_c	Entalpía de vaporización	ΔH_v
Entalpía de formación estándar (298 K)	ΔH_f°		

- Recolección de datos experimentales:** Se realiza a partir de fuentes bibliográficas como revistas de divulgación científica, libros especializados y bases de datos en línea con datos confiables. Algunas fuentes bibliográficas utilizadas para recopilar esta información se encuentran en la Tabla 4.44. Sin embargo, como ya se ha mencionado, conforme aumenta la complejidad estructural de los compuestos, las propiedades necesarias escasean, por lo que los vacíos encontrados en la base de datos se cubren a través de los modelos predictivos de GC.

Tabla 4.44 Fuentes bibliográficas de datos experimentales para compuestos lipídicos.

Compuestos y características	Propiedades encontradas	Referencia
Ácidos grasos de cadena corta y mediana, glicerol.	$T_c, P_c, V_c, \Delta H_m, \Delta H_v, \Delta H_f^\circ, \Delta G_f^\circ, C_p^\circ, C_p$.	Lange's Handbook of Chemistry (Dean, 1999).
Algunos TAGs y ácidos grasos Omega-3 (DHA, EPA, DPA).	T_m, T_b, ρ_L, μ_L .	Fats and Oils Handbook (Bockisch, 1998).
Compuestos orgánicos y algunos ácidos grasos.	T_m, T_b, T_c, P_c, V_c , parámetros UNIFAC.	The properties of gases and liquids (Poling et al., 2001).
Ácidos grasos saturados desde C6:0 hasta C18:0.	$P^{VP}, T_b, T_c, P_c, V_c$.	(Ashour & Wennersten, 1989).
Ácidos grasos desde C12:0 hasta C18:1.	$P^{VP}, \Delta H_v$, constantes de Antoine.	(Matricarde-Falleiro et al., 2012).
Ácidos grasos de cadena mediana y larga, aceites vegetales.	ρ_L, T_c, P_c , parámetro de Rackett Z_{RA} .	(Noureddini et al., 1992).
TAGs saturados de cadena mediana y larga.	T_b, P^{VP} .	(Goodrum & Geller, 2002).
TAGs (C18:0 y C16:0) y FAEEs.	T_b .	(García-Santander et al., 2012).
Varios TAGs y mezclas de aceites de pescado.	$T_m, \Delta H_m$.	(Tolstorebrov et al., 2014).
Tocoferoles.	T_b y efectos antioxidantes.	(Woollard & Indyk, 2004).

Nomenclatura: T_c : temperatura crítica. P_c : presión crítica. V_c : volumen crítico. T_b : temperatura de ebullición. T_m : temperatura de fusión. ΔH_f° : entalpía de formación estándar (298 K). ΔG_f° : energía libre de Gibbs estándar (298 K). C_p° : capacidad calorífica. ΔH_v : entalpía de vaporización. ΔH_m : entalpía de fusión. ρ_L : densidad líquida. μ_L : viscosidad líquida. P^{VP} : presión de vapor.

- **Identificación de modelos predictivos:** El software de simulación de procesos seleccionado (SuperPro Designer®) cuenta con la posibilidad de agregar componentes nuevos a su base de datos interna, para lo cual se requiere introducir los valores y constantes de los modelos para calcular las siguientes propiedades, en las unidades adecuadas:

- Entalpía de vaporización:

$$\Delta H_v(J / mol) = a \times \left(1 - \frac{T(K)}{T_c(K)} \right)^b \quad (4.12)$$

- Densidad líquida:

$$\rho(g / L) = a + b \times T(K) \quad (4.13)$$

- Capacidad calorífica:

$$C_p(J / mol \times K) = a + b \times T(K) \quad (4.14)$$

- Presión de vapor:

$$\log P^{vp}(mmHg) = a - \frac{b}{T(K) + c} \quad (4.15)$$

Donde a , b y c son las constantes de cada modelo y deben calcularse para cada componente que se va agregando a la base de datos del software.

- **Predicción de propiedades mediante GC:** Existen varios métodos de predicción con GC para propiedades físicas y termodinámicas desarrolladas por diversos autores, entre los que destacan los reportados en la Tabla 2.10 (ver sección 2.4). Estos métodos se seleccionan de acuerdo a las necesidades del caso propuesto para más adelante evaluar su desempeño.
- **Adaptación de parámetros al software:** Los resultados de los métodos GC seleccionados deben adaptarse a las constantes requeridas por el simulador de procesos; esto se puede realizar calculando las propiedades en un rango de temperatura adecuado y realizando un ajuste con las ecuaciones del modelo que utiliza el software, de manera que se minimice la diferencia entre los resultados obtenidos con el método GC y las constantes del modelo. Para ello, se emplea la siguiente fórmula:

$$\min P_{Obj} = \sqrt{\frac{1}{T_n} \sum_{i=T_1}^{T_n} (P_{GC} - P_{ajuste})^2}, \quad i = T_1, T_2, \dots, T_n \quad (4.16)$$

Donde P_{Obj} es la función objetivo que al minimizarse reduce la diferencia entre el valor de la propiedad P_{GC} calculada por GC a la temperatura T_i y la propiedad P_{ajuste} calculada por el modelo del simulador, modificando sus parámetros (a , b y c).

- **Cuantificación y validación:** Los resultados de las propiedades se validan comparando con datos experimentales disponibles. En este sub-paso, se calcula el porcentaje de desviación relativa (%RD) entre los valores experimentales y los calculados por métodos GC directamente o por los modelos de ecuaciones dependientes de temperatura ajustados para el simulador. Esto se ejemplifica en la Tabla 4.45, donde se comparan los valores experimentales de la temperatura de ebullición con los calculados por tres métodos GC distintos para ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Para los dos primeros grupos, el método de Marrero-Gani (Gani & Marrero, 2001) obtuvo mejores resultados, mientras que para los PUFAs el porcentaje promedio de desviación relativa (%ARD) fue menor utilizando el método de Marrero-Pardillo (Marrero & Pardillo, 1999). Estos métodos se emplean para calcular los valores de los ácidos grasos cuando no se cuentan con datos experimentales.

$$\%RD = 100 \times \frac{|P_{exp} - P_{GC}|}{P_{exp}} \quad (4.17)$$

$$\%ARD = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[100 \times \frac{|P_{exp} - P_{GC}|}{P_{exp}} \right]_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.18)$$

Donde P_{exp} es el valor experimental de la propiedad y P_{GC} es el valor calculado por el método GC para un número n de componentes. Mientras menor sean los valores de $\%RD$ y $\%ARD$, mejor es la predicción realizada por el método.

Tabla 4.45 Evaluación de métodos de Contribución de Grupos (GC) para calcular la temperatura de ebullición (T_b) de varios ácidos grasos. Los valores marcados en verde representan los mejores valores de ARD obtenidos. %RD=porcentaje de desviación relativa; %ARD=porcentaje promedio de desviación relativa.

Propiedad		Ácidos grasos saturados								
T. ebullición (T_b)	C12:0		C14:0		C16:0		C18:0		%ARD	
	Valor exp.	571.40	%RD	599.0	%RD	622.30	%RD	648.10	%RD	
Método	Calc. MG ¹	572.53	0.198	595.56	0.574	616.43	0.944	635.50	1.944	0.915
	Calc. CG ²	565.94	0.956	588.31	1.784	608.47	2.222	626.82	3.283	2.061
	Calc. MP ³	588.29	2.957	620.59	3.604	651.41	4.678	681.06	5.086	4.081
Propiedad		Ácidos grasos monoinsaturados								
T. ebullición (T_b)	C18:1 t		C18:1 $\omega 9$		C22:1				%ARD	
	Valor exp.	633.15	%RD	633.15	%RD	654.65	%RD			
Método	Calc. MG ¹	635.81	0.420	635.81	0.420	669.62	2.287			1.042
	Calc. CG ²	624.11	1.427	624.11	1.427	656.91	0.345			1.066
	Calc. MP ³	682.91	7.859	682.91	7.859	738.84	12.86			9.526
Propiedad		Ácidos grasos poliinsaturados								
T. ebullición (T_b)	C20:4 $\omega 6$		C20:5 $\omega 3$		C22:5 $\omega 3$		C22:6 $\omega 3$		%ARD	
	Valor exp.	680.65	%RD	712.45	%RD	715.0	%RD	719.85	%RD	
Método	Calc. MG ¹	654.21	3.885	654.50	8.135	670.68	6.199	670.94	6.795	5.780
	Calc. CG ²	633.50	6.927	630.88	11.45	647.40	9.455	644.95	10.40	9.033
	Calc. MP ³	716.85	5.319	718.72	0.880	745.92	4.325	747.74	3.874	3.943

¹MG: Marrero-Gani (Gani & Marrero, 2001)
²CG: Constantinou-Gani (Constantinou & Gani, 1994)
³MP: Marrero-Pardillo (Marrero & Pardillo, 1999)

Siguiendo esta metodología, se determinaron los métodos GC más adecuados para calcular las distintas propiedades necesarias, dependiendo de la estructura de los componentes lipídicos y la cantidad de insaturaciones en los ácidos grasos. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.46.

Tabla 4.46 Métodos de Contribución de Grupos seleccionados para predecir las propiedades de los distintos grupos de compuestos lipídicos. SFA=ácidos grasos saturados; MUFA=ácidos grasos monoinsaturados; PUFA=ácidos grasos poliinsaturados; TAGs=Triacilglicéridos; FAEEs=ésteres etílicos de ácidos grasos.

Propiedades	Métodos de Contribución de Grupos seleccionados								
	Ácidos grasos			TAGs			FAEEs		
	SFA	MUFA	PUFA	SFA	MUFA	PUFA	SFA	MUFA	PUFA
T. fusión (T_m)	CG	CG	CG	MW	MW	MW	CG	CG	CG
T. ebullición (T_b)	MG	MG	MP	CG	CG	CG	MG	MG	MG
T. crítica (T_c)	CT	CT	CG	CG	CG	CG	CT	CT	CG
P. crítica (P_c)	CG	CG	MG	CG	CG	CG	CG	CG	MG
V. crítico (V_c)	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG
Entalpía de formación (ΔH_f°)	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG	CG
Entalpía de vapor. (ΔH_v)	Ceriani-Gani-Liu (Ceriani et al., 2013)								
Densidad (ρ_L)	Diaz-Tovar-Gani-Sarup (Díaz-Tovar et al., 2011)								
Viscosidad (μ_L)	Ceriani-Goncalves-Coutinho (Ceriani et al., 2011)								
P. vapor (P^{vp})	Ceriani-Gani-Liu (Ceriani et al., 2013)								
Capacidad calorífica (C_p°)	Ceriani-Gani-Meirelles (Ceriani et al., 2009)								
Nomenclatura: CG: Constantinou-Gani (Constantinou & Gani, 1994); MG: Marrero-Gani (Gani & Marrero, 2001); MP: Marrero-Pardillo (Marrero & Pardillo, 1999); CT: Chein-Hsiun-Tu (Chein-Hsiun, 1995); MW: Moorthy-Wesdorp (Moorthy et al., 2016).									

- Base de datos y aplicación:** Esta metodología permitió generar la base de datos presentada en la Tabla 4.47. Ejemplos más detallados del cálculo de propiedades mediante métodos de GC se encuentran en el Apéndice D del presente trabajo. Esta información es parte del modelado matemático del problema de optimización que ayuda a calcular el balance de energía, así como complementar la base de datos del software SuperPro Designer®, lo cual permite realizar una simulación más robusta del proceso.

Tabla 4.47 Base de datos de propiedades físicas y termodinámicas generada.

	<i>k</i>	Componente	P.M. (g/mol)	T _b (K)	T _m (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	ΔH° _f (KJ/mol)
Composición inicial aceite	1	Triacilglicéridos (TAG)	913.82	768.09	271.57	938.08	3.11	3354.43	-882.66
	2	Ácidos grasos libres	294.04	665.86	263.77	814.87	12.55	1092.88	-335.52
	3	Agua	18.015	373.15	273.15	647.34	221.2	57.18	-285.83
	4	Fosfolípidos HP	760.07	788.74	264.00	989.33	5.74	3485.7	-805.55
	5	Fosfolípidos NHP	721.52	788.74	264.00	989.33	5.74	3485.7	-805.55
	6	Tocoferoles/Vitaminas	430.71	685.29	276.65	928.62	11.32	1517.2	-736.25
	7	Colesterol	386.65	714.42	422.15	1639.98	4.70	3104.24	-736.25
	8	Pigmentos (β-Caroteno)	536.89	927.85	449.15	1639.98	4.70	3104.24	-736.25
	9	Volátiles (Hexanal)	100.16	404.20	217.15	592.80	34.60	389.6	-248.40
	10	Ceras (Cetil palmitato)	480.86	817.43	327.15	892.00	5.42	1879.5	-1026.8
Productos	11	TAG SFAs	877.50	727.52	325.68	916.85	3.31	3223.61	-2169.8
	12	TAG MUFAs	861.23	733.77	244.59	939.54	4.11	3153.99	-1806.4
	13	TAG PUFAs	985.05	839.12	233.65	964.71	2.67	3615.57	-463.24
	14	FAEE SFAs	287.03	596.47	297.67	779.69	11.08	1128.73	-756.34
	15	FAEE MUFAs	308.74	611.82	253.73	800.33	9.78	1212.55	-676.75
	16	FAEE PUFAs	345.40	649.93	280.60	779.34	11.32	1347.61	-219.79

	<i>k</i>	ΔH _v (J/mol)		C _p (J/mol-K)		P ^{vp} (mmHg, K)			Densidad (g/L)	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Composición inicial aceite	1	281915.8	0.501	1419.11	3.408	15.278	9689.69	-0.0009	1153.23	-0.698
	2	189240.4	0.724	-364.49	1.766	11.156	5130.21	-0.0009	1097.72	-0.696
	3	60334.5	0.413	7.701	0.00046	8.06	1725.33	-40.020	1103.38	-0.364
	4	282647.2	0.565	1073.50	4.257	15.164	9570.69	-0.0009	1130.74	-0.669
	5	282647.2	0.565	1073.50	4.257	15.164	9570.69	-0.0009	1130.74	-0.669
	6	158268.9	0.688	820.725	0.0	14.978	8368.62	0.0003	895.35	-0.443
	7	-138.7	0.276	1807.85	0.0	14.792	8509.74	0.0003	1067.0	0.0
	8	13604.1	0.288	1807.85	0.0	61.545	5061.70	0.0	940.0	0.0
	9	47516.1	0.181	118.97	0.3301	7.7629	1962.42	0.0011	1108.41	-0.982
	10	215041.8	0.555	621.99	1.339	14.097	1962.42	0.0011	1218.82	-0.792
Productos	11	269642.5	0.459	1222.70	1.945	14.857	9427.07	-0.0009	1157.38	-0.7001
	12	266205.5	0.506	298.71	4.981	14.566	9173.35	-0.0009	1119.91	-0.679
	13	305300.6	0.561	-2598.9	17.099	16.117	10244.3	-0.0009	1160.60	-0.702
	14	143180.9	0.639	351.78	0.8115	9.893	4173.14	-0.0087	1188.04	-0.712
	15	156912.6	0.711	79.047	1.896	10.012	4357.67	-0.0087	1116.98	-0.679
	16	157767.3	0.564	-1008.5	6.236	10.437	4732.84	-0.0087	1166.32	-0.705

4.4 Superestructura generada.

Con la información recopilada sobre las distintas tecnologías de refinación, modificación y separación de ácidos grasos para obtener concentrados de ω -3 a partir de aceite de pescado, se genera la superestructura presentada en la Figura 4.39 para el caso de estudio.

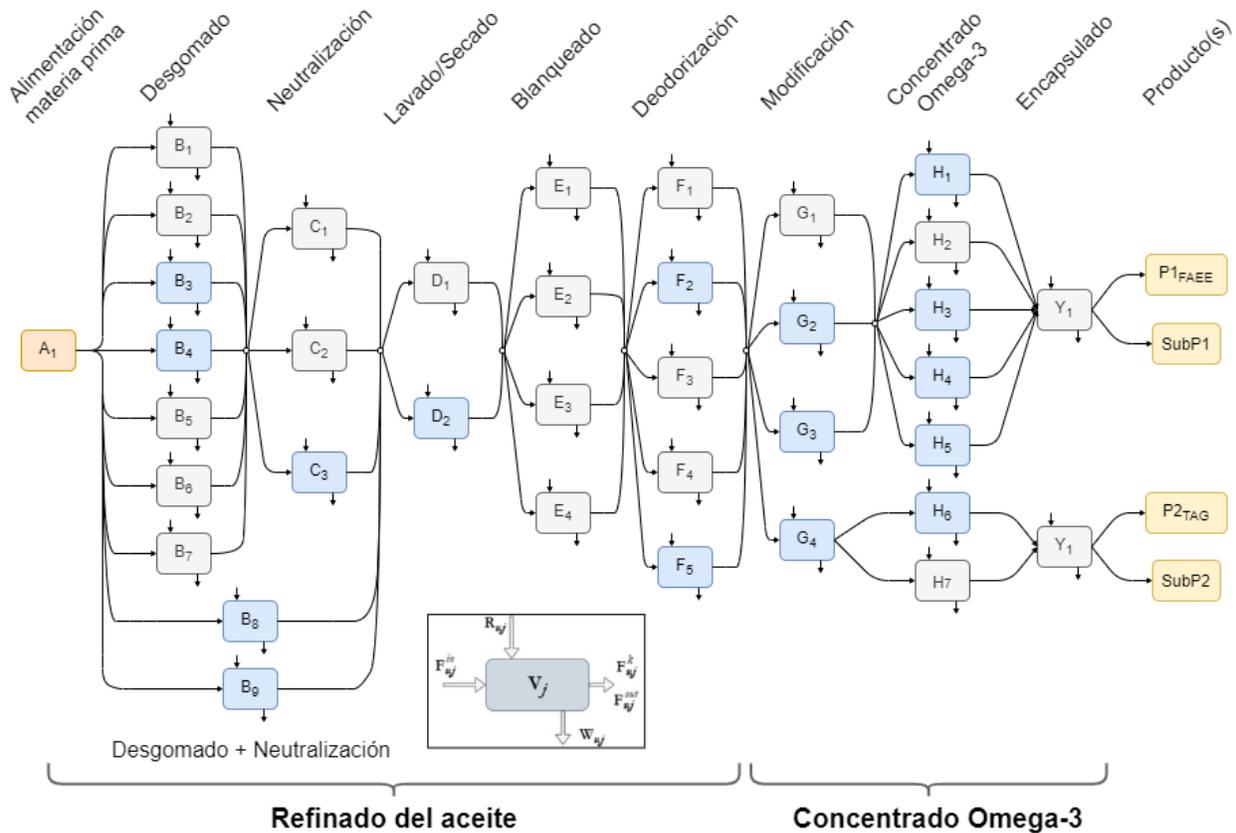


Figura 4.39 Superestructura base para el procesamiento de aceite de pescado.

La superestructura incluye las 35 opciones de procesamiento discutidas en la sección 4.2, lo que involucra un gran número de combinaciones y posibles conexiones entre unidades. Entre estas, destacan las opciones de procesos intensificados, resaltadas en bloques azules. De acuerdo con la ecuación 4.19, el número de combinaciones posibles en la superestructura llega a ser de 181,440,000 combinaciones.

$$N_{com} = \prod_{v=1}^v NIU_v \quad (4.19)$$

Donde NIU_v es el número de opciones que tiene la unidad de procesamiento v para conectarse a la siguiente unidad, según lo describe la superestructura. A pesar del gran número de combinaciones, el modelo matemático y el algoritmo de optimización utilizado en este trabajo permiten evaluar todas las opciones de forma sistemática y resolver el problema para proveer soluciones satisfactorias.

En la Tabla 4.48 se listan los procesos con su respectiva asignación de variable binaria, que indica la existencia (valor de 1) o no (valor de 0) de cada unidad de procesamiento, así como las principales entradas y salidas en cada una.

Tabla 4.48 Asignación de variables binarias a cada uno de los procesos y sus principales entradas y salidas. HP=fosfolípidos hidratables; NHP=fosfolípidos no hidratables; CVol=compuestos volátiles; ω -3 FAEs=esteres etílicos de ω -3; S-FAEs=esteres etílicos de ácidos grasos saturados; ω -3 TAGs= triacilglicéridos ω -3; S-TAGs =triacilglicéridos saturados.

Proceso	Variable binaria	Entradas	Salidas (desechos y productos)
Alimentación	A ₁	Aceite crudo	-
Desgomado con agua	B ₁	Agua	HP
Desgomado ácido	B ₂	Agua, H ₃ PO ₄	HP, NHP, H ₃ PO ₄
Desgomado enzimático ¹	B ₃	Fosfolipasa	HP, NHP, lipasa desechada
Desgomado con membranas ¹	B ₄	Hexano	HP, NHP, hexano
Desgomado TOP	B ₅	Agua, H ₃ PO ₄ , NaOH	HP, NHP, H ₃ PO ₄ , NaOH
Desgomado especial Unilever®	B ₆	Agua, ácido cítrico, NaOH	HP, NHP, ácido cítrico, NaOH
Desgomado Soft Tirtiaux®	B ₇	Agua, EDTA, SDS	HP, NHP, EDTA, SDS
Desgomado especial Alfa-Laval® ¹	B ₈	Agua, H ₃ PO ₄ , NaOH	HP, NHP, H ₃ PO ₄ , NaOH, jabones
Nano-neutralización ¹	B ₉	Agua, H ₃ PO ₄ , NaOH	HP, NHP, H ₃ PO ₄ , NaOH, jabones
Neutralización "Short-Mix"	C ₁	Agua, NaOH	Jabones, NaOH
Neutralización "Long-Mix"	C ₂	Agua, NaOH	Jabones, NaOH
Desadificación enzimática ¹	C ₃	Glicerol, lipasa	Glicerol, lipasa desechada
Tratamiento con agua y secado	D ₁	Agua	Agua desechada, jabones
Tratamiento con hidrogeles de sílice (TriSyl®) ¹	D ₃	Hidrogeles TriSyl®	Geles desechados, jabones
Blanqueado con carbón activado	E ₁	Carbón activado	Carbón desechado
Blanqueado con tierras naturales	E ₂	Tierra natural	Tierras desechadas
Blanqueado con tierras activadas	E ₃	Tierra activada	Tierras desechadas
Blanqueado con silicatos	E ₄	Sílice de magnesio	Sílice desechada
Destilación con arrastre de vapor	F ₁	Vapor de agua	Agua desechada, CVol
Destilación molecular/short-path ¹	F ₂	Fluido de arrastre	Fluido desechado, CVol
Extracción líquido-líquido	F ₃	Etanol, agua, hidróxido de potasio	Agua desechada, etanol, hidróxido de potasio, CVol

Tratamiento GTP	F ₄	GTP	GTP desechado, CVol
Nanofiltración con solvente ^l	F ₅	Hexano	Hexano, CVol
Transesterificación química	G ₁	NaOH, etanol, agua, HCl, H ₃ PO ₄	Jabones, agua de desecho, NaOH, etanol, HCl, H ₃ PO ₄
Transesterificación con ultrasonido ^l	G ₂	NaOH, etanol, agua, HCl, H ₃ PO ₄	Jabones, agua desechada, NaOH, etanol, HCl, H ₃ PO ₄
Transesterificación enzimática ^l	G ₃	Lipasa, etanol	Lipasa desechada, etanol
Interesterificación enzimática ^l	G ₄	Lipasa, agua	Lipasa desechada
Destilación molecular/short-path ^l	H ₁	-	ω -3 FAEEs, S-FAEEs
Formación de complejo de urea	H ₂	Urea, etanol	ω -3 FAEEs, S-FAEEs, urea desechada, etanol
Extracción con CO ₂ supercrítico ^l	H ₃	CO ₂ supercrítico	ω -3 FAEEs, S-FAEEs, CO ₂
Cromatografía CO ₂ supercrítico ^l	H ₄	CO ₂ supercrítico, empaque columna	ω -3 FAEEs, S-FAEEs, CO ₂
Cromatografía argentométrica/HPLC ^l	H ₅	Nitrato de plata, acetona, acetonitrilo, empaque columna	ω -3 FAEEs, S-FAEEs, nitrato de plata, acetona, acetonitrilo
Separación con membranas ^l	H ₆	Nano-partículas de sílice	ω -3 TAGs, S-TAGs
Winterización/cristalización a baja temperatura	H ₇	Acetona	ω -3 TAGs, S-TAGs, acetone
Encapsulado/adición de antioxidante	Y ₁	Agua, gelatina, glicerol, BHT	Cápsulas "softgel" ω -3

^lOpciones de procesos intensificados.

4.5 Formulación del problema de optimización (MINLP).

Una vez que se ha recopilado la información para el desarrollo y construcción de la superestructura, se definen las funciones objetivo en términos de criterios de sustentabilidad junto con las restricciones que delimitan matemáticamente el problema de síntesis de proceso. El objetivo es formular las ecuaciones que permitan encontrar la mejor ruta de procesamiento que transforme la materia prima (aceite de pescado) en los productos deseados (concentrado de ω -3). La forma algebraica general para plantear este problema de optimización multi-objetivo está definida por la ecuación 3.12; sin embargo, previamente es necesario definir cada función objetivo de acuerdo a lo establecido en la ecuación 3.6.

4.5.1 Definición de funciones objetivo sustentables.

De la búsqueda de indicadores llevada a cabo (ver Tabla 3.1, sección 3.1.3), aquellos que consideran los aspectos más significativos de la sustentabilidad son formulados (matemáticamente) como funciones objetivo.

La sustentabilidad abarca tres dimensiones que implican varios criterios para ser considerados simultáneamente. Dentro de este contexto, la perspectiva económica del procesado de aceite de pescado tiene como propósito maximizar las ganancias totales de la planta y minimizar los costos capitales y operativos, para garantizar la rentabilidad del proceso. La función objetivo planteada es, por lo tanto, la siguiente:

$$Max(TP) = P_{\omega 3} + P_{SP} - \sum_v \sum_j (C_{OPEX} + C_{CAPEX})_{v_j} \quad (4.20)$$

Donde se busca maximizar la Ganancia Total Anual (Total Profit, TP), mediante las ganancias generadas por las ventas $P_{\omega 3}$ del aceite concentrado ω -3, y los subproductos P_{SP} , que consisten básicamente en la fracción de ácidos grasos saturados (TAGs o FAEEs). C_{OPEX} y C_{CAPEX} son los costos operativos y de inversión de capital respectivamente para cada una de las opciones v_j de procesamiento. Estos costos se encuentran en el Apéndice C.

En cuanto al aspecto ambiental, como ya se ha discutido, este trabajo aborda el Análisis de Ciclo de Vida al ser una herramienta robusta y con amplia gama de aplicación. En la sección 2.5.2 se describió la parte teórica de la evaluación mediante ACV, y a continuación se desarrolla su formulación matemática para el presente caso.

La metodología ACV a utilizar es ReCiPe 2016, donde el objetivo es minimizar el puntaje final o ponderado de impacto ambiental calculado como:

$$Min(ACV) = \sum_e WF_e \frac{EC_{m,e}}{NF_e}, \quad \forall e \in E \quad (4.21)$$

Donde NF_e y WF_e son los factores de normalización y ponderación respectivamente ya incluidos en la metodología ReCiPe para cada uno de los $EC_{m,e}$ indicadores Endpoint. Estos factores permiten ponderar todos los impactos ambientales en un solo indicador final ACV .

Con respecto a los valores Endpoint, se calculan multiplicando los factores reportados de caracterización/conversión con indicadores Midpoint (Ecuación 4.22), Consecutivamente, los valores Midpoint se obtienen multiplicando sus respectivos factores de caracterización/conversión con los flujos de sustancias, desechos y consumo energético de cada unidad de procesamiento, y agregándolos a los valores Midpoint (Ecuación 4.23).

$$EC_{m,e} = \sum_m MC_m F_{M \rightarrow E,e}, \quad \forall m \in M \quad (4.22)$$

$$MC_m = \sum_w Q_w F_{w \rightarrow M,m}, \quad \forall w \in W \quad (4.23)$$

En estas expresiones, $F_{M \rightarrow E,e}$ es el factor de conversión de Midpoint a Endpoint para obtener los valores de los indicadores Endpoint (daños a la salud humana, a la calidad de los ecosistemas y a la disponibilidad de recursos). MC_m son los valores Midpoint calculados mediante los factores de conversión $F_{w \rightarrow M,m}$, y los flujos Q_w de desechos o consumo energético de los procesos. Estos flujos de “estrés” hacia el medio ambiente pueden tener varias unidades como kg/h de cierto contaminante desechado o kJ/h de energía eléctrica requerida en una unidad de procesamiento (usualmente, traducidas en emisiones equivalente de CO₂). Los factores de conversión Midpoint y Endpoint permiten ajustar estos valores a unidades similares para poder ser sumados. De esta manera, el puntaje final ponderado ACV es adimensional. Un ejemplo simplificado de este cálculo se encuentra en el Apéndice E del presente trabajo.

Sin embargo, la caracterización Endpoint es más fácil de interpretar en términos de relevancia de impactos ambientales que un único indicador final. Por lo tanto, es importante considerar los valores Endpoint en la evaluación comparativa de las alternativas de procesamiento prometedoras obtenidas por el frente de Pareto.

Finalmente, la dimensión social es evaluada mediante una función definida como porcentaje de ingresos compartidos (shared revenues, SR) como parte del indicador social de financiamiento y apoyo a la comunidad (Popovic et al., 2017). Este objetivo busca que parte del producto ω -3 generado sea donado a las comunidades más necesitadas de la región con la finalidad de mitigar las condiciones de desnutrición y deficiencia de consumo de ácidos grasos esenciales. La función se formula como:

$$Max(SR) = \left(\frac{DP_{\omega 3}}{P_{\omega 3}} \right) \times 100 \quad (4.24)$$

Donde $DP_{\omega 3}$ representa la cantidad de suplementos ω -3 donados a la comunidad, y $P_{\omega 3}$ son las ganancias totales obtenidas por la venta de los suplementos como se definió en la ecuación 4.20. Evidentemente, este indicador presenta un comportamiento antagónico con el criterio económico, ya que busca maximizar el porcentaje de producto donado para aumentar el beneficio social, lo cual no debe comprometer la factibilidad económica del proceso.

4.5.2 Formulación de restricciones del modelo.

Las restricciones son formuladas de acuerdo a la etapa 3.2 de la metodología general. En cada paso de procesamiento, las restricciones operacionales determinan los límites o rangos de las variables; considerando los requerimientos de calidad discutidos en la sección 2.3.4, se establecen algunas restricciones necesarias para la concentración máxima permitida de impurezas en el aceite refinado, descritas en la Tabla 4.49. Esto es de gran ayuda para reducir la complejidad de la superestructura y el número de configuraciones posibles (espacio de búsqueda).

Tabla 4.49 Restricciones operacionales para garantizar la calidad del aceite.

#	Restricción	Descripción
1	$0 \leq F_F^{Ph} \leq 50$	Restringe el contenido total de fósforo (<i>Ph</i>) a menos de 50 ppm después del refinado (es decir, después de la deodorización <i>F</i>), calculado mediante la ecuación 4.2.
2	$0 \leq 100 \times (F_F^{AGL} / F_F) \leq 1.0$	Restringe el porcentaje de AGL a menos de 1% del total de aceite refinado (<i>F_F</i>).
3	$0 \leq 100 \times (F_F^{agua} / F_F) \leq 0.2$	Restringe el contenido de humedad (agua) a menos de 0.2% del total de aceite refinado (<i>F_F</i>).
4	$0 \leq 100 \times (F_F^{Sp} / F_F) \leq 0.005$	Restringe el contenido de jabones (<i>Sp</i>) a menos de 0.005% del total de aceite refinado (<i>F_F</i>).
5	$F_F^{Pg} \leq 0.25 F_A^{Pg}$	Indica una reducción necesaria del 75% de pigmentos (<i>Pg</i>) del contenido original (<i>F_A^{Pg}</i>) (Blanco Rodríguez, 2007).
6	$F_F^{CVol} \leq 0.05 F_A^{CVol}$	Indica una reducción necesaria del 95% de compuestos volátiles (<i>CVol</i>) del contenido original (<i>F_A^{CVol}</i>) (Song et al., 2018).

Además, el contenido de PUFAs en el concentrado final debe ser mínimo de 40% p/p, considerando que la mayor parte de este grupo de ácidos grasos está compuesta por ácido docosahexaenoico ω -3 de acuerdo con el perfil obtenido del aceite de atún.

$$\frac{F_{PUFA}}{F_{Total}} \times 100 \geq 40\% \quad (4.25)$$

Donde F_{PUFA} es el flujo (kg/h) de la fracción de PUFAs (TAGs o FAEEs) y F_{Total} el flujo total (kg/h) de aceite concentrado. Por su parte, las restricciones lógicas están representadas como:

$$\sum_{j=1}^J v_j \leq 1 \quad (4.26)$$

Donde v_j es la variable binaria de decisión que puede tomar valores de 0 y 1. Por ejemplo, existen nueve posibles opciones para la etapa de desgomado, desde B_1 hasta B_9 (Figura 4.39). La selección de únicamente una de ellas se formula como:

$$\sum_{b=1}^9 B_b \leq 1 \quad (4.27)$$

Si una de las opciones B_b está activada, automáticamente los valores del resto de las opciones se asignan como cero y son descartadas. Además, si las opciones B_8 o B_9 son seleccionadas, la restricción relacionada con el porcentaje de AGL también se cumple, así que la etapa de neutralización (C) puede ser omitida (Ecuación 4.28). Estas opciones son procesos intensificados que involucran la integración de ambas etapas.

$$B_8 + B_9 + \sum_{c=1}^3 C_c \leq 1 \quad (4.28)$$

Si cualquiera de las etapas de modificación G_1 - G_3 son seleccionadas, los TAGs en el aceite son convertidos a FAEEs, y el concentrado de ω -3 puede realizarse mediante una de las opciones H_1 - H_5 ; por su parte la selección de la alternativa G_4 implica la reestructuración de los ácidos grasos en los TAGs, manteniendo esta forma, y está restringida a las etapas de concentrado H_6 y H_7 .

$$\sum_{g=1}^3 G_g - \sum_{h=1}^5 H_h = 0 \quad (4.29)$$

$$G_4 - H_6 - H_7 = 0 \quad (4.30)$$

En cuanto a la alimentación de materia prima A_1 y el proceso de encapsulamiento Y_1 , estos se consideran obligatorios, ya que el producto definido inicialmente fueron las cápsulas “softgel” de ω -3.

$$A_1 = 1 \quad (4.31)$$

$$Y_1 = 1 \quad (4.32)$$

Una vez planteadas las restricciones que delimitan los requerimientos de las diferentes etapas de procesamiento y las funciones objetivo, se procede a desarrollar el modelo matemático del proceso que en conjunto resulta en un problema de programación mixta-entera no lineal (MINLP).

4.6 Análisis y desarrollo del MINLP.

El modelo matemático del proceso está constituido por los balances de materia y energía, las relaciones de costos y ecuaciones adicionales como los cálculos de indicadores ACV mediante los factores de caracterización ReCiPe. Las ecuaciones 3.13 a 3.17 constituyen los balances de materia y energía.

Por su parte, para la evaluación del ACV, los desechos generados en cada etapa son clasificados y agregados a flujos globales Q_w necesarios para el cálculo de los indicadores Midpoint. Los valores w_{vj} representan flujos de desecho de la unidad v_j como se muestra en la Figura 3.3.

$$Q_w = \sum_{v_j=1}^J \sum_w w_{vj}, \quad \forall v_j \in J, \forall w \in W \quad (4.33)$$

En esta ecuación, J representa el total de unidades de procesamiento v_j de la configuración de proceso seleccionada y w son los diferentes desechos o flujos de “estrés” al medio ambiente que pertenecen al conjunto total de desechos W . A partir del balance de energía, se obtiene la carga total energética ΔH_{Total} de cada unidad, la cual se traduce a emisiones equivalentes de CO₂ (ver Tabla 4.42) mediante la siguiente relación:

$$Q_{CO_2} = |\Delta H_{Total}| \times \left(\frac{0.2778}{1000} \right) \times \left(\frac{527}{1000} \right) \quad (4.34)$$

Donde 0.2778/1000 es un factor de conversión de unidades de kJ/h a KW y 527/1000 es el factor de conversión a kg CO₂ equivalentes por hora. El costo energético $OPEX_{\Delta H}$, por su parte, se calcula considerando la tarifa de consumo eléctrico (2.47 MXN\$/kW):

$$OPEX_{\Delta H} = |\Delta H_{Total}| \times \left(\frac{0.2778}{1000} \right) \times 2.47 \quad (4.35)$$

Los costos operativos referentes a consumo de reactivos y sustancias químicas son:

$$OPEX_{Rv} = \sum_{v_j=1}^J R_v C_R \quad (4.36)$$

Donde R_v es el flujo de (kg/h) reactivo y C_R su respectivo costo (MXN\$/kg). La sumatoria de los costos energéticos y de materiales representan el costo operativo total del proceso:

$$C_{OPEX} = \sum_{v_j=1}^J (OPEX_{\Delta H} + OPEX_{Rv}) \quad (4.37)$$

Mientras que los costos capitales se calculan como:

$$C_{CAPEX} = \sum_{v_j=1}^J CAPEX_v \quad (4.38)$$

Donde $CAPEX_v$ son los costos por la adquisición de los equipos necesarios para el proceso v_j incluidos en el Apéndice C. C_{OPEX} y C_{CAPEX} se utilizan para calcular la Ganancia Total Anual que representa la función objetivo del criterio económico en la ecuación 4.20.

Las ecuaciones 4.20 a 4.38, los balances de materia y energía de las ecuaciones 3.13 a 3.17, y las restricciones de la Tabla 4.49 conforman el modelo de optimización. Además, se deben considerar los cálculos de desgomado para el contenido total de fósforo (ec. 4.1 y 4.2), de neutralización (ec. 4.3, 4.4 y 4.5), de blanqueado (ec. 4.6 y 4.7), de deodorización para el cálculo de vapor de agua (ec. 4.9) y pérdida de tocoferoles (ec. 4.11), y los modelos de las propiedades para el balance de energía (ec. 4.12 a 4.15).

El modelo fue implementado en el software GAMS IDE 24.0.2 utilizando el solucionador COUENNE, ya que este solucionador en particular se enfoca en encontrar óptimos globales de problemas MINLP no convexos, implementando métodos de linealización, reducción de límites, y algoritmos de ramificación y acotamiento (branch and bound) (Belotti et al., 2009).

4.7 Estrategia de solución.

4.7.1 Prueba preliminar para optimización mono-objetivo.

Con la finalidad de conocer el ambiente de programación en GAMS 24.0.2, se realizó inicialmente un ensayo de optimización mono-objetivo con los datos recolectados para la etapa de desgomado del aceite. Esta tarea ayuda para verificar que el solucionador arroje resultados congruentes, además de presentar un problema más simple que el original propuesto en la tesis como ejemplificación.

Para este caso corto, el problema de optimización se basa en las nueve opciones de desgomado incluidas en la superestructura (B_1 - B_9), donde las últimas dos son opciones intensificadas que integran la etapa de neutralización. El objetivo del desgomado es reducir la cantidad de fosfolípidos totales en el aceite crudo, calculado como ppm de fósforo.

La función mono-objetivo se define en maximizar las ganancias totales por la venta del aceite, tomando como consideración el precio para concentrados ω -3 en triacilglicéridos de menor porcentaje, es decir, MXN\$ 1,864.9 para 40% de ω -3, ya que este aceite aún no pasa por las etapas de modificación y concentrado. La ecuación 4.20 se modifica como:

$$\text{Max}(TP) = P_{\omega 3} - (C_{OPEX} + C_{CAPEX})_B \quad (4.39)$$

$$\text{S.a.: } C_{OPEX} = \sum_{b=1}^9 B_b OPEX_b (330 \times 24) \quad (4.40)$$

$$C_{CAPEX} = \sum_{b=1}^9 B_b CAPEX_b \quad (4.41)$$

$$P_{\omega 3} = 1864.9 (330 \times 24) F_B \quad (4.42)$$

$$\sum_{b=1}^9 B_b \leq 1 \quad (4.43)$$

Donde $CAPEX_b$ y $OPEX_b$ son los costos capitales y operativos del proceso B_b seleccionado, $P_{\omega 3}$ es el precio de venta en MXN\$/kg para el aceite desgomado con un flujo F_B en kg/h, considerando un año de trabajo (330 días de 24 horas). Al ser nueve opciones, se generan nueve variables binarias de decisión (B_1 a B_9). Entre estas opciones, el desgomado enzimático, la filtración con membranas, el desgomado especial Alfa-Lava® y la nano-neutralización son alternativas de procesos intensificados. Las eficiencias de separación de fosfolípidos, pérdidas de aceite neutro y conversión de reacción se encuentran en el Apéndice B; un resumen de estos datos se presenta en la Tabla 4.50. Los precios de reactivos y materiales necesarios se encuentran en el Apéndice C.

Tabla 4.50 Eficiencias de separación y conversiones en las opciones de desgomado.

Característica	Variable binaria (alternativa de desgomado)								
	^a B ₁	^b B ₂	^c B ₃	^d B ₄	^e B ₅	^f B ₆	^g B ₇	^h B ₈	ⁱ B ₉
<i>Eficien. de separación:</i>									
Aceite neutro (pérdida)	9%	10%	5.82%	21.6%	7.5%	10%	10%	10%	9%
Agua y jabones	95%	95%	95%	-	95%	95%	96%	95%	95%
Fosfolípidos HP	90%	91%	96%	96.8%	95.3%	94.8%	98.1%	93%	95%
Fosfolípidos NHP	5%	91%	96%	96.8%	95.3%	94.8%	98.1%	93%	95%
AGL	-	-	-	12.7%	10%	-	-	60%	60%
Solvente (hexano)	-	-	-	99.9%	-	-	-	-	-
<i>Conversión de rxn:</i>	-	55%	98%	-	55%	55%	98%	55%	55%

Referencias: (a) (Gupta, 2017); (b) (Dijkstra, 2013); (c) (Dijkstra, 2010); (d) (Manjula & Subramanian, 2006); (e) (Dijkstra & Van Opstal, 1989); (f) (Van de Sande & Segers, 1989) (g) (Choukri et al., 2001); (h) (Alfa Laval Inc., 2010); (i) (Svenson & Willits, 2014)

Este problema de optimización se programó en GAMS IDE 24.0.2, y se resolvió con el solucionador COUENNE utilizando un modelo MINLP para maximizar la ganancia anual, bajo la restricción de seleccionar solamente un tratamiento de desgomado. El código del programa se encuentra en el Apéndice G.

Los resultados de la optimización se encuentran resumidos en la Tabla 4.51, así como las estadísticas de resolución. El resultado óptimo indica que el desgomado TOP (B₅) consigue el mayor beneficio económico, alcanzando una ganancia total anual de 2,154,874,000 MXN\$ por un flujo de aceite desgomado de 146.33 kg/h, lo que implica que se pierden 15.59 kg/h del aceite crudo en el proceso. Este aceite contiene 21.33 ppm de fósforo, valor por debajo de la restricción establecida de un máximo de 50 ppm, cumpliendo así con el propósito de esta etapa.

Tabla 4.51 Resultados y estadísticas de la optimización mono-objetivo (desgomado).

Variables binarias	Valor	Estadísticas de la optimización	
B_1-B_4	0	<i>N° de restricciones</i>	4
B_5	1	<i>N° de variables</i>	90
B_6-B_9	0	<i>N° de no-ceros</i>	378
Variables positivas	Valor	<i>Variables binarias</i>	9
$OPEX_b$ (\$/h)	508.57	<i>Variables no-lineales</i>	77
$CAPEX_b$ (\$/año)	2,436,776.4	<i>Tiempo de ejecución</i>	0.24 segundos
F_B (kg/h)	146.33		
F^{Ph} (ppm)	21.33		
Valor óptimo			
$TotProfit = 2,154,874,000$			

Los tratamientos con enzimas y separaciones con membranas son atractivos ya que ofrecen mayor eficiencia en la eliminación de fosfolípidos y pueden ser alternativas amigables con el medio ambiente; sin embargo, desde el punto de vista económico, sus costos de inversión y operación aún son muy elevados para justificar su aplicación en el desgomado de aceites. Las opciones que integran desgomado y neutralización también pueden ser prometedoras, aunque para este ejemplo no se considera la neutralización.

Como aproximación inicial, el presente caso corto de optimización ayuda a reconocer qué tratamientos son más eficientes que otros, para más adelante evaluar junto con criterios ambientales y sociales. Además, será necesario considerar el resto de las etapas de la superestructura, por lo que se espera que la ganancia total anual vaya disminuyendo al incluir los costos de las etapas subsecuentes. De igual forma, esto puede complicar el modelo de optimización lo que dificultaría encontrar soluciones óptimas globales.

4.7.2 Resultados de la optimización mono-objetivo.

Previo a la optimización multi-objetivo, las funciones mono-objetivo sustentables fueron evaluadas por separado para probar el modelamiento planteado en las secciones 4.5 y 4.6. El método lexicográfico aplicado consiste en maximizar, en primera instancia, la ganancia total anual (TP), seguido de la minimización de la puntuación ACV para finalmente maximizar el porcentaje de ingresos compartidos (SR). Los resultados se muestran en la Tabla 4.52; es posible observar que TP y SR están estrechamente relacionados, ya que un beneficio económico favorable implicaría que se puede donar una mayor cantidad de producto. Estos criterios parecen ser antagónicos al puntaje ACV , ya que su mínimo óptimo implica el menor valor de ganancia en la matriz de pagos.

Tabla 4.52 Resultados de la optimización lexicográfica mono-objetivo.

Función objetivo	Maximizar TP	Minimizar ACV	Maximizar SR
TP (MXN\$/año)	9,401,682	3,598,482	6,489,522
ACV	543.6	454.9	816.3
SR (%)	8.13	12.59	21.06
Configuración de proceso óptima	$B_9, D_2, E_3, F_1, G_1, H_4, Y_1.$	$B_9, D_1, E_3, F_4, G_3, H_1, Y_1.$	$B_9, D_2, E_3, F_4, G_2, H_3, Y_1.$

La configuración óptima para TP considera una transesterificación química seguida de cromatografía con CO_2 supercrítico, con la cual se logra un concentrado con 82.7% p/p de ω -3. Este margen de ganancia se obtiene debido al menor costo del catalizador químico en comparación con los enzimáticos, aunque se trata de una

el resto de las funciones evaluadas; de esta forma se obtiene el rango de trabajo para cada función objetivo. Por ejemplo, para TP, el rango se toma desde 9,401,682 (óptimo o ideal) hasta 3,598,482 MXN/año (anti-ideal).

Posteriormente, se propone un intervalo de restricción (valor épsilon) para cada objetivo. Inicialmente, se proponen 10 intervalos, con lo cual se calculan los valores ϵ_i mediante la ecuación 3.19. En las Tabla 4.53 se muestran estos resultados.

Tabla 4.53 Cálculo de los valores épsilon para el problema de optimización.

Función objetivo	Punto anti-ideal (a)	Punto ideal (b)	Intervalo de restricción
TP (MXN\$/año)	3,598,482	9,401,682	$\epsilon_1 = 580,320.0$
ACV	816.3	454.9	$\epsilon_2 = -36.136$
SR (%)	8.13	21.06	$\epsilon_3 = 1.293$

Una vez que se tienen los intervalos, se determinan las restricciones que limitarán cada solución cuando el MINLP se resuelva para cada objetivo por separado. Estos valores se calculan restando el punto anti-ideal del valor épsilon, y repitiendo esta operación sucesivamente restando el mismo valor épsilon hasta alcanzar el punto óptimo, como se muestra en la Tabla 4.54. Cada intervalo de soluciones representa un problema MINLP que se resuelve tomando la función objetivo y agregando el resto de los valores obtenidos como restricciones del tipo menor o igual " \leq " (cuando la función objetivo se busca minimizar), o mayor o igual que " \geq " (cuando la función objetivo se busca maximizar).

Tabla 4.54 Valores de las restricciones por objetivo con 10 intervalos.

Intervalo	Restricciones		
	Objetivo 1: TP	Objetivo 2: ACV	Objetivo 3: SR
0	9,401,682	454.9	21.06
1	8,821,362	491.07	19.77
2	8,241,042	527.20	18.47
3	7,660,722	563.34	17.18
4	7,080,402	599.48	15.89
5	6,500,082	635.61	14.59
6	5,919,762	671.75	13.30
7	5,339,442	707.88	12.01
8	4,759,122	744.02	10.72
9	4,178,802	780.16	9.42
10	3,598,482	816.3	8.13

Los valores resultantes de las funciones objetivo de cada intervalo servirán para construir el frente de Pareto. Durante este proceso, algunas soluciones pueden tener problemas de convergencia como consecuencia de las diferentes configuraciones de búsqueda que tiene disponible el modelo de la superestructura y las no-linealidades en las ecuaciones. Los solucionadores tradicionales usualmente quedan detenidos en soluciones sub-óptimas o locales, de ahí la importancia de utilizar el solucionador COUENNE que tiene la capacidad de manejar términos con no convexidades y encontrar óptimos globales mediante una metodología branch and bound.

Además, para facilitar la búsqueda de soluciones y establecer las conexiones entre las etapas de la superestructura, se añadieron al modelo desigualdades disyuntivas del tipo Big-M; estas restricciones ayudan a delimitar el espacio de solución mediante la activación o desactivación de variables binarias:

$$F_{vj} = M_F \times Y_{djF}, \quad djF \in DJ \quad (4.44)$$

$$OPEX_{vj} = M_C \times Y_{djC}, \quad djC \in DJ \quad (4.45)$$

Donde Y_{djF} y Y_{djC} son variables binarias (0-1), F_{vj} representa el flujo de salida de aceite de la unidad v_j en cada etapa (variable continua) y $OPEX_{vj}$ el costo operativo de esa etapa seleccionada. M_F y M_C son coeficientes suficientemente grandes que se proponen para delimitar los valores máximos de flujos y costos. Por ejemplo, al ser el flujo inicial de aceite crudo de 162 kg/h, el coeficiente Big-M para la etapa de desgomado se propone de $M_F=162$, ya que el flujo de salida no podría tomar valores mayores. Estas delimitaciones facilitan la convergencia de soluciones y reducen el tiempo de ejecución del programa.

$$\left[\begin{array}{l} Y_{djF}, Y_{djC} \\ F_{vj} \leq \max F \\ OPEX_{vj} \leq \max OPEX \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l} Y_{djF}, Y_{djC} \\ F_{vj} = 0 \\ OPEX_{vj} = 0 \end{array} \right], \quad djF \in DJ, \quad djC \in DJ \quad (4.46)$$

Añadiendo estas restricciones y con los intervalos definidos, el algoritmo de optimización con restricción épsilon se realizó sistemáticamente de manera manual, llevando a cabo la optimización del programa y evaluación de objetivos en el ambiente GAMS introduciendo las restricciones una a una, y recopilando los puntos y datos en una hoja de cálculo EXCEL. Posteriormente, se recopilan y ordenan los datos para su análisis. Estos resultados se encuentran registrados en la Tabla 4.55.

Tabla 4.55 Resultados de los frentes de Pareto del problema de optimización.

#	TP (MXN\$/año)	ACV	SR (%)	Configuración de proceso	Omega-3 %p/p
I	9,401,682.2	543.65	8.13	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₁ , G ₁ , H ₄ , Y ₁	82.7
II	9,055,592.0	542.46	9.63	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₃ , G ₁ , H ₄ , Y ₁	84.2
III	8,889,874.8	543.65	8.84	B ₉ , D ₁ , E ₃ , F ₁ , G ₁ , H ₄ , Y ₁	83.7
IV	8,859,945.0	540.34	10.11	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₄ , G ₁ , H ₄ , Y ₁	82.1
V	8,682,196.2	459.31	9.50	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₄ , G ₁ , H ₅ , Y ₁	82.9
VI	8,327,397.8	792.97	14.69	B ₈ , D ₂ , E ₁ , F ₃ , G ₁ , H ₃ , Y ₁	75.5
VII	7,626,935.0	549.22	12.07	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₁ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	77.3
VIII	7,493,974.6	549.03	13.25	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₂ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	75.9
IX	7,153,272.8	545.71	14.47	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₄ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	66.1
X	7,040,816.4	544.18	14.50	B ₈ , D ₂ , E ₁ , F ₄ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	69.6
XI	6,687,264.2	458.94	12.64	B ₈ , D ₁ , E ₂ , F ₂ , G ₂ , H ₅ , Y ₁	71.1
XII	6,489,521.4	816.29	21.06	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₄ , G ₂ , H ₃ , Y ₁	74.6
XIII	6,345,033.2	458.77	13.91	B ₈ , D ₁ , E ₁ , F ₄ , G ₂ , H ₅ , Y ₁	66.3
XIV	5,794,059.0	778.48	21.01	B ₈ , D ₁ , E ₁ , F ₄ , G ₂ , H ₃ , Y ₁	73.3
XV	5,374,528.6	458.33	14.30	B ₉ , D ₂ , E ₁ , F ₄ , G ₃ , H ₅ , Y ₁	66.2
XVI	4,820,922.2	455.13	10.03	B ₉ , D ₁ , E ₁ , F ₄ , G ₂ , H ₁ , Y ₁	58.6
XVII	4,618,215.6	459.64	12.53	B ₈ , D ₂ , E ₁ , F ₄ , G ₂ , H ₂ , Y ₁	60.2
XVIII	3,598,481.7	454.93	12.59	B ₉ , D ₁ , E ₃ , F ₄ , G ₃ , H ₁ , Y ₁	58.2

Los frentes de Pareto en dos dimensiones obtenidos después de analizar 18 puntos (I-XVIII) muestran diversas tendencias. Excepto por algunos puntos con un evidente incremento en el impacto ambiental (debido a la selección de la alternativa H₃, ya que la extracción con CO₂ supercrítico consume gran cantidad de energía), el beneficio económico puede ser maximizado sin afectar significativamente las puntuaciones del Análisis de Ciclo de Vida con un rango de 450 a 550, como se puede observar en la Figura 4.41. Sin embargo, en el frente de Pareto de SR contra TP (Figura 4.42) se aprecia una tendencia a disminuir el indicador social cuando aumenta el beneficio económico. Esto puede ser debido a la relación entre la pureza del producto, el precio del mismo y los costos de operación que implican obtener un alto concentrado de ω -3. Seleccionar un proceso costoso resulta en una mayor pureza de ω -3, lo que incrementa su precio en el mercado, pero reduce la cantidad de producto que puede ser donado a la comunidad.

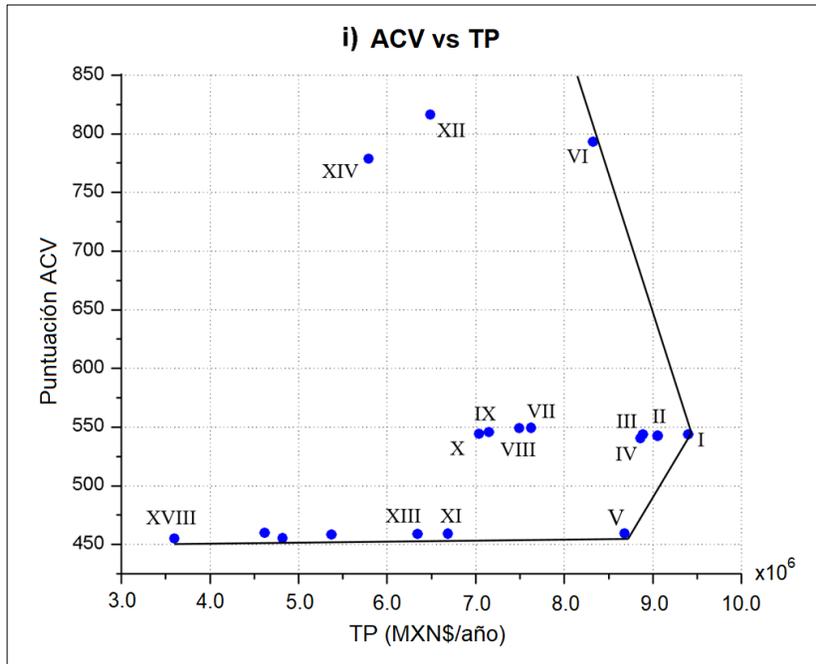


Figura 4.41 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios ACV y TP.

Por otro lado, las funciones objetivo *ACV* y *SR* muestran una relación antagónica, es decir, los objetivos entran en conflicto y al querer optimizar uno, el otro pierde optimalidad. De manera similar al análisis *ACV* contra *TP*, el porcentaje de ingresos compartidos puede incrementarse hasta 14% antes de que el impacto ambiental se dispare, como se muestra en la Figura 4.43.

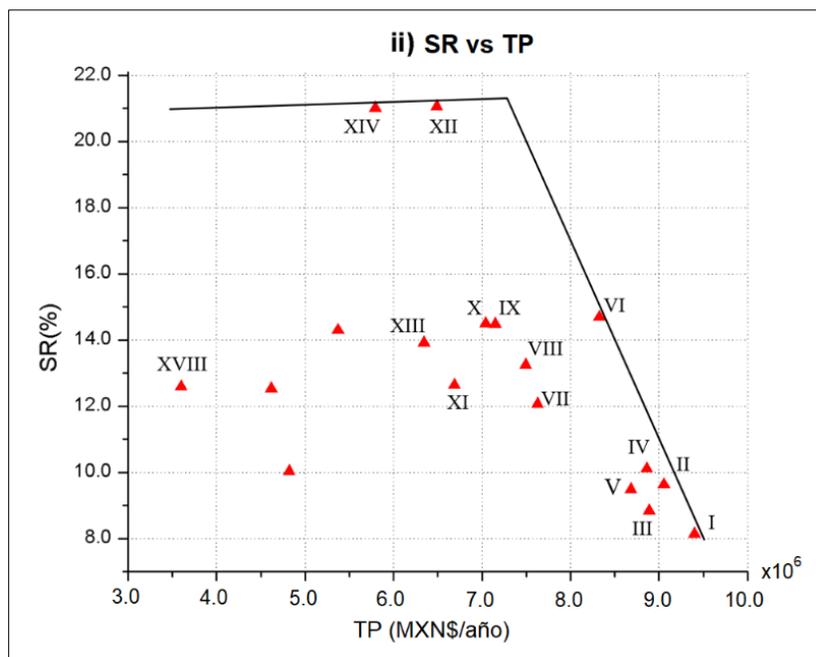


Figura 4.42 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios *SR* y *TP*.

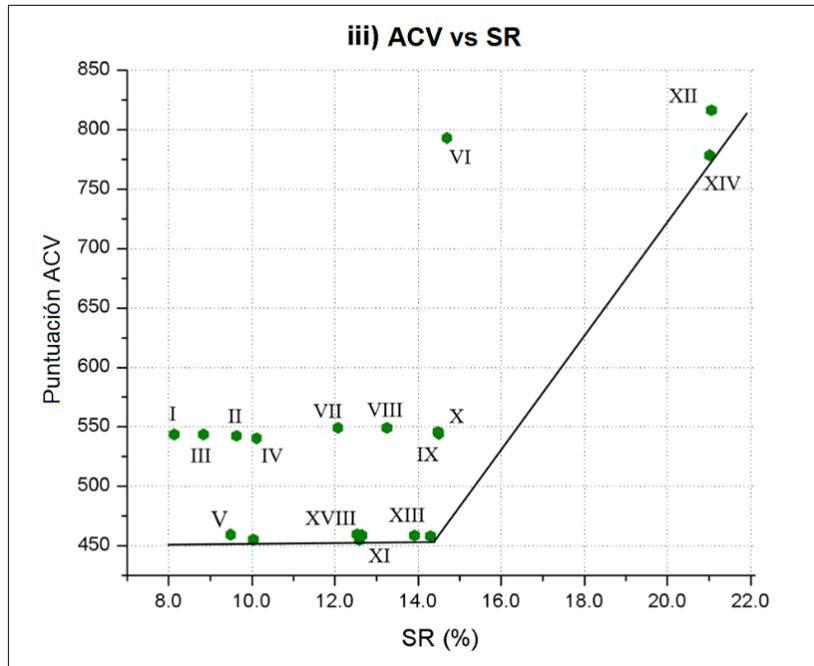


Figura 4.43 Frente de Pareto de dos dimensiones para los criterios ACV y SR.

Entre estos resultados, las alternativas con incidencia en las fronteras de los frentes de Pareto deben considerarse óptimas e igualmente factibles, por lo que es necesario implementar una metodología de validación para discernir la configuración de proceso que mejor cumpla con los criterios de la sustentabilidad.

4.8 Validación de resultados.

4.8.1 Evaluación de alternativas viables.

El análisis de los escenarios obtenidos mediante optimización multi-objetivo permite encontrar irregularidades en el modelado matemático y provee mayor información para entender el comportamiento de la superestructura propuesta. De los frentes de Pareto, las opciones que tienden a equilibrar los tres objetivos y moverse cerca de las líneas de frontera son de interés, ya que son opciones no dominadas que cumplen con la optimalidad de Pareto. Por lo tanto:

- Las opciones etiquetadas como VI, XII y XIV de la Tabla 4.55 son descartadas ya que presentan un comportamiento irregular y una puntuación alta de ACV.
- Las opciones XV a XVIII se descartan al tener un bajo beneficio económico.
- Las opciones I, II, III y V, a pesar de su buen desempeño económico, también son descartadas debido a los bajos valores del porcentaje SR.

- Además, se descartan las opciones IX y X ya que están localizadas lejos de las fronteras de Pareto, por lo que no son soluciones óptimas.

Después de este análisis, las opciones remanentes de interés son las configuraciones IV, VII, VIII, XI y XIII. Es importante considerar también configuraciones con opciones de procesos intensificados, ya que éstas presentan considerables oportunidades para mejorar el desempeño del proceso, tener flexibilidad para cambios y reducir el tamaño de la planta. Por ejemplo, el desgomado especial Alfa-Laval® (B₈) y la nano-neutralización (B₉) son opciones intensificadas que fueron seleccionadas en la mayor parte de los resultados de la optimización. Una evaluación comparativa utilizando herramientas adicionales puede ser de gran ayuda para evaluar las opciones restantes y obtener la mejor configuración de diseño óptimo sustentable.

4.8.2 Comparativa y validación mediante ACV y Análisis de Riesgos.

De las opciones restantes a analizar, es posible generar una evaluación con ACV tomando los indicadores Endpoint o Midpoint de las alternativas calculados en cada ejecución del programa de optimización. El valor ACV reportado en la Tabla 4.55 es una puntuación ponderada, el cual se obtiene de una evaluación de indicadores Endpoint (ver ejemplo de cálculo en el Apéndice E). Estos indicadores proporcionan una comparación más específica de las alternativas, por lo que es posible tomarlos como base para evaluar las cinco opciones restantes.

En la Figura 4.44 se muestra la comparativa de los indicadores Endpoint calculados para estas opciones. Después de descartar la mayoría de las opciones en el paso anterior, estas alternativas son relativamente similares entre ellas, aunque es posible notar que las opciones XI y XIII tienen un menor impacto en el indicador de daños a la salud humana, mientras que las opciones IV, VII y VIII son ligeramente menos dañinas para el agotamiento de recursos, es decir, consumen menos agua, combustibles y minerales. Esta diferencia es debido al uso de cromatografía con CO₂ supercrítico (H₄) en estas tres opciones, que, si bien el uso de CO₂ es considerado dañino para la salud humana, requiere menos recursos que la cromatografía argentométrica (H₅) seleccionada en las opciones XI y XIII.

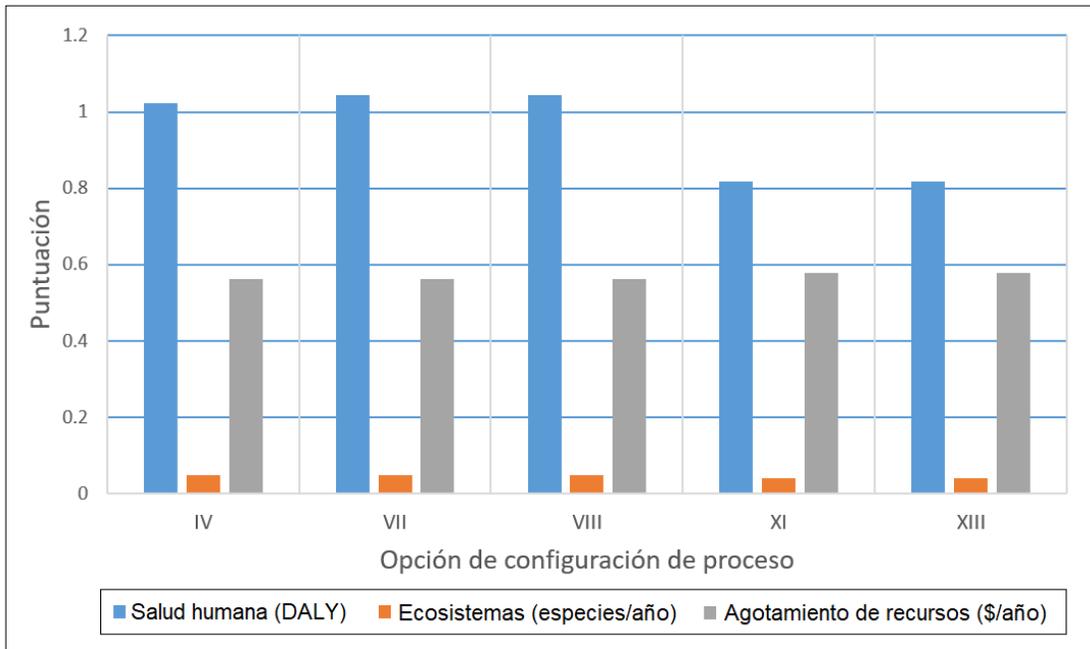


Figura 4.44 Comparativa ACV de las opciones de procesamiento prometedoras.

De igual forma, es posible realizar una evaluación comparativa mediante el Análisis de Riesgos. Como ya se ha discutido en la sección 3.6.2, el Índice de Seguridad Inherente permite determinar cuantitativamente de manera sencilla el riesgo que existe y la seguridad industrial de cada etapa en la configuración del proceso. Este indicador ISI es una sumatoria de los valores calculados para cada etapa por separado, y considera riesgos inherentes a las sustancias químicas involucradas y a las condiciones de operación del proceso. Para ejemplificar el cálculo de ISI, en el Apéndice F se encuentran los criterios de evaluación, la determinación del ISI para una opción de desgomado y los valores finales calculados para todas las opciones de la superestructura.

Mediante estos datos se realiza la evaluación del Análisis de Riesgos de las cinco configuraciones de proceso remanentes, mostrados en la Tabla 4.56. Mientras mayor sea el puntaje ISI obtenido, la opción se considera menos segura, por lo que se deben buscar opciones con menor ISI para el diseño óptimo.

Tabla 4.56 Comparativa del Índice de Seguridad Inherente (ISI) para las opciones prometedoras.

# Opción	Configuración de proceso / ISI individual							ISI Total
IV	B ₉	D ₂	E ₃	F ₄	G ₁	H ₄	Y ₁	Σ=84
	18	8	10	8	20	11	9	
VII	B ₉	D ₂	E ₃	F ₁	G ₂	H ₄	Y ₁	Σ=83
	18	8	10	10	17	11	9	
VIII	B ₉	D ₂	E ₃	F ₂	G ₂	H ₄	Y ₁	Σ=83
	18	8	10	10	17	11	9	
XI	B ₈	D ₁	E ₂	F ₂	G ₂	H ₅	Y ₁	Σ=86
	14	9	10	10	17	17	9	
XIII	B ₈	D ₁	E ₁	F ₄	G ₂	H ₅	Y ₁	Σ=86
	14	9	12	8	17	17	9	

Los resultados indican que las opciones VII y VIII son los diseños más seguros al obtener el menor ISI, mientras que XI y XIII presentan un mayor riesgo en general. La seguridad de una planta es parte importante del criterio social de la sustentabilidad, sin embargo, considerando que en los indicadores ACV Endpoint tuvieron un mejor desempeño las opciones con mayor riesgo en el proceso, se decide descartar la opción XIII que tiene el peor desempeño económico de las cinco. La opción IV también es descartada al tener mayor ISI que las opciones VII y VIII, además de menor porcentaje de SR.

El anterior análisis deja a las opciones VII, VIII y XI como las más prometedoras, por lo que se lleva a cabo una simulación rigurosa de estos procesos mediante el software SuperPro Designer[®]. Para esta tarea, la base de datos creada en la primera etapa de la metodología utilizada en el presente trabajo ayuda a complementar la información requerida por el programa, y realizar una simulación más robusta y rigurosa.

4.8.3 Diagramas de flujo en SuperPro Designer[®].

Los diagramas de proceso en SuperPro Designer[®] de las opciones VII, VIII y XI se muestran en las Figuras 4.45, 4.46 y 4.47 respectivamente. El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la Tabla 4.57. Como base de cálculo se consideran los 162 kg/h de alimentación de aceite de pescado crudo, que consta de los componentes *k1-k10* establecidos en la definición del caso de estudio a partir del análisis experimental del aceite, la información recopilada en la base de datos y las propiedades físicas y termodinámicas.

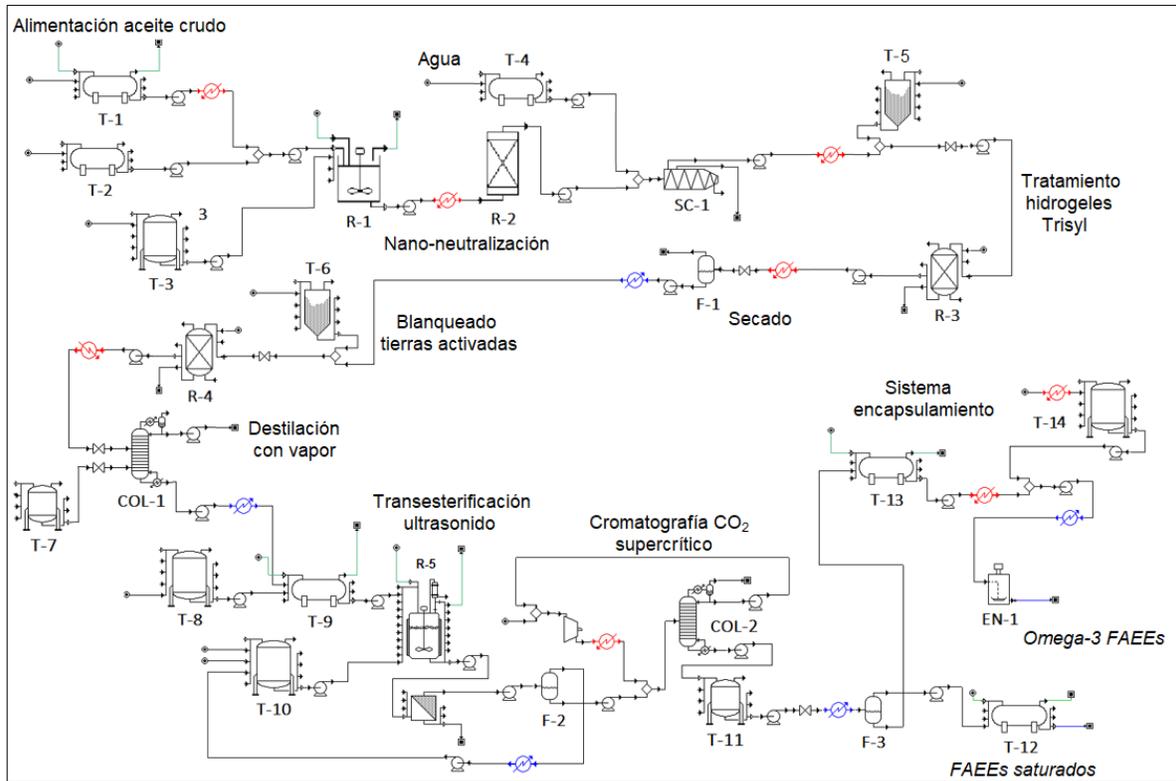


Figura 4.45 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VII.

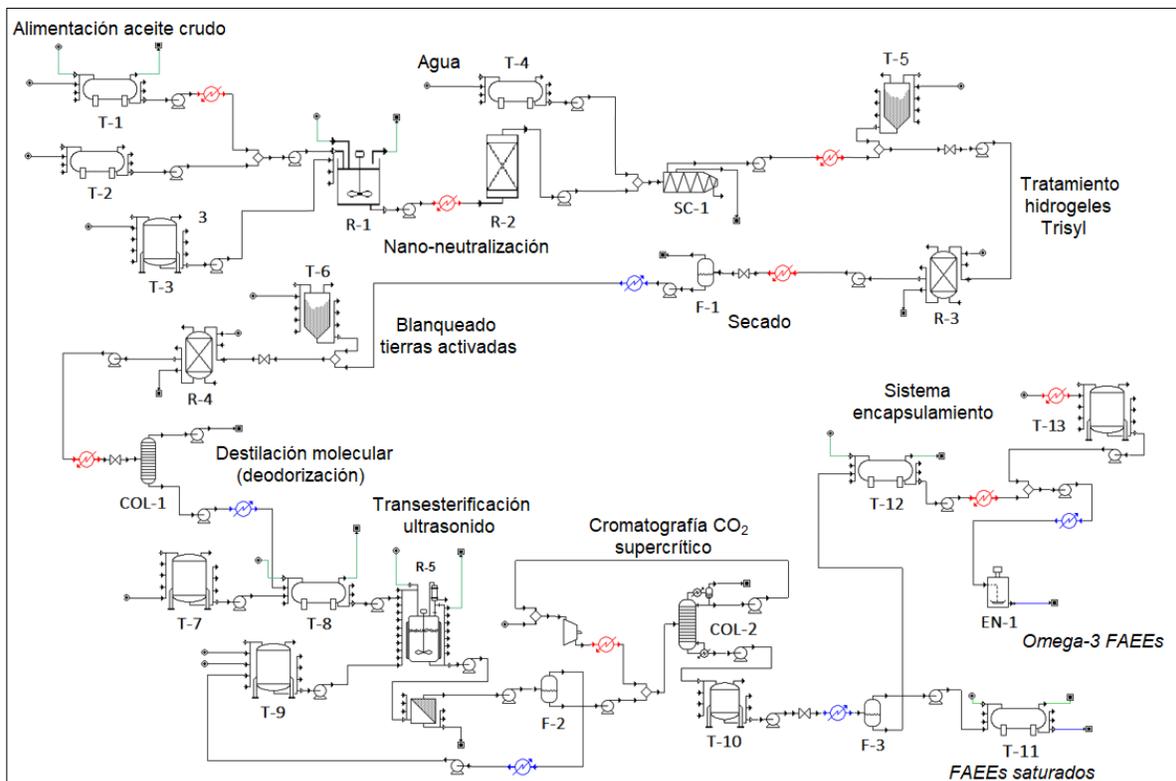


Figura 4.46 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VIII.

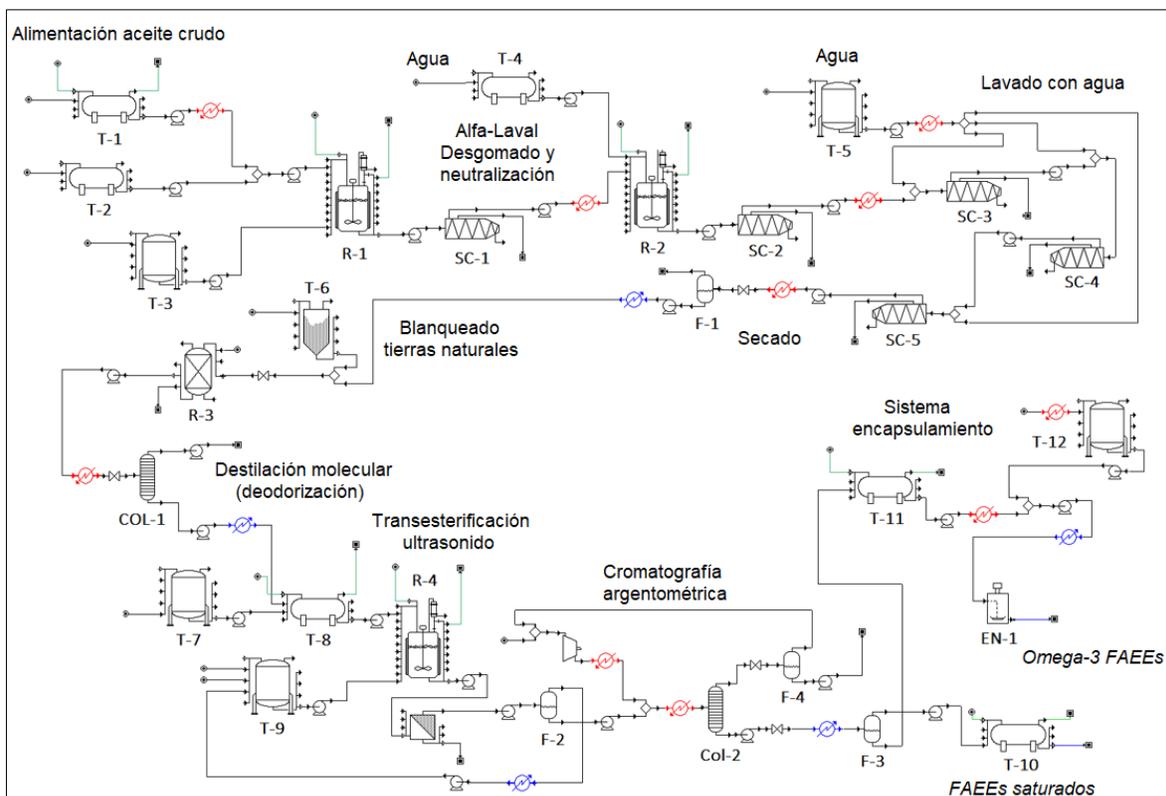


Figura 4.47 Diagrama de proceso en SuperPro Designer® de la opción XI.

Tabla 4.57 Resultados de la evaluación comparativa de las opciones óptimas.

Características/Opción	VII	VIII	XI
Configuración	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₁ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₂ , G ₂ , H ₄ , Y ₁	B ₈ , D ₁ , E ₂ , F ₂ , G ₂ , H ₅ , Y ₁
Ganancia Total <i>TP</i> (MXN/año)	7,626,935.0	7,493,974.6	6,687,264.2
OPEX (\$MXN/h)	11,172.4	12,503.1	16,392.2
CAPEX (\$MXN)	29,781,900	29,662,200	27,816,400
Puntuación ACV	549.22	549.03	458.94
Endpoint HH (DALY)	1.044	1.043	0.819
Endpoint ED (esp./año)	0.049	0.049	0.039
Endpoint RA (US\$/año)	0.561	0.561	0.578
Indicador social <i>SR</i> (%)	12.07	13.25	12.64
Índice de Seg. Inherente ISI	83	83	86
% Omega-3 FAEEs en producto	77.3	75.9	71.1
Flujo de aceite Omega-3 (kg/h)	67.21	66.94	57.74
Flujo de fracción saturada (kg/h)	67.37	67.36	59.24

4.8.4 Diseño óptimo sustentable final.

Con base a los resultados obtenidos, la configuración óptima que mejor cumple con los criterios de la sustentabilidad es la opción VIII, ya que presenta un más amplio beneficio económico, social y de seguridad en comparación con la opción XI. En cuanto a la opción VII es bastante similar excepto por el uso de destilación convencional para la etapa de deodorización, mientras que la opción elegida utiliza destilación molecular, una opción de proceso intensificado, lo que permite obtener una puntuación ACV ligeramente menor, así como mayor porcentaje de producto donado a la comunidad.

El proceso VIII comienza con la alimentación del aceite crudo a una etapa de nano-neutralización (ver figura 4.46). El aceite es mezclado rápidamente en un tanque (R-1) con ácido fosfórico, hidróxido de sodio y agua calculados estequiométricamente, para posteriormente pasar al reactor de nano-neutralización donde es bombeado a una presión de 6900 kPa y 60°C. A la salida del reactor, se agrega agua a la mezcla para después entrar a un separador centrífugo (SC-1), donde se separan las gomas y jabones formados, obteniendo un aceite desgomado y neutralizado. Este aceite pasa a un tratamiento con hidrogeles de sílice o Trisyl[®], donde se mezcla con estos geles en un tanque (R-3) a 75°C bajo vacío (6.7 KPa), ayudando a retirar los restos de jabones y fosfolípidos remanentes en el aceite. Luego, se retira la humedad en un secador (F-1) a 100°C bajo vacío, evitando el contacto con aire para disminuir los efectos de la oxidación.

Posteriormente, el aceite es blanqueado mediante tierras activadas; el aceite se calienta bajo vacío nuevamente (100°C, 5,000 Pa) y es mezclado con 2% de tierras activadas (R-4) para absorber los pigmentos y trazas de jabones, agua y gomas. EL aceite es filtrado y bombeado a una torre de destilación molecular (COL-1) para remover los compuestos volátiles odoríferos (150°C, 1 Pa). El aceite ahora refinado es almacenado en un tanque (T-8). La siguiente etapa es la modificación, donde se selecciona una transesterificación asistida con ultrasonido (R-5) para convertir los TAGs del aceite en FAEEs utilizando 0.8% p/p de etóxido de sodio como catalizador y etanol en una relación 6:1 molar. El equipo trabaja a 300 kPa, 60°C y una frecuencia de 35 kHz, logrando una conversión del 98% (Armenta et al., 2007). El producto es lavado y el etanol sin convertir es recirculado mediante destilación flash (F-2). Para separar las fracciones de FAEEs se utiliza cromatografía con CO₂ supercrítico con una columna de octadecilsilano (COL-2) a 65°C y 14,500 kPa, con 25 kg de CO₂ por kg de aceite. Los ésteres etílicos ricos en ω -3 son recuperados y purificados para separarlos de la fracción de saturados, y el CO₂ es recirculado al proceso. Finalmente, el concentrado de ω -3 es alimentado al proceso de encapsulado y agregación de antioxidante (EN-1), donde se forman cápsulas

“softgel” de 1 gramo de aceite y están listas para ser vendidas como suplementos. Con respecto a la fracción de FAEEs saturados, estos pueden ser vendidos o utilizados como biodiesel para mejorar la rentabilidad del proceso y cerrar el modelo de Economía Circular.

La producción obtenida es de 66.94 kg/h con un concentrado de 75.9% de ω -3 FAEEs. Esta alternativa obtiene un *TP* de 7,493,974.60 \$/año, una puntuación final *ACV* de 549.03, un valor *ISI* de 83, y un porcentaje de 13.25 de producto donado a la comunidad, logrando un equilibrio entre los criterios sustentables estudiados.

Con la finalidad de resaltar la importancia de la incorporación de *ACV* y procesos intensificados en la selección de un diseño de proceso, se desarrolló un caso de estudio de procesamiento “tradicional” de aceite de pescado para contrastarlo con el diseño óptimo. Usualmente, las etapas de procesamiento más empleadas por la industria son las siguientes (Oterhals & Vogt, 2013): desgomado ácido (B_2), neutralización química “long-mix” (C_2), lavado y secado con agua (D_1), blanqueado con tierras activadas (E_3), destilación convencional con arrastre de vapor (F_1), modificación química (G_1) y destilación molecular (H_1) para el concentrado de ω -3. La simulación de este proceso se observa en la Figura 4.48 y los resultados comparativos con la opción óptima sustentable se muestran en la Figura 4.49.

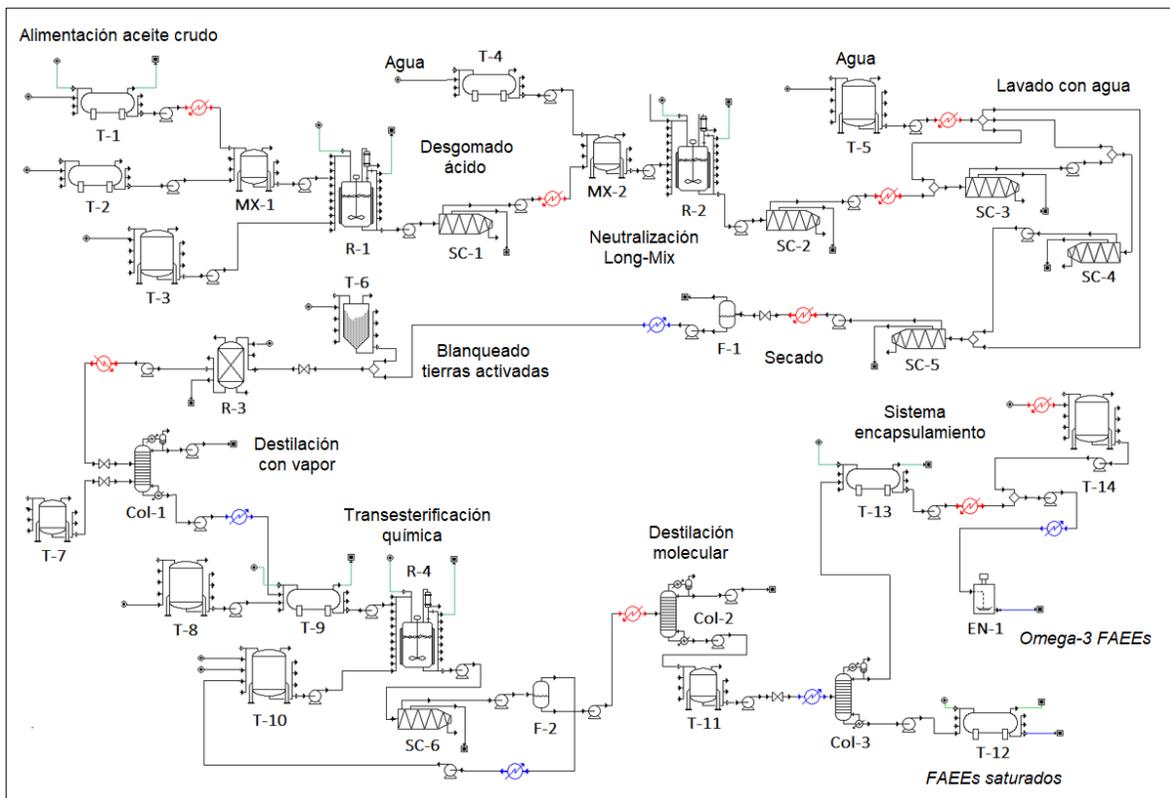


Figura 4.48 Diagrama de proceso en SuperPro Designer® de la opción tradicional no intensificada ni optimizada.

En primera instancia, se observa que el proceso tradicional requiere una mayor cantidad de equipos y unidades de procesamiento que el diseño óptimo de la Figura 4.46. Las ganancias totales son prácticamente del doble, al igual que el porcentaje de producto donado. La puntuación global ACV y los indicadores Endpoint disminuyen para el diseño óptimo, al igual que el Índice de Seguridad Inherente, por lo que es evidente que el proceso óptimo intensificado es más seguro y ambientalmente benigno, integrando todos los criterios de la sustentabilidad en el diseño de proceso.

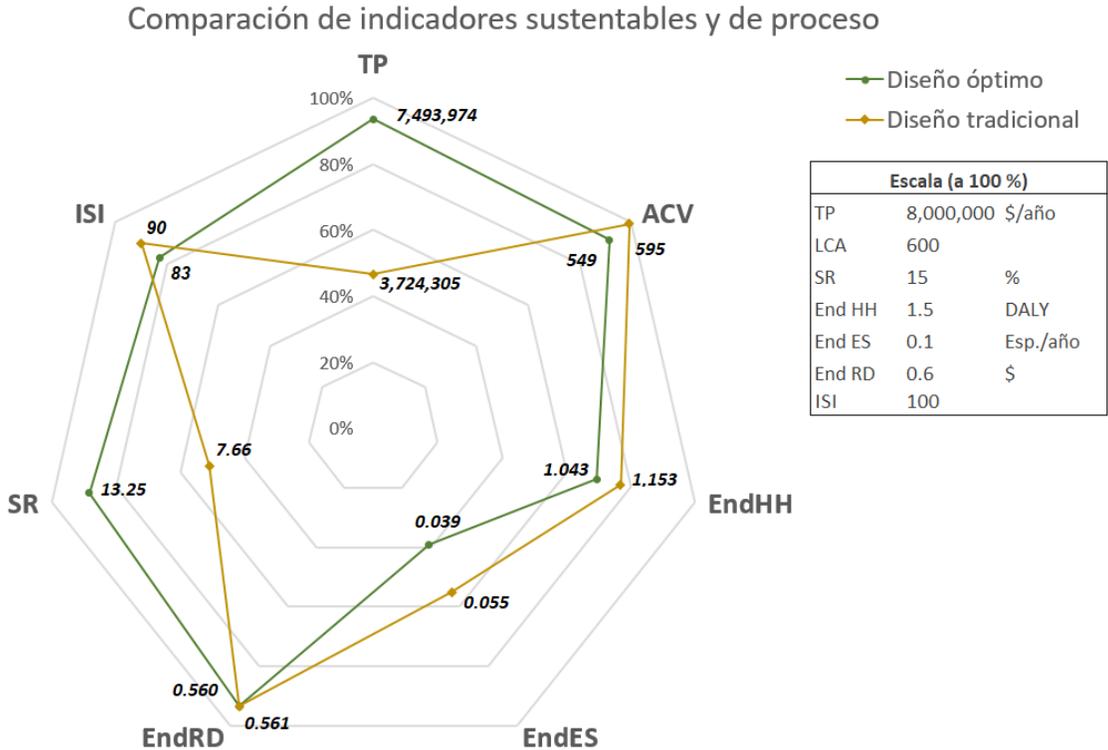


Figura 4.49 Indicadores sustentables para la comparación del diseño óptimo y el proceso tradicional de concentrado de Omega-3. TP=Ganancia Total Anual; ACV=Indicador de Análisis de Ciclo de Vida; EndHH=Indicador Endpoint de salud humana; EndES=Indicador Endpoint de daño a ecosistemas; EndRD=Indicador Endpoint de agotamiento de recursos; SR=Porcentaje de ingresos compartidos; ISI=Índice de Seguridad Inherente.

5. Capítulo Cinco. Conclusiones

La revalorización de desechos y subproductos, principalmente en industrias alimenticias y oleoquímicas, es parte fundamental dentro de la necesaria transición hacia un modelo económico más sustentable y de carácter circular. En la metodología propuesta en el presente trabajo, diferentes herramientas y técnicas bajo este enfoque sustentable se lograron integrar para abordar un caso de estudio que involucra la producción de concentrados de Omega-3 a partir de aceite de pescado desechado.

De manera objetiva, los resultados obtenidos son los siguientes:

- i) Se consiguió recopilar una base de datos con propiedades físicas y termodinámicas de compuestos lipídicos, así como de los métodos de predicción adecuados para complementar las propiedades cuando escasean datos experimentales.
- ii) La base de datos incluye también información teórica y práctica para la síntesis de procesos de refinación de aceites y concentrado de ácidos grasos de interés nutracéutico, lo que sirve como precedente académico para futuros trabajos relacionados al procesamiento de lípidos.
- iii) Se consiguió realizar una caracterización básica experimental de las muestras de aceite de atún para determinar parámetros críticos de calidad, así como su perfil de ácidos grasos y corroborar la presencia de Omega-3, particularmente DHA en un 26% aproximadamente. Estos datos son prometedores para buscar una aplicación en la industria y llevar los resultados obtenidos a la práctica.
- iv) Se formuló un modelo matemático de optimización que permite evaluar los tres criterios de la sustentabilidad de manera funcional, además de incluir una evaluación comparativa utilizando un enfoque más profundo del Análisis de Ciclo de Vida, así como del análisis de riesgos. Esta metodología permitió obtener un diseño óptimo sustentable que mejora en gran medida los indicadores analizados en comparación con un proceso tradicional. La implementación de las opciones de proceso se realizó en el simulador SuperPro Designer® para obtener resultados rigurosos.

- v) La superestructura planteada permite visualizar una gran cantidad de procesos disponibles para el procesamiento de aceites marinos, y tiene el potencial de ser replanteada con otros procesos nuevos para extender su aplicación a distintos tipos de sistemas oleoquímicos.
- vi) Se evaluaron opciones de Intensificación de Procesos, obteniendo resultados prometedores para su implementación en comparación con opciones convencionales de procesamiento.
- vii) El proceso diseñado demostró ser rentable económicamente, además de tener la capacidad de incluir un beneficio social al donar un porcentaje de los suplementos producidos a las comunidades más necesitadas.

Con base en los resultados obtenidos de los distintos escenarios, la elección de alternativas en diferentes etapas puede tener un efecto significativo en el impacto ambiental, económico o social final inherente al producto, generando así varias formas de mejorar el modelo de Economía Circular. El objetivo principal de la Economía Circular es optimizar los flujos de material y energía a través del funcionamiento cuasi-cíclico del sistema, de la misma manera que funciona un ecosistema natural. En este contexto, el diseño de proceso más rentable no siempre es la opción más sustentable y, por lo tanto, maximizar la ventaja económica no garantiza la implementación de una Economía Circular.

El desarrollo futuro de la industria no debe dejar de lado los problemas sociales y debe enfocarse en proporcionar productos de calidad y accesibles a las comunidades que representan la fuerza laboral y el progreso de la humanidad de manera cooperativa. En conclusión, la revalorización de residuos de alimentos (aceite de pescado) en un enfoque de Economía Circular es una oportunidad para cerrar el nexo entre alimentos, agua y energía, así como incorporar la perspectiva sustentable al progreso humano.

6. Capítulo Seis. Trabajo a Futuro

Algunas posibles aplicaciones pueden surgir al analizar los resultados y limitantes del presente trabajo, del cual se desprenden distintos enfoques de trabajo a futuro:

- i) En esta tesis no toma en cuenta la variabilidad de la composición en aceites marinos, ya que su perfil lipídico depende de la región y la estación del año en que son pescados. Esto puede llevar a la implementación de un problema de optimización bajo incertidumbre y análisis de sensibilidad que permita lidiar con esta situación.
- ii) Incorporar otros análisis a la caracterización experimental del aceite con la finalidad de tener datos más completos que sean de utilidad para el modelado del proceso; por ejemplo, calcular propiedades termodinámicas o el perfil de triacilglicéridos del aceite.
- iii) Probar otras funciones objetivo como valor presente neto o retorno sobre la inversión, donde se incluyen flujos de efectivo.
- iv) Trabajo actual y futuro implica la incorporación de otros índices de evaluación social, ya que es el criterio de la sustentabilidad que menor atención suele recibir en el diseño de procesos.
- v) Incorporar la integración del tratamiento de aguas residuales y desechos del proceso.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que, aumentar la complejidad del sistema al incorporar y evaluar mayor número de funciones objetivo sustentables, o al agregar opciones/alternativas de proceso a la superestructura, puede generar fuentes de no-convexidades y complicar la resolución del problema de optimización. Por lo tanto, la implementación de estrategias de modelado matemático y una evaluación continua del modelo propuesto es siempre necesaria para garantizar la correcta resolución del mismo.

7. Referencias

- ACGIH. (2012). *TLVs and BEIs. Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. Appendix B* (7^{ma} ed.). American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).
- Adeoti, I. A., & Hawboldt, K. (2014). A review of lipid extraction from fish processing by-product for use as a biofuel. *Biomass and Bioenergy*, 63, 330–340.
- Akoh, C. C., & Min, D. B. (2002). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (2^a ed.). Marcel Dekker Inc.
- Alfa Laval Inc. (2010). *Multiple choice for fats and oils refining: Alfa Laval degumming and neutralization solutions*. 2010 Report, Sweden.
- Alkio, M., Gonzalez, C., Jäntti, M., & Aaltonen, O. (2000). Purification of polyunsaturated fatty acid esters from tuna oil with supercritical fluid chromatography. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 315–321.
- Álvarez del Castillo-Romo, A., Morales-Rodríguez, R., & Román-Martínez, A. (2018). Multiobjective optimization for the socio-eco-efficient conversion of lignocellulosic biomass to biofuels and bioproducts. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(3), 603–620.
- Ambrose, D. (1978). Correlation and estimation of vapor–liquid critical properties. I. Critical temperatures of organic components. *NPL Report Chem. National Physical Laboratory, Teddington, UK*, 92(09).
- André Feil, A., & Schreiber, D. (2017). Sustainability and sustainable development: unraveling overlays and scope of their meanings. *Cadernos EBAPE.BR*, 14(3), 667–681.
- Angulo, B., Fraile, J. M., Gil, L., & Herrerías, C. I. (2020). Comparison of Chemical and Enzymatic Methods for the Transesterification of Waste Fish Oil Fatty Ethyl Esters with Different Alcohols. *ACS Omega*, 5(3), 1479–1487.
- AOCS. (2003a). *Introduction to the Processing of Fats and Oils*. American Oil Chemists' Society. Champaign, Illinois.
- AOCS. (2003b). *Official method Cd 18-90. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Anisidine value*. American Oil Chemists' Society.
- AOCS. (2003c). *Official method Cd 1d-92. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Iodine Value of Fats and Oils Cyclohexane-Acetic Acid Method*.

American Oil Chemists' Society.

AOCS. (2003d). *Official method Cd 8b-90. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Peroxide value*. American Oil Chemists' Society.

AOCS. (2009a). *Official method Ca 5a-40. Sampling and analysis of commercial fats and oils: free fatty acids*. American Oil Chemists' Society.

AOCS. (2009b). *Official Method Ce 1b-89. Sampling and analysis of commercial fats and oils: fatty acid composition of marine oils by GLC*. American Oil Chemists' Society.

Arab-tehrany, E., Jacquot, M., Gaiani, C., Imran, M., Linder, M., Universit, N., Les, V., & Cedex, N. (2012). Beneficial effects and oxidative stability of polyunsaturated fatty acids. *Trends in Food Science & Technology*, 25(1), 24–33.

Armenta, R. E., Vinatoru, M., Burja, A. M., Kralovec, J. A., & Barrow, C. J. (2007). Transesterification of Fish Oil to Produce Fatty Acid Ethyl Esters Using Ultrasonic Energy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(11), 1045–1052.

Arora, J. S. (2017). Multi-objective Optimum Design Concepts and Methods. En *Introduction to Optimum Design* (4th Ed., pp. 771–794). Elsevier Inc.

Ashour, I., & Wennersten, R. (1989). Modified Carnahan-Starling-Soave equation for the calculation of vapor pressures for saturated fatty acids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2(2–3), 73–79.

Avinash, A., & Murugesan, A. (2017). Economic analysis of biodiesel production from waste cooking oil. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(10), 890–894.

Azapig, A., & Perdan, S. (2000). Indicators of sustainable development for industry: a general framework. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(4), 243–261.

Bakshi, B. R. (2014). Methods and tools for sustainable process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 6, 69–74.

Balle, T., & Cowen, D. (2013). Enzymatic concentration of Omega-3 fatty acids. En F. De Meester, R. R. Watson, & S. Zibadi (Eds.), *Omega-6/3 Fatty Acids: Functions, Sustainability Strategies and Perspectives* (pp. 341–352). Springer Science & Business Media.

- Banchero, M., Kusumaningtyas, R. D., & Gozzelino, G. (2014). Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol - A simulation case-study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4242–4249.
- Barr, W. J., & Landis, A. E. (2018). Comparative life cycle assessment of a commercial algal multiproduct biorefinery and wild caught fishery for small pelagic fish. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 23(5), 1141–1150.
- Baumann, H., & Tillman, A.-M. (2004). *The Hitch Hiker's Guide to LCA - An orientation in LCA methodology and application* (1.3^a ed.). Studentlitteratur AB, Lund.
- Beare-Rogers, J. L., Dieffenbacher, A., & Holm, J. V. (2001). Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 685–744.
- Belarbi, E. H., Molina, E., & Chisti, Y. (2000). A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. *Enzyme and Microbial Technology*, 26(7), 516–529.
- Belotti, P., Lee, J., Liberti, L., Margot, F., & Wächter, A. (2009). Branching and bounds tightening techniques for non-convex MINLP. *Optimization Methods and Software*, 24(4–5), 597–634.
- Bernal, J. L., Martín, M. T., & Toribio, L. (2013). Supercritical fluid chromatography in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 1313, 24–36.
- Bertran, M. O., Frauzem, R., Sanchez-Arcilla, A. S., Zhang, L., Woodley, J. M., & Gani, R. (2017). A generic methodology for processing route synthesis and design based on superstructure optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 106, 892–910.
- Bhattacharyya, S., & Bhattacharyya, D. K. (1989). Biorefining of high acid rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(12), 1809–1811.
- Bhosle, B. M., & Subramanian, R. (2005). New approaches in deacidification of edible oils - A review. *Journal of Food Engineering*, 69(4), 481–494.
- Biegler, L. T., & Grossmann, I. E. (2004). Retrospective on optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 28(8), 1169–1192.
- Biegler, L. T., Westerberg, A., & Grossmann, I. E. (1999). *Systematic Methods of Chemical Process Design*. Prentice Hall International Series.
- Bimbo, A. P. (1998). Guidelines for characterizing food-grade fish oil. *INFORM*, 9(5), 473–483.

- Bimbo, A. P. (2007). The Production and Processing of Marine Oils. En H. Breivik (Ed.), *Long Chain Omega-3 Specialty Oils* (pp. 77–109). The Oily Press Bridgwater England.
- Blanco Rodríguez, P. (2007). *Diseño de una planta piloto de refinación de aceites vegetales*. (tesis de pregrado) Universidad de Cádiz, España.
- Bockisch, M. (1998). *Fats and oils handbook*. AOCS Press. Champaign, Illinois.
- Bonilla-Mendez, J. R., & Hoyos-Concha, J. L. (2018). Methods of extraction, refining and concentration of fish oil as a source of omega-3 fatty acids. *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 19(3), 645–668.
- Breivik, H. (2007). *Long-chain omega-3 specialty oils*. Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition. The Oily Press: Porsgrunn, Norway.
- Breivik, H., Haraldsson, G. G., & Kristinsson, B. (1997). Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), 1425–1429.
- Bucio, S. L., Solaesa, Á. G., Sanz, M. T., Melgosa, R., Beltrán, S., & Sovová, H. (2015). Kinetic study for the ethanolysis of fish oil catalyzed by Lipozyme® 435 in different reaction media. *Journal of Oleo Science*, 64(4), 431–441.
- Calder, P. C. (2014). Very long chain omega-3 (n-3) fatty acids and human health. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), 1280–1300.
- Carvajal, A. K., & Mozuraityte, R. (2016). Fish Oils: Production and Properties. *Encyclopedia of Food and Health*, 693–698.
- Carvajal, Ana Karina, Mozuraityte, R., Standal, I. B., Storrø, I., & Aursand, M. (2014). Antioxidants in fish oil production for improved quality. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(9), 1611–1621.
- Carvalho, A., Mimoso, A. F., Mendes, A. N., & Matos, H. A. (2014). From a literature review to a framework for environmental process impact assessment index. *Journal of Cleaner Production*, 64, 36–62.
- Ceriani, R., Gani, R., & Liu, Y. A. (2013). Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 53–59.
- Ceriani, R., Gani, R., & Meirelles, A. J. A. (2009). Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 283(1–2), 49–55.

- Ceriani, R., Gonçalves, C. B., & Coutinho, J. A. P. (2011). Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy and Fuels*, 25(8), 3712–3717.
- Ceriani, R., & Meirelles, A. J. A. (2004). Simulation of continuous deodorizers: Effects on product streams. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(11), 1059–1069.
- Chakrabarty, M. M. (2003). *Chemistry and Technology of Oils & Fats* (Vol. 1). Allied Publishers.
- Chakraborty, K., & Joseph, D. (2015). Production and characterization of refined oils obtained from indian oil sardine (*Sardinella longiceps*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(3), 998–1009.
- Chakraborty, K., & Raj, R. P. (2007). Eicosapentaenoic acid enrichment from sardine oil by argentation chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(18), 7586–7595.
- Chein-Hsiun, T. (1995). Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure. *Chemical Engineering Science*, 50(22), 3515–3520.
- Chircop, K., & Zammit-Mangion, D. (2013). On Epsilon-Constraint Based Methods for the Generation of Pareto Frontiers. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*, 3, 279–289.
- Choukri, A., Kinany, M. A., Gibon, V., Tirtiaux, A., & Jamil, S. (2001). Improved oil treatment conditions for soft degumming. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(11), 1157–1160.
- Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R., & Pagliaro, M. (2017). Enhancing and improving the extraction of omega-3 from fish oil. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 5, 54–59.
- Constantinou, L., & Gani, R. (1994). New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE Journal*, 40(10), 1697–1710.
- Cowan, J. C. (1976). Degumming, refining, bleaching, and deodorization theory. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6), 344–346.
- Crexi, V. T., Monte, M. L., Soares, L. A. de S., & Pinto, L. A. A. (2010). Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. *Food Chemistry*, 119(3), 945–950.
- Cunha, D. C., Crexi, T., Antonio, L., & Pinto, A. (2009). Winterization of fish oil with solvent. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(1), 207–213.

- Cunico, L. P., Ceriani, R., Sarup, B., O'Connell, J. P., & Gani, R. (2014). Data, analysis and modeling of physical properties for process design of systems involving lipids. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 318–327.
- Cunico, L. P., Hukkerikar, A. S., Ceriani, R., Sarup, B., & Gani, R. (2013). Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. *Fluid Phase Equilibria*, 357, 2–18.
- Damaceno, D. S., Perederic, O. A., Ceriani, R., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. (2018). Improvement of predictive tools for vapor-liquid equilibrium based on group contribution methods applied to lipid technology. *Fluid Phase Equilibria*, 470, 249–258.
- Das, U. (2006). Essential Fatty Acids - A Review. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 7(6), 467–482.
- Dayton, C. L. G. (2014). Enzymatic Interesterification. En W.E. Farr, A. Proctor (Ed.), *Green Vegetable Oil Processing* (pp. 205–224). AOCS Press.
- Dayton, C. L. G., & Galhardo, F. (2014). Enzymatic Degumming. En W.E. Farr, A. Proctor (Ed.), *Green Vegetable Oil Processing*. (pp. 107–145). AOCS Press.
- De Greyt, W. F. J. (2012). Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(10), 1126–1139.
- Dean, J. A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*. (2^a ed.). McGraw-Hill.
- DeMan, J. M. (1999). *Principles of Food Chemistry*. (3^a ed.). NLN publications. Springer, USA.
- Diaz-Tovar, C. A., Ceriani, R., Gani, R., & Bent, S. (2010). Systematic Methodology and Property Prediction of Fatty Systems for Process Design / Analysis in the Oil and Fat Industry. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(03), 401–412.
- Díaz-Tovar, C. A., Gani, R., & Sarup, B. (2011). Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. *Fluid Phase Equilibria*, 302(1–2), 284–293.
- Diaz-Tovar, C. A., Mustaffa, A. A., Hukkerikar, A., Quaglia, A., Sin, G., Kontogeorgis, G., Sarup, B., & Gani, R. (2011). Lipid Processing Technology: Building a Multilevel Modeling Network. *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, 256–260.
- Dijkstra, A. J. (2010). Enzymatic degumming. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 1178–1189.

- Dijkstra, A. J. (2013). Degumming. En *Edible Oil Processing from a Patent Perspective*. (pp. 121–155). Springer Science.
- Dijkstra, A. J., & Van Opstal, M. (1989). The total degumming process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(7), 1002–1009.
- Dillon, J. T., Aponte, J. C., Tarozo, R., & Huang, Y. (2013). Purification of omega-3 polyunsaturated fatty acids from fish oil using silver-thiolate chromatographic material and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1312, 18–25.
- Dinamarca, E., Garrido, F., & Valenzuela, A. (1990). Simple high vacuum distillation equipment for deodorizing fish oil for human consumption. *Lipids*, 25(3), 170–171.
- Ding, H., Ye, W., Wang, Y., Wang, X., Li, L., Liu, D., Gui, J., Song, C., & Ji, N. (2018). Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. *Energy*, 144, 957–967.
- Dołowy, M., & Pyka, A. (2015). Chromatographic methods in the separation of long-chain mono- and polyunsaturated fatty acids. *Journal of Chemistry*, 2015, 1–20.
- Dyerberg, J., & Bang, H. O. (1979). Haemostatic Function and Platelet Polyunsaturated Fatty Acids in Eskimos. *The Lancet*, 314(8140), 433–435.
- Eslick, G. D., Howe, P. R. C., Smith, C., Priest, R., & Bensoussan, A. (2009). Benefits of fish oil supplementation in hyperlipidemia: a systematic review and meta-analysis. *International Journal of Cardiology*, 136(1), 4–16.
- Fagan, P., & Wijesundera, C. (2013). Rapid isolation of Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids using monolithic high performance liquid chromatography columns. *Journal of Separation Science*, 36(11), 1743–1752.
- Fahy, E., Subramaniam, S., Murphy, R. C., Nishijima, M., Raetz, C. R. H., Shimizu, T., Spener, F., van Meer, G., Wakelam, M. J. O., & Dennis, E. A. (2009). Update of the LIPID MAPS comprehensive classification system for lipids. *Journal of Lipid Research*, 50(Supplement), S9–S14.
- Fang, Y., Gu, S., Zhang, J., Liu, S., Ding, Y., & Liu, J. (2018). Deodorisation of fish oil by nanofiltration membrane process: focus on volatile flavour compounds and fatty acids composition. *International Journal of Food Science and Technology*, 53(3), 692–699.
- FAO. (2017). *Standard for Fish Oils*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Codex Alimentarius Commission Report STAN 329-2017.

- Farooqui, A. A. (2009). *Beneficial effects of fish oil on human brain*. (1^a Ed.). Springer Science.
- Feng, X., Patterson, D. A., Balaban, M., Fauconnier, G., & Emanuelsson, E. A. C. (2013). The spinning cloth disc reactor for immobilized enzymes: A new process intensification technology for enzymatic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 221, 407–417.
- Ferdosh, S., Sarker, Z. I., Norulaini, N., Oliveira, A., Yunus, K., Chowdury, A. J., Akanda, J., & Omar, M. (2015). Quality of Tuna Fish Oils Extracted from Processing the By-Products of Three Species of Neritic Tuna Using Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(4), 432–441.
- Fernandez-Lafuente, R. (2010). Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and prospects as an industrial biocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62(3–4), 197–212.
- Finco, A. M. de O., Mamani, L. D. G., Carvalho, J. C. de, de Melo Pereira, G. V., Thomaz-Soccol, V., & Soccol, C. R. (2017). Technological trends and market perspectives for production of microbial oils rich in omega-3. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(5), 656–671.
- Fiori, L., Manfrini, M., & Castello, D. (2014). Supercritical CO₂ fractionation of Omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Food and Bioproducts Processing*, 92(2), pp.120–132.
- Fiori, L., Volpe, M., Lucian, M., Anesi, A., Manfrini, M., & Guella, G. (2017). From Fish Waste to Omega-3 Concentrates in a Biorefinery Concept. *Waste and Biomass Valorization*, 8(8), 2609–2620.
- Fischedick, M., Roy, J., Abdel-Aziz, A., Acquaye, A., Allwood, J. M., Ceron, J. P., Geng, Y., Kheshgi, H., Lanza, A., Perczyk, D., Price, L., Santalla, E., Sheinbaum, C., & Tanaka, K. (2014). Chapter 10: Industry. En *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (pp. 739–810). Cambridge University Press.
- Floudas, C. A. (1995). *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and Applications*. New York: Oxford University Press.
- Fournier, V., Destailats, F., Lambelet, P., Dionisi, F., Sébédio, J.-L., & Berdeaux, O. (2007). Degradation products formed from long-chain PUFA during deodorization of fish oil. *Lipid Technology*, 19(1), 9–11.

- Freund, H., & Sundmacher, K. (2008). Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes. Part 1. From unit operations to elementary process functions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12), 2051–2060.
- Gani, R., & Marrero, J. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183, 183–208.
- García-Moreno, P. J., Guadix, A., Gómez-Robledo, L., Melgosa, M., & Guadix, E. M. (2013). Optimization of bleaching conditions for sardine oil. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 606–612.
- García-Santander, C. M., Gómez-Rueda, S. M., De Lima Da Silva, N., De Camargo, C. L., Kieckbusch, T. G., & Wolf Maclel, M. R. (2012). Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 92(1), 158–161.
- García, A., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R., & Coca, J. (2006). Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, 74(4), 516–522.
- Gargalo, C. L., Cheali, P., Posada, J. A., Gernaey, K. V., & Sin, G. (2016). Economic Risk Assessment of Early Stage Designs for Glycerol Valorization in Biorefinery Concepts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 6801–6814.
- Ghasemian, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., & Ahmadi Gavlighi, H. (2017). Omega-3 PUFA concentration by a novel PVDF nano-composite membrane filled with nano-porous silica particles. *Food Chemistry*, 230, 454–462.
- Ghasemian, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., & Gavlighi, H. A. (2015). Concentration of Omega-3 polyunsaturated fatty acids by polymeric membrane. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(11), 2411–2418.
- Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2016). A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114(7), 11–32.
- Gironi, F., & Maschietti, M. (2006). Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modelling. *Chemical Engineering Science*, 61(15), 5114–5126.
- Gmehling, J., Li, J., & Schiller, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(1), 178–193.
- GOED. (2017). *GOED best practice guidelines: oxidation control (Reporte 2017)*.

- Goedkoop, M., & Spriensma, R. (2001). *The Eco-indicator 99 - A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Manual for Designers. Report* (3^a ed.). PRé Consultants B.V.
- Gogate, P. R. (2008). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.*, 47(4), 515–527.
- Goodrum, J. W., & Geller, D. P. (2002). Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology*, 84(1), 75–80.
- Grace & Co., W. R. (2011). *TRISYL® Silica Gel for Refining Edible Oil*. Disponible en: www.grace.com/food-and-beverage/en-US/edible-oil-refining-aids.
- Grand View Research. (2018). Omega 3 Market Size, Share & Trend Analysis Report By Application (Supplements & Functional Foods, Pharmaceuticals, Infant formulas, Pet & Animal Feed), By Region, And Segment Forecasts, 2012-2022. (*Industry Analysis Report*).
- Gullapalli, R. P. (2010). Review: Soft Gelatin Capsules (Softgels). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99(10), 4107–4148.
- Gunstone, F. D. (2008). The Major Sources of Oils and Fats. In *Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series*. (pp. 11–25). Blackwell Publishing Ltd.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. (2007). *The Lipid Handbook* (3^a ed.). CRC Press.
- Gupta, M. K. (2017). *Practical Guide to Vegetable Oil Processing*. (2^a ed.). AOCS Press. Elsevier Inc.
- Hamm, W., Hamilton, R. J., & Desmet, G. C. (2013). *Edible Oil Processing* (2^a ed.). Wiley-Blackwell.
- Haraldsson, G. G., & Kristinsson, B. (1998). Separation of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in fish oil by kinetic resolution using lipase. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), 1551–1556.
- Hatayama, H. K., Chen, J. J., De Vera, E. R., Stephens, R. D., & Storm, D. L. (1980). *A Method for Determining the Compatibility of Hazardous Wastes*. Environmental Protection Agency (EPA).
- Heikkilä, A. M. (1999). Inherent safety in process plant design. An index-based approach. *VTT Publications* (tesis doctoral). Technical Research Centre of Finland. Espoo, Finlandia.

- Hielscher Ultrasound Technology. (2020). *Biodiesel Production & Transesterification*. Disponible en: https://www.hielscher.com/biodiesel_transesterification_01.htm
- Ho, W. W. S., Ng, H. K., & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, 100, 553–563.
- Holm, H. C., & Cowan, D. (2008). The evolution of enzymatic interesterification in the oils and fats industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(8), 679–691.
- Homayooni, B., Sahari, M. A., & Barzegar, M. (2014). Concentrations of omega-3 fatty acids from rainbow sardine fish oil by various methods. *International Food Research Journal*, 21(2), 743–748.
- Huerta-Yépez, S., Tirado-Rodriguez, A. B., & Hankinson, O. (2016). Role of diets rich in omega-3 and omega-6 in the development of cancer. *Boletín Medico Del Hospital Infantil de Mexico*, 73(6), 446–456.
- Huijbregts, M. A. J., Steinmann, Z. J. N., Elshout, P. M. F., Stam, G., Verones, F., Viera, M., Zijp, M., Hollander, A., & Van Zelm, R. (2016). ReCiPe2016: A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22, 138–147.
- Hukkerikar, A. S., Sarup, B., Ten Kate, A., Abildskov, J., Sin, G., & Gani, R. (2012). Group-contribution + (GC +) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria*, 321, 25–43.
- Innis, S. M. (2007). Dietary (n-3) Fatty Acids and Brain Development. *The Journal of Nutrition*, 137(4), 855–859.
- International Standards Organization. (2001). *ISO 5555:2001. Animal and vegetable fats and oils - Sampling*.
- Ismail, A., Bannenberg, G., Rice, H. B., Schutt, E., & Mackay, D. (2016). Oxidation in EPA and DHA rich oils: An overview. *Lipid Technology*, 28(3–4), 55–59.
- ISO 14040. (2006). Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework. En *International Organization for Standardization*.
- ISO 14044. (2006). Environmental management - Life Cycle Assessment - Requirements and guidelines. En *International Organization for Standardization*.
- Ivanovs, K., & Blumberga, D. (2017). Extraction of fish oil using green extraction methods: A short review. *Energy Procedia*, 128, 477–483.

- Jayathilakan, K., Sultana, K., Radhakrishna, K., & Bawa, A. S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 278–293.
- Jefferies, D., Muñoz, I., Hodges, J., King, V. J., Aldaya, M., Ertug, A., Milà, L., & Hoekstra, A. Y. (2012). Water Footprint and Life Cycle Assessment as approaches to assess potential impacts of products on water consumption. Key learning points from pilot studies on tea and margarine. *Journal of Cleaner Production*, 33, 155–166.
- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure component properties from Group Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1–6), 233–243.
- Johnson, E. P. (2012). Carbon footprints of heating oil and LPG heating systems. *Environmental Impact Assessment Review*, 35, 11–22.
- Jones, M., Forero-Hernandez, H., Zubov, A., Sarup, B., & Sin, G. (2018). Superstructure Optimization of Oleochemical Processes with Surrogate Models. *Computer Aided Chemical Engineering*. 44(1), 277-282.
- Kalakul, S., Malakul, P., Siemanond, K., & Gani, R. (2013). Software Integration of Life Cycle Assessment and Economic Analysis for Process Evaluation. *Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA)*. 917–922.
- Kamarden, H., Kidam, K., Hashim, H., Hassim, M. H., Shahlan, S. S., Ngadi, N., Johari, A., Kamaruddin, M. J., & Ten, J. Y. (2018). Process simulation of integrated palm oil mill, refinery and oleochemical processes. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 458(012062), 1-6.
- Kashiwagi, S., & Huang, P. L. (2012). Dietary Supplements and Cardiovascular Disease: What is the Evidence and What Should We Recommend? *Cardiovascular Risk Factors, March*, 449-464.
- Kaynak, G., Ersoz, M., & Kara, H. (2004). Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 131–138.
- Khatri, P., & Jain, S. (2017). Environmental life cycle assessment of edible oils: A review of current knowledge and future research challenges. *Journal of Cleaner Production*, 152, 63–76.
- Kim, S. jin, & Kim, H. K. (2016). Production of Omega-3 Fatty Acid Ethyl Esters from Menhaden Oil Using *Proteus vulgaris* Lipase-Mediated One-Step Transesterification and Urea Complexation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 179(2), 347–360.

- Klincewicz, K. M., & Reid, R. C. (1984). Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods. *AIChE Journal*, 30(1), 137–142.
- Kolska, Z., Kukul, J., Zábanský, M., & Ruzicka, V. (2008). Estimation of the Heat Capacity of Organic Liquids as a Function of Temperature by a Three-Level Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 47, 2075–2085.
- Kolská, Z., Ruzicka, V., & Gani, R. (2005). Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 44, 8436–8454.
- Kossoy, R. A., & Akhmetshin, Y. G. (2012). Simulation-based approach to design of inherently safer processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(5), 349–356.
- Kravanja, S., Šilih, S., & Kravanja, Z. (2005). The multilevel MINLP optimization approach to structural synthesis: The simultaneous topology, material, standard and rounded dimension optimization. *Advances in Engineering Software*, 36(9), 568–583.
- Kreulen, H. P. (1976). Fractionation and winterization of edible fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6), 393–396.
- Krey, V., Masera, O., Blanforde, G., Bruckner, T., Cooke, R., Fish-Vanden, K., Haberl, H., Hertwich, E., Kriegler, E., Müller, D., Paltsev, S., Price, L., Schlömer, S., Uerge-Vorsatz, D., Van Vuuren, D., & Zwickel, T. (2014). Annex II: Metrics & Methodology. En *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 1281–1328).
- Kris-Etherton, P. M., Harris, W. S., & Appel, L. J. (2002). Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation*, 106(21), 2747–2757.
- Laguerre, M., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, 46(5), 244–282.
- Lamas, D. L., & Massa, A. E. (2017). Enzymatic Degumming of Ray Liver Oil Using Phospholipase A1: Efficiency, Yield and Effect on Physicochemical Parameters. *International Journal of Bioorganic Chemistry*, 2(3), 87–93.
- Lands, W. E. M. (2005). *Fish, Omega-3 and Human Health*. (2^a ed.). AOCS Press.

- Landucci, G., Nucci, B., Pelagagge, L., & Nicoletta, C. (2011). Hazard assessment of edible oil refining: Formation of flammable mixtures in storage tanks. *Journal of Food Engineering*, *105*, 105–111.
- Lardon, L., Hélias, A., & Sialve, B. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science & Technology*, *43*(17), 6475–6481.
- Lee, S. J., & Ying, D. Y. (2008). Encapsulation of fish oils. En N. Garti (Ed.), *Delivery and Controlled Release of Bioactives in Foods and Nutraceuticals* (pp. 370–403). Woodhead Publishing Limited.
- Lee, S., Posarac, D., & Ellis, N. (2011). Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*(12), 2626–2642.
- Lehninger, A. L., Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2005). *Lehninger principles of biochemistry*. (6^a ed.). Macmillan.
- Lei, Q., Ba, S., Zhang, H., Wei, Y., Lee, J. Y., & Li, T. (2016). Enrichment of omega-3 fatty acids in cod liver oil via alternate solvent winterization and enzymatic interesterification. *Food Chemistry*, *199*, 364–371.
- Lembke, P. (2013). Production techniques for Omega-3 concentrates. In F. De Meester, R. R. Watson, & S. Zibadi (Eds.), *Omega-6/3 Fatty Acids: Functions, Sustainability Strategies and Perspectives* (pp. 353–364). Springer Science & Business Media.
- Lewandowski, M. (2016). Designing the business models for circular economy-towards the conceptual framework. *Sustainability*, *8*(1), 1–28.
- Likožar, B., Pohar, A., & Levec, J. (2016). Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, *142*, 326–336.
- Linder, M., Matouba, E., Fanni, J., & Parmentier, M. (2002). Enrichment of salmon oil with n-3 PUFA by lipolysis, filtration and enzymatic re-esterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *104*(8), 455–462.
- Liu, S., Zhang, C., Hong, P., & Ji, H. (2006). Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) of tuna oil by urea complexation: Optimization of process parameters. *Journal of Food Engineering*, *73*(3), 203–209.

- Lourinho, G., & Brito, P. (2015). Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(2), 287–316.
- Lutze, P., Román-Martinez, A., Woodley, J. M., & Gani, R. (2012). A systematic synthesis and design methodology to achieve process intensification in (bio) chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, 36(1), 189–207.
- Lydersen, A. L. (1955). Estimation of critical properties of organic compounds. *College Engineering University Wisconsin, Engineering Experimental Station, Report 3, Madison, WI, April*.
- Maes, J., De Meulenaer, B., Van Heerswynghe, P., De Greyt, W., Eppe, G., De Pauw, E., & Huyghebaert, A. (2005). Removal of dioxins and PCB from fish oil by activated carbon and its influence on the nutritional quality of the oil. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(8), 593–597.
- Mag, T. (2007). *Process of converting rendered triglyceride oil from marine sources into bland, stable oil*. (US Patent No. 7,179,491).
- Magallanes, L. M., Tarditto, L. V., Grosso, N. R., Pramparo, M. C., & Gayol, M. F. (2019). Highly concentrated omega-3 fatty acid ethyl esters by urea complexation and molecular distillation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(2), 877–884.
- Magnussen, T., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1981). Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(2), 331–339.
- Maina, S., Kachrimanidou, V., & Koutinas, A. (2017). A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 8, 18–23.
- Manjula, S., & Subramanian, R. (2006). Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(7), 569–592.
- Mansouri, S. S., Udugama, I. A., Cignitti, S., Mitic, A., Flores-alsina, X., & Gernaey, K. V. (2017). Resource recovery from bio-based production processes: a future necessity?. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 18, 1–9.
- Marangoni, A. G., & Rousseau, D. (1995). Engineering triacylglycerols: The role of interesterification. *Trends in Food Science and Technology*, 6(10), 329–335.
- Marchese, J., Ochoa, N. A., Pagliero, C., & Almandoz, C. (2000). Pilot-scale ultrafiltration of an emulsified oil wastewater. *Environmental Science and Technology*, 34(14), 2990–2996.

- Mariem, K., & Fatima, B. (2017). Reduction of Free Fatty Acid Content of Crude Sardine Oil by Enzymatic Esterification at Laboratory Scale. *International Journal of Biological Chemistry*, 11(2), 23–29.
- Marques, M. R. C., Cole, E., Kruep, D., Gray, V., Murachanian, D., Brown, W. E., & Giancaspro, G. I. (2009). Liquid-filled Gelatin Capsules. *Pharmacoepial Forum*, 35(4), 1029–1041.
- Marrero, J., & Pardillo, E. (1999). Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChE Journal*, 45(3), 615–621.
- Martín, M., & Grossmann, I. E. (2014). Simultaneous optimization and heat integration for the coproduction of diesel substitutes: Biodiesel (FAME and FAEE) and glycerol ethers from algae oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(28), 11371–11383.
- Maschietti, M., & Pedacchia, A. (2014). Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *Journal of Supercritical Fluids*, 86, 76–84.
- Matricarde-Falleiro, R. M., Akisawa-Silva, L. Y., Meirelles, A. J. A., & Krähenbühl, M. A. (2012). Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. *Thermochimica Acta*, 547, 6–12.
- Maza, A., Ormsbee, R. A., & Strecker, L. R. (1992). Effects of deodorization and steam-refining parameters on finished oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(10), 1003–1008.
- Menea, F., & Tréton, J. (2013). Trans-fatty acids, dangerous bonds for health? A background review paper of their use, consumption, health implications and regulation in France. *European Journal of Nutrition*, 52(4), 1289–1302.
- Mendow, G., & Querini, C. A. (2013). High performance purification process of methyl and ethyl esters produced by transesterification. *Chemical Engineering Journal*, 228, 93–101.
- Mensink, R. P., Zock, P. L., Kester, A. D. M., & Katan, M. B. (2003). Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: A meta-analysis of 60 controlled trials. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77(5), 1146–1155.
- Micha, R., Khatibzadeh, S., Shi, P., Fahimi, S., Lim, S., Andrews, K. G., Engell, R. E., Powles, J., Ezzati, M., & Mozaffarian, D. (2014). Global, regional, and national consumption levels of dietary fats and oils in 1990 and 2010: A systematic analysis including 266 country-specific nutrition surveys. *The BMJ*, 348(g2272), 1-20.

- Monte, M. L., Monte, M. L., Pohndorf, R. S., Crexi, V. T., & Pinto, L. A. A. (2015). Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(6), 829–836.
- Moorthy, A. S., Liu, R., Mazzanti, G., & Wesdorp, L. H. (2016). Estimating Thermodynamic Properties of Pure Triglyceride Systems Using the Triglyceride Property Calculator. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(2), 187–199.
- Morais, S., Mata, T. M., Martins, A. A., Pinto, G. A., & Costa, C. A. V. (2010). Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 18(13), 1251–1259.
- Moreno-Pérez, S., Guisan, J. M., & Fernandez-Lorente, G. (2014). Selective ethanolysis of fish oil catalyzed by immobilized lipases. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 63–69.
- Mota, B., Gomes, M. I., Carvalho, A., & Barbosa-Povoa, A. P. (2015). Towards supply chain sustainability: Economic, environmental and social design and planning. *Journal of Cleaner Production*, 105, 14–27.
- Mousavi-Avval, S. H., Rafiee, S., Sharifi, M., Hosseinpour, S., Notarnicola, B., Tassielli, G., & Renzulli, P. A. (2016). Application of multi-objective genetic algorithms for optimization of energy, economics and environmental life cycle assessment in oilseed production. *Journal of Cleaner Production*, 140(2017), 804–815.
- Mu, H., Xu, X., & Høy, C. E. (1998). Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(9), 1187–1193.
- Munir, M. T., Soheil, S., Udugama, I. A., Baroutian, S., Gernaey, K. V., & Young, B. R. (2018). Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96, 64–75.
- Murray, R. K., Granner, D. K., Mayes, P. A., & Rodwell, V. W. (2009). *Harper's Illustrated Biochemistry*. (28^a ed.). McGraw Hill Medical.
- Nascimento, V. L. V., Bermúdez, V. M. S., Oliveira, A. L. L., Kleinberg, M. N., Ribeiro, R. T. M., Abreu, R. F. A., & Carioca, J. O. B. (2015). Characterization of a hydrolyzed oil obtained from fish waste for nutraceutical application. *Food Science and Technology*, 35(2), 321–325.

- Neubronner, J., Schuchardt, J. P., Kressel, G., Merkel, M., Von Schacky, C., & Hahn, A. (2011). Enhanced increase of omega-3 index in response to long-term n-3 fatty acid supplementation from triacylglycerides versus ethyl esters. *European Journal of Clinical Nutrition*, 65(2), 247–254.
- Nieto, S., Galleguillos, A., Sanhueza, J., & Valenzuela, A. (1993). Desodorización de aceite de pescado mediante destilación a alto vacío: preservación de las características químicas del aceite. *Grasas y Aceites*, 44(1), 35–38.
- Nonhebel, S. (2004). On resource use in food production systems: The value of livestock as “rest-stream upgrading system.” *Ecological Economics*, 48(2), 221–230.
- Noureddini, H., Teoh, B. C., & Clements, L. D. (1992). Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 69(12), 1184–1188.
- O’Brien, R. D. (2008). *Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications*. (3^a ed.). CRC Press.
- Ochoa, N., Pagliero, C., Marchese, J., & Mattea, M. (2001). Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, 22–23(August), 417–422.
- Oliveira, A. C. M., & Miller, M. R. (2014). Purification of Alaskan walleye pollock (*Gadus chalcogrammus*) and New Zealand hoki (*Macruronus novaezelandiae*) liver oil using short path distillation. *Nutrients*, 6(5), 2059–2076.
- Olli, J. J., Breivik, H., & Thorstad, O. (2013). Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-path distillation with a working fluid. *Chemosphere*, 92(3), 273–278.
- Omegavia. (2010). *How to Buy the Best Fish Oil Supplements – Part 3: Freshness*. Disponible en <https://omegavia.com/best-fish-oil-supplement-3/>
- Ortiz, C., Ferreira, M. L., Barbosa, O., Dos Santos, J. C. S., Rodrigues, R. C., Berenguer-Murcia, Á., Briand, L. E., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). Novozym 435: The “perfect” lipase immobilized biocatalyst?. *Catalysis Science and Technology*, 9(10), 2380–2420.
- Oterhals, Å., Kvamme, B., & Berntssen, M. H. G. (2010). Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships. *Chemosphere*, 80(2), 83–92.

- Oterhals, Å., & Vogt, G. (2013). Impact of extraction, refining and concentration stages on the stability of fish oil. En *Food Enrichment with Omega-3 Fatty Acids* (pp. 111–129). Woodhead Publishing.
- Othman, M. R., Repke, J. U., Wozny, G., & Huang, Y. L. (2010). A modular approach to sustainability assessment and decision support in chemical process design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(17), 7870–7881.
- Padrón Páez, J. I., Carvalho, A., Prado-Rubio, O. A., & Román-Martínez, A. (2017). Assessment of sustainable wastewater treatment networks design applying LCA. *Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27*, 40, 2707–2712.
- Patterson, H. B. W. (2009). Adsorption. En *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice* (2^a ed., pp. 53–67). AOCS Press.
- Perederic, O. A., Cunico, L. P., Kalakul, S., Sarup, B., Woodley, J. M., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. (2018). Systematic identification method for data analysis and phase equilibria modelling for lipids systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 121, 153–169.
- Perederic, O. A., Mansouri, S. S., Appel, S., Sarup, B., Woodley, J. M., & Kontogeorgis, G. M. (2020). Process Analysis of Shea Butter Solvent Fractionation Using a Generic Systematic Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 9152–9164.
- Pereira, E., Meirelles, A. J. A., & Maximo, G. J. (2020). Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. *Fluid Phase Equilibria*, 508(112440), 1-20.
- Pettinello, G., Bertucco, A., Pallado, P., & Stassi, A. (2000). Production of EPA enriched mixtures by supercritical fluid chromatography: From the laboratory scale to the pilot plant. *Journal of Supercritical Fluids*, 19(1), 51–60.
- Piacentini, R. D., & Della Ceca, L. S. (2017). The use of environmental sustainability criteria in industrial processes. *Drying Technology*, 35(1), 1–3.
- Pieragostini, C., Mussati, M. C., & Aguirre, P. (2012). On process optimization considering LCA methodology. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 43–54.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*. (5^a ed.). New York: McGraw-Hill.
- Ponce-ortega, J. M., Al-thubaiti, M. M., & El-halwagi, M. M. (2012). Process intensification: New understanding and systematic approach. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 53, 63–75.

- Popovic, T., Barbosa-Póvoa, A., Kraslawski, A., & Carvalho, A. (2018). Quantitative indicators for social sustainability assessment of supply chains. *Journal of Cleaner Production*, 180, 748–768.
- Popovic, T., Kraslawski, A., Barbosa-Póvoa, A., & Carvalho, A. (2017). Quantitative indicators for social sustainability assessment of society and product responsibility aspects in supply chains. *Journal of International Studies*, 10(4), 9–36.
- Proctor, A., & Toro-Vázquez, J. F. (1996). The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(12), 1627–1633.
- Raj, A. (2015). Soft Gelatin Capsules (Softgels). *PharmaTutor*, 3(10), 16–18.
- Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications* (1^a ed.). Wiley: New York.
- Ribeiro, M. H. L., Lourenço, P. A. S., Monteiro, J. P., & Ferreira-Dias, S. (2001). Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetable oil in hexane to activated earths and carbons. *European Food Research and Technology*, 213(2), 132–138.
- Riha, V., & Brunner, G. (2000). Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 17(1), 55–64.
- Rohm, H., Schäper, C., & Zahn, S. (2018). Interesterified fats in chocolate and bakery products: A concise review. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 379–384.
- Román-Martínez, A. (2011). *A model-based framework for design of intensified enzyme-based processes* (tesis doctoral). Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark.
- Rossi, P., Grosso, N. R., Pramparo, M. del C., & Nepote, V. (2012). Fractionation and concentration of Omega-3 by molecular distillation. En T. G. Bradley & F. P. Vargas (Eds.), *Eicosapentaenoic Acid: Sources, Health Effects and Role in Disease Prevention* (pp. 177–203). Nova Biomedical.
- Roy, N., Eljack, F., Jiménez-Gutiérrez, A., Zhang, B., Thiruvengataswamy, P., El-Halwagi, M., & Mannan, M. S. (2016). A review of safety indices for process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 14, 42–48.

- Rubio-Rodríguez, N., Beltrán, S., Jaime, I., Diego, S. M. De, Sanz, M. T., & Carballido, J. R. (2010). Production of Omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(1), 1–12.
- SaintyCo. (2019). *Capsule Size: The Definitive Guide*. Disponible en: <https://www.saintytec.com/capsule-size-the-definitive-guide/>
- Sánchez, B. S., Benitez, B., Querini, C. A., & Mendow, G. (2015). Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 131, 29–35.
- Sathivel, S., & Prinyawiwatkul, W. (2004). Adsorption of FFA in crude catfish oil onto chitosan, activated carbon, and activated earth: A kinetics study. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(5), 493–496.
- Schmidt, J. H. (2010). Comparative life cycle assessment of rapeseed oil and palm oil. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(2), 183–197.
- Schmidt, J. H. (2015). Life cycle assessment of five vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 87(C), 130–138.
- Schuchardt, J. P., & Hahn, A. (2013). Bioavailability of long-chain omega-3 fatty acids. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 89(1), 1–8.
- Seider, W. D., Lewin, D. R., Seader, J. D., Widagdo, S., Gani, R., & Ming Ng, K. (2018). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (4^a Ed.). John Wiley & Sons.
- Sereewatthanawut, I., Baptista, I. I. R., Boam, A. T., Hodgson, A., & Livingston, A. G. (2011). Nanofiltration process for the nutritional enrichment and refining of rice bran oil. *Journal of Food Engineering*, 102(1), 16–24.
- Shabbir, Z., Tay, D. H. S., & Ng, D. K. S. (2012). A hybrid optimisation model for the synthesis of sustainable gasification-based integrated biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1568–1581.
- Shahidi, F. (2005). *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* (6^a ed.). John Wiley & Sons.
- Shahidi, F., & Wanasundara, U. N. (1998). Omega-3 fatty acid concentrates: Nutritional aspects and production technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 9(6), 230–240.
- Sharma, Y. C., Singh, B., Madhu, D., Liu, Y., & Yaakob, Z. (2014). Fast synthesis of high quality biodiesel from “waste fish oil” by single step transesterification. *Biofuel Research Journal*, 1(3), 78–80.

- Sharma, Y. C., Yadav, M., & Upadhyay, S. N. (2019). Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(1), 174–191.
- Shimada, Y., Ogawa, J., Watanabe, Y., Nagao, T., Kawashima, A., Kobayashi, T., & Shimizu, S. (2003). Regiospecific Analysis by Ethanolysis of Oil with Immobilized *Candida antarctica* Lipase. *Lipids*, 38(12), 1281–1286.
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., Baba, T., Ooguri, T., Moriyama, S., Terai, T., & Tominaga, Y. (2001). Ethyl esterification of docosahexaenoic acid in an organic solvent-free system with immobilized *Candida antarctica* lipase. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(1), 19–23.
- Silk, D., Mazzali, B., Gargalo, C. L., Pinelo, M., A Udugama, I., & Mansouri, S. S. (2020). A decision-support framework for techno-economic-sustainability assessment of resource recovery alternatives. *Journal of Cleaner Production*, 266(121854), 1-18.
- Simat, V., Vlahovic, J., Soldo, B., Skroza, D., Ljubenkovic, I., & Generalic, I. (2019). Production and Refinement of Omega-3 Rich Oils. *Foods*, 8(4), 125., 1-14.
- Soccol, M. C. H., & Oetterer, M. (2003). Seafood as functional food. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 46(3), 443–454.
- Solaesa, Á. G., Sanz, M. T., Falkeborg, M., Beltrán, S., & Guo, Z. (2016). Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry*, 190, 960–967.
- Song, G., Zhang, M., Peng, X., Yu, X., Dai, Z., & Shen, Q. (2018). Effect of deodorization method on the chemical and nutritional properties of fish oil during refining. *Lwt - Food, Science and Technology*, 96(149), 560–567.
- Sotoft, L. F., Rong, B., Christensen, K. V, & Norddahl, B. (2010). Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresource Technology*, 101(14), 5266–5274.
- Sousa, J., Souza, A., Torres, A., & Freire, D. (2014). Production of MLM-Type structured lipids from fish oil catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase. *BMC Proceedings*, 8(S4), 44.
- Stankiewicz, A., & Drinkenburg, A. A. H. (2004). Process Intensification: History, Philosophy, Principles. En A. Stankiewicz & J. A. Moulijn (Eds.), *Re-engineering the chemical processing plant*. (pp. 1–32).

- Stavarache, C., Vinatoru, M., & Maeda, Y. (2007). Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3), 380–386.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2005). Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(5), 367–372.
- Stout, L. E., Chamberlain, D. F., & McKelvey, J. M. (1949). Factors influencing vegetable oil bleaching by adsorption. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 26(3), 120–126.
- Suseno, S. H., Nurnafisah, I., Jacob, A. M., & Izaki, A. F. (2015). Optimization of Bleaching Condition for Sardine Oil from Fish Meal By-Product. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 7(4), 334–340.
- Suseno, S. H., Sri Hayati, S., & Izaki, A. F. (2014). Fatty Acid Composition of Some Potential Fish Oil from Production Centers in Indonesia. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(3), 975–980.
- Svatoňová, T., Herák, D., & Kabutey, A. (2015). Financial Profitability and Sensitivity Analysis of Palm Oil Plantation in Indonesia. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 63(4), 1365–1373.
- Svenson, E., & Willits, J. (2014). Nano Neutralization. En W.E. Farr, A. Proctor (Ed.), *Green Vegetable Oil Processing* (pp. 147–157). AOCS Press.
- Tena, N., Lobo-Prieto, A., Aparicio, R., & García, D. L. (2018). Storage and Preservation of Fats and Oils. En *Encyclopedia of Food Security and Sustainability* (Vol. 2, pp. 605–618). Elsevier Inc.
- Thomas, A., & Trentesaux, D. (2014). Are intelligent manufacturing systems sustainable? *Studies in Computational Intelligence*, 544, 3–14.
- Tolstorebrov, I., Eikevik, T. M., & Bantle, M. (2014). A DSC determination of phase transitions and liquid fraction in fish oils and mixtures of triacylglycerides. *Food Research International*, 58, 132–140.
- Tomei, J., & Helliwell, R. (2016). Food versus fuel? Going beyond biofuels. *Land Use Policy*, 56, 320–326.
- Tran, N. N., Tišma, M., Budžaki, S., McMurchie, E. J., Gonzalez, O. M. M., Hessel, V., & Ngothai, Y. (2018). Scale-up and economic analysis of biodiesel production from recycled grease trap waste. *Applied Energy*, 229, 142–150.

- Tugnoli, A., Santarelli, F., & Cozzani, V. (2008). An approach to quantitative sustainability assessment in the early stages of process design. *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4555–4562.
- Udugama, I. A., Petersen, L. A. H., Falco, F. C., Junicke, H., Mitic, A., Alsina, X. F., Mansouri, S. S., & Gernaey, K. V. (2020). Resource recovery from waste streams in a water-energy-food nexus perspective: Toward more sustainable food processing. *Food and Bioproducts Processing*, 119, 133–147.
- Ulrich, G. D. (1984). *A guide to chemical engineering process design and economics* (1^a ed.). John Wiley & Sons.
- USDA. (2019). *United States Department of Agriculture*. Disponible en: www.fas.usda.gov (Consultado: 04/02/2020).
- Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P. D., & Regupathi, I. (2015). Refining of edible oils: A critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(1), 13–23.
- Valenzuela B, R., Bascuñan G, K., Valenzuela B, A., & Chamorro M, R. (2009). Acidos grasos omega-3, enfermedades psiquiátricas y neurodegenerativas: Un nuevo enfoque preventivo y terapéutico. *Revista Chilena de Nutricion*, 36(4), 1120–1128.
- Van de Sande, R. L. K. M., & Segers, J. . (1989). *Method of refining glyceride oils*. (European Patent 0 348 004 assigned to Unilever®).
- Vázquez, L., & Akoh, C. C. (2012). Enrichment of stearidonic acid in modified soybean oil by low temperature crystallisation. *Food Chemistry*, 130(1), 147–155.
- Venkata Mohan, S., Nikhil, G. N., Chiranjeevi, P., Reddy, C. N., Rohit, M. V, & Kumar, A. N. (2016). Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. *Bioresource Technology*, 215, 2–12.
- Vezzoli, C. (2018). *Design for environmental sustainability. Life Cycle Design of Products* (2^a ed.). Springer.
- Vijayan, G. (2013). *Enzymatic transesterification of fish oil for the production of biodiesel*. (tesis de maestría) Dalhousie University. Halifax, Nova Scotia.
- Wanasundara, U. N., & Fereidoon, S. (1998). Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chemistry*, 63(3), 335–342.

- Wanasundara, U. N., & Shahidi, F. (1998). Lipase-assisted concentration of n-3 polyunsaturated fatty acids in acylglycerols from marine oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(8), 945–951.
- Wanasundara, U. N., & Shahidi, F. (1999). Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: Optimization of reaction conditions. *Food Chemistry*, 65(1), 41–49.
- Wang, W., Li, T., Ning, Z., Wang, Y., Yang, B., Ma, Y., & Yang, X. (2012). A process for the synthesis of PUFA-enriched triglycerides from high-acid crude fish oil. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 366–371.
- Watters, C. A., Edmonds, C. M., Rosner, L. S., Sloss, K. P., & Leung, P. (2012). A Cost Analysis of EPA and DHA in Fish, Supplements, and Foods. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 2(8), 1-5.
- Wittig, R., Lohmann, J., & Gmehling, J. (2003). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(1), 183–188.
- Woollard, D. C., & Indyk, H. E. (2004). Tocopherols. Properties and Determination. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 5789–5796). Elsevier Science Ltd.
- Xu, X. (2003). Engineering of enzymatic reactions and reactors for lipid modification and synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105(6), 289–304.
- Xu, X., Porsgaard, T., Zhang, H., Adler-Nissen, J., & Høy, C. E. (2002). Production of structured lipids in a packed-bed reactor with *Thermomyces lanuginosa* lipase. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(6), 561–565.
- Yan, X., Zhao, X., Ma, G., Dai, L., Du, W., & Liu, D. (2018). Enzymatic ethanolysis of fish oil for selective concentration of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) with flexible production of corresponding glycerides and ethyl esters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(8), 2399–2405.
- Yang, S., Zhang, Y., Yue, W., Wang, W., Wang, Y. Y., Yuan, T. Q., & Sun, R. C. (2016). Valorization of lignin and cellulose in acid-steam-exploded corn stover by a moderate alkaline ethanol post-treatment based on an integrated biorefinery concept. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), 1–14.
- Yang, T., Fruekilde, M. B., & Xu, X. (2003). Applications of immobilized *Thermomyces Lanuginosa* lipase in interesterification. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(9), 881–887.

- Yashodhara, B. M., Umakanth, S., Pappachan, J. M., Bhat, S. K., Kamath, R., & Choo, B. H. (2009). Omega-3 fatty acids : a comprehensive review of their role in health and disease. *British Medical Journal*, 85(March), 84–90.
- Yates, R. A., Caldwell, J. D., & Perkins, E. G. (1997). Diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy of triacylglycerol and oleic acid adsorption on synthetic magnesium silicate. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(3), 289–292.
- Yee, K. F., Tan, K. T., Abdullah, A. Z., & Lee, K. T. (2009). Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. *Applied Energy*, 86, S189–S196.
- Young, F. V. K. (1986a). The Chemical & Physical Properties of Crude Fish Oils for Refiners & Hydrogenators. *Fish Oil Bulletin. International Fishmeal and Fishoil Organization (IFFO)*, No. 18. 1-18.
- Young, F. V. K. (1986b). The Refining and Hydrogenation of Fish Oil. *Fish Oil Bulletin. International Fishmeal and Fishoil Organization (IFFO)*, No. 17. 1-27.
- Yves, H., Korma, S. A., Ali, A. H., Tuyishime, M. A., Habinshuti, I., & Abed, S. M. (2016). Extraction, Refining and Purification of ω -3 PUFA through Different Techniques – A Review. *American Journal of Food Science and Nutrition Research*, 4(1), 18-26.
- Zeberg-Mikkelsen, C. K., & Stenby, E. H. (1999). Predicting the melting points and the enthalpies of fusion of saturated triglycerides by a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 162, 7–17.
- Zhang, C., Chen, M., Mao, Z., & Zu, G. (2012). Concentration of DHA and EPA from marine fish oil by urea complexation. *Advanced Materials Research*, 581–582(1), 54–57.
- Zhang, H., Shen, Y., Zhang, Y., Li, L., & Wang, X. (2018). Regiospecific Analysis of Fatty Acids and Calculation of Triglyceride Molecular Species in Marine Fish Oils. *BioMed Research International*, 2018, 1–7.
- Zhang, H., Zhao, H., Zhang, Y., Shen, Y., Su, H., Jin, J., Jin, Q., & Wang, X. (2018). Characterization of Positional Distribution of Fatty Acids and Triacylglycerol Molecular Compositions of Marine Fish Oils Rich in Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids. *BioMed Research International*, 2018, 1-10.

APÉNDICES

Apéndice A. Caracterización experimental del aceite de pescado.

i) Recolección de muestras.

En la planta procesadora de harina de atún se obtuvieron tres muestras de aceite de distintas secciones del proceso, con la finalidad de conocer en qué punto se puede extraer el aceite con la mejor calidad, así como el grado de deterioro que ocasiona en el mismo la obtención de la harina:

- Muestra 1 (M1). Recolectada del tanque de almacenamiento final del aceite para ser enviado a combustión en calderas; es importante mencionar que se encuentra al exterior y abierto a la atmósfera.
- Muestra 2 (M2). Recolectada inmediatamente a partir de la salida de la centrifuga que separa el aceite del agua en el proceso.
- Muestra 3 (M3). Obtenida de la sección interna de la planta; esta muestra presentaba un color amarillento claro a comparación de las otras muestras mucho más oscuras, debido a la gran cantidad de agua presente en la misma.

Una vez trasladadas, las muestras se almacenaron bajo refrigeración en atmósfera de nitrógeno hasta su análisis.

ii) Tratamiento de las muestras.

Los análisis de calidad básicos planteados para las muestras de aceite, así como para obtener la composición de ácidos grasos son los siguientes:

- *Porcentaje de ácidos grasos libres (% AGL)*: Representa el grado de deterioro causado por la hidrólisis enzimática de los ácidos grasos en el aceite. La metodología adaptada de la American Oil Chemists' Society Ca 5a-40 (AOCS, 2009a), consiste en pesar 5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer, añadir 25 ml de una solución de alcohol neutralizado, adicionar 1 ml de fenolftaleína como indicador y titular con una solución de NaOH 0.1 N. El contenido de ácidos grasos libres (%AGL) se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% AGL = \frac{V_{NaOH} \times N \times 28.2}{W} \quad (A.1)$$

Donde %AGL representa el valor de ácidos grasos libres como % de ácido oleico, V_{NaOH} es el volumen de NaOH gastado para titular la muestra en ml, N es la normalidad de la solución de NaOH (0.1 N), y W es el peso de la muestra (g).

- *Índice de peróxidos (IP)*: Indica el estado de oxidación inicial del aceite, determinando la cantidad de peróxidos en la muestra. El método empleado, AOCS CD 8b-90 (AOCS, 2003d), indica pesar 5 g del aceite en un matraz, adicionar 30 ml de una mezcla de ácido acético-cloroformo en proporción 3:2, agitar para suspender la mezcla y agregar 0.5 ml de una solución saturada de KI. Se agita la mezcla por un minuto y se adicionan 30 ml de agua destilada para parar la reacción. Se comienza a titular con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.01 N, y poco antes de la desaparición del color amarillo se agrega 1 ml de una solución de almidón al 1%, continuando con la titulación hasta la desaparición del color oscuro. El cálculo se realiza como:

$$IP = \frac{(S - B) \times N \times 1000}{W} \quad (A.2)$$

Donde IP es el valor de peróxidos (miliequivalentes de peróxido / 1000 g de muestra), B y S son el volumen de $Na_2S_2O_3$ gastado para titular el blanco y la muestra respectivamente (ml), N es la normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$ (0.01 N), y W es el peso de la muestra (g).

- *Índice de Yodo*: Es una medida de la insaturación de grasas y aceites, expresado en términos de porcentaje de yodo absorbido por gramo de muestra. La metodología AOCS Cd 1d-92 (AOCS, 2003c) indica pesar 0.13 g de muestra (esto debido al rango de IY esperado), adicionar 15 ml de una solución de ciclohexano-ácido acético en proporción 1:1 y mezclar hasta disolver la muestra. Se añaden 25 ml de solución de Wijs (monocloruro de yodo), se agita y se coloca una hora en la oscuridad. Después se adicionan 20 ml de una solución de KI al 10%, se añaden 150 ml de agua destilada y se agita bruscamente para parar la reacción. Se comienza a titular con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.1 N, y poco antes de la desaparición del color amarillo se agrega 1 ml de una solución de almidón al 1%, continuando con la titulación hasta la desaparición del color oscuro. El IY se obtiene como:

$$IY = \frac{(B - S) \times N \times 12.69}{W} \quad (A.3)$$

Donde IY es el valor del índice de yodo (ml I_2 / 100 g de muestra), B y S son el volumen de $Na_2S_2O_3$ gastado para titular el blanco y la muestra respectivamente (ml), N es la normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$ (0.1 N), y W es el peso de la muestra (g).

- *Perfil de ácidos grasos:* Se evalúa por cromatografía de gases de acuerdo con el siguiente protocolo: Se realiza la metilación reaccionando alícuotas de 10 mg del aceite con 0.5 ml de una solución al 5% de metóxido de sodio en metanol. La reacción se lleva a cabo calentando a 60°C durante 30 min y se detiene por la adición de 0.5 ml de una solución saturada de NaCl. Los metil-ésteres se extraen con 1 ml de hexano (grado HPLC) para posteriormente inyectar 1 μ l de cada muestra por duplicado en el cromatógrafo de gases (VARIAN CP-3800, columna capilar Agilent J&W® HP-INNOWax de 60m x 0.25mm x 0.25 μ m) y detector de ionización de llama. Los ácidos grasos se identifican por comparación con una mezcla estándar de esteres metílicos (Supelco 37®) de concentración conocida y se cuantifican como porcentaje del ácido graso (A) dividiendo el área de su pico correspondiente (SA) entre la sumatoria de las áreas de todos los picos ($\sum S$), por 100:

$$\%A = \frac{SA}{\sum A} \times 100 \quad (A.4)$$

iii) Refinado de las muestras en laboratorio.

Para poder realizar el análisis del perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases, es necesario refinar las muestras de aceite crudo llevando a cabo la metodología descrita a continuación (Crexi et al., 2010), procurando no exceder una temperatura de 60°C en presencia de oxígeno atmosférico:

- Filtrar las muestras para retirar sólidos mayores.
- Para la etapa de desgomado, agregar 1% p/p de agua y 1% p/p de ácido fosfórico, y calentar a 55°C durante 15 min.
- Para la neutralización, calentar y agitar durante 15 min a 50°C con la adición de una solución de hidróxido de sodio (20% p/p utilizando los gramos de solución en relación con el %AGL obtenido después del desgomado).
- Después de cada etapa, se centrifuga a 4700 rpm durante 20 min para recuperar el aceite de los fosfátidos y jabones.
- Realizar una etapa de blanqueado agregando 1% p/p de Trisyl® para eliminar jabones y 2% p/p de tierras de blanqueo Engelhard®, colocar bajo

vacío poco a poco cuidando la formación de espuma y mantener a 100°C durante 15 min.

- Finalmente, enfriar hasta 50°C sin retirar el vacío, adicionar 0.7% de celite (ayuda filtro), filtrar a vacío dos veces y dejar enfriar a temperatura ambiente para obtener el aceite refinado (desgomado, neutralizado y blanqueado).

Es importante mencionar que para la muestra M3 fue necesario implementar otra metodología para extraer la fracción de grasa (Método de Roesse-Gottlieb), ya que se encontraba en emulsión con gran cantidad de agua, cuyo fundamento puede encontrarse en la literatura (AOCS, 2003a).

iv) Análisis experimental.

Una vez recolectadas las tres muestras, se realizaron en el momento los análisis básicos de calidad (%AGL, IP e IY) por triplicado. Estos resultados se consideran en “estado crudo”. Posteriormente, se almacenaron adecuadamente y se trasladaron desde Tapachula hasta San Luis Potosí, donde en el transcurso de la semana se repitieron los análisis nuevamente por triplicado. A continuación, se realizó el refinado de las muestras, se almacenaron y tres meses después se repitieron los análisis de calidad antes de realizar la determinación del perfil de ácidos grasos. Este proceso está ilustrado en la Figura A.1.



Figura A.1 Diagrama de flujo del tratamiento y estado de las muestras para su caracterización.

v) Resultados del análisis.

Los promedios de los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.1; los análisis realizados por triplicado incluyen la respectiva desviación estándar.

Tabla A.1 Resultados de los parámetros de calidad medidos en las muestras de aceite.

Muestra aceite	Estado	Parámetro medido		
		%AGL	IP	IY
M1	Crudo	15.88 ± 0.35	17.00	134.15
	Traslado	17.89 ± 0.32	19.82 ± 0.60	132.70 ± 0.18
	Refinado/Almacenado	2.63 ± 0.05	23.16 ± 0.39	129.04 ± 3.52
M2	Crudo	7.28 ± 0.26	8.00	142.76
	Traslado	7.07 ± 0.14	8.65 ± 0.60	139.27 ± 1.30
	Refinado/Almacenado	1.69 ± 0.00	11.25 ± 0.66	135.93 ± 3.47
M3	Crudo	2.91 ± 0.39	8.55 ± 1.09	146.75 ± 7.40
	Traslado	3.14 ± 0.03	8.51 ± 0.46	144.45 ± 1.38
	Almacenado	3.07 ± 0.07	8.63 ± 0.28	138.76 ± 2.56

Estos resultados fueron analizados estadísticamente considerando un diseño factorial donde las variables dependientes son los parámetros medidos (%AGL, IP e IY), y las variables independientes son las distintas muestras (M1, M2 y M3) y el efecto de los “tratamientos” (estado de la muestra: ya sea cruda, después del traslado, y una vez refinada y/o almacenada durante los tres meses). El análisis fue implementado en el software Statistica® ver. 12 y los resultados se pueden visualizar en las Figuras A.2, A.3 y A.4, realizadas en el mismo software.

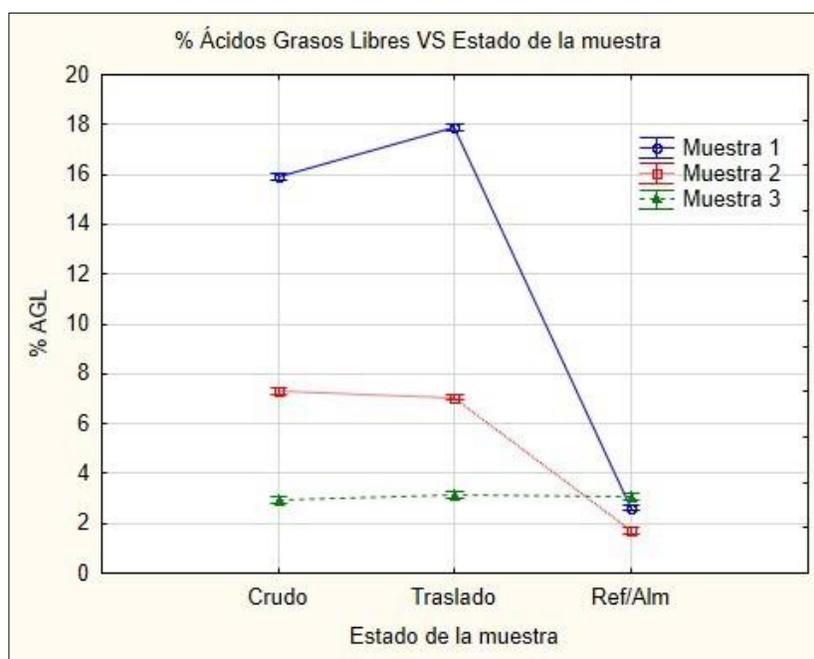


Figura A.2 Comparativa de %AGL contra estado de la muestra en las distintas etapas.

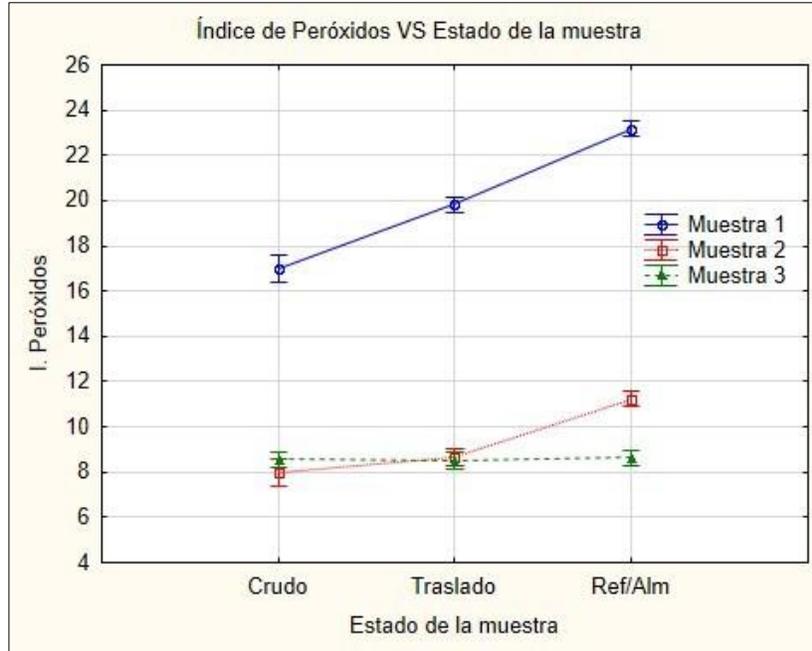


Figura A.3 Comparativa de IP contra estado de la muestra en las distintas etapas.

Observando los valores de % AGL e IP iniciales, se puede deducir que las tres muestras presentan un grado importante de deterioro desde el proceso de extracción, particularmente M1 que se obtuvo de un tanque de almacenamiento al exterior. Reportes de la literatura indican que normalmente los aceites marinos crudos contienen alrededor de 5% de AGL (Young, 1986b), mientras que el Índice de Peróxidos se recomienda que sea menor a 10 meq. O₂/kg (Omegavia, 2010).

En cuanto a la muestra M3, como se mencionó anteriormente, se encontraba en emulsión con agua; al realizar la extracción de la fracción lipídica mediante el método Roese-Gottlieb se obtuvo un porcentaje de grasa de 3.78% del total de la muestra pesada, por lo que, aunque esta muestra presentó buenos resultados, la cantidad de grasa que contiene es relativamente baja y difícilmente sería rentable su procesamiento para romper la emulsión.

Por otro lado, se observa que el traslado de las muestras hasta San Luis Potosí no tuvo un efecto significativo en los parámetros medidos para las muestras menos deterioradas (M2 y M3), mientras que en el caso de M1, este traslado aumentó significativamente ($p < 0.05$) el %AGL y el valor de IP. Esto se traduce en que, mientras mayor sea el deterioro inicial de una muestra, ésta será más propensa a continuar sufriendo estos procesos de oxidación e hidrólisis.

En cuanto al efecto de la refinación de las muestras y almacenamiento, evidentemente se redujo el %AGL al neutralizar los ácidos grasos libres, aunque esto implicó un aumento en el IP ya que es necesario aún implementar una etapa de deodorización para complementar este refinado y retirar los productos de oxidación formados. Cabe mencionar que para M3, que únicamente fue almacenada en frío sin refinación, no hubo cambios significativos en los parámetros.

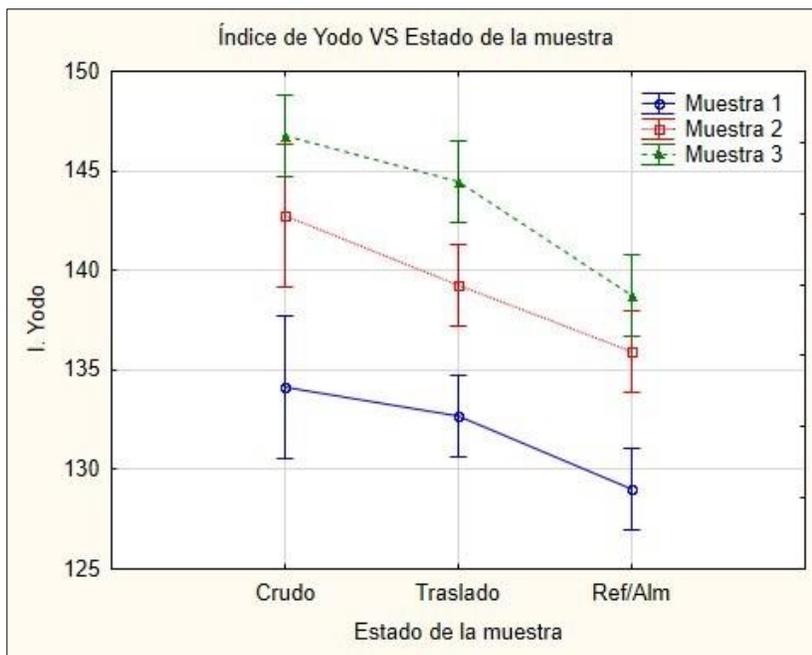


Figura A.4 Comparativa de IY contra estado de la muestra en las distintas etapas.

Finalmente, el análisis de IY mostró valores prometedores desde el inicio, indicando la presencia de insaturaciones en los ácidos grasos; los valores reportados en la literatura de IY para aceites marinos van desde 120 hasta 180 (AOCS, 2003c), obteniéndose en las muestras valores dentro del rango. El refinado y almacenamiento de las muestras tuvo un efecto significativo ($p < 0.05$) negativo al reducir este índice, sin embargo, aún se mantiene superior a 125, por lo que estos aceites conservan gran cantidad de insaturaciones después de los tratamientos.

Conociendo los parámetros básicos de calidad de las muestras, fue necesario verificar que las insaturaciones detectadas pertenecieran a ácidos grasos de la familia ω -3. El perfil de ácidos grasos se determinó por duplicado de cada muestra, y para identificar las respuestas obtenidas en el cromatograma se compara mediante un estándar que contiene varios ácidos grasos (Figura A.5). Los cromatogramas de las muestras M1, M2 y M3 se muestran en las Figuras A.6, A.7 y A.8 respectivamente, con los ácidos grasos identificados. Por su parte, los resultados de los porcentajes obtenidos se muestran en la Tabla A.2, donde se

observa que efectivamente se encuentra gran cantidad de PUFAs, particularmente DHA en todas las muestras.

Estos datos permitieron establecer que la mejor muestra a partir de la cual se recomendaría diseñar el proceso de obtención de concentrados de ω -3 fue la muestra M2, ya que, además de la presencia de DHA, el grado de deterioro obtenido es aceptable a comparación de M1, y no se encuentra en emulsión como M3. El perfil de ácidos grasos de M2, así como el %AGL inicial (~7%) se tomarán como punto de partida para el diseño del caso base de procesamiento. En cuanto a la composición de la fracción insaponificable y otras impurezas, estas fueron propuestas mediante una revisión de la literatura (Bimbo, 1998; Breivik, 2007; Young, 1986a), para complementar el perfil de los componentes del aceite de atún.

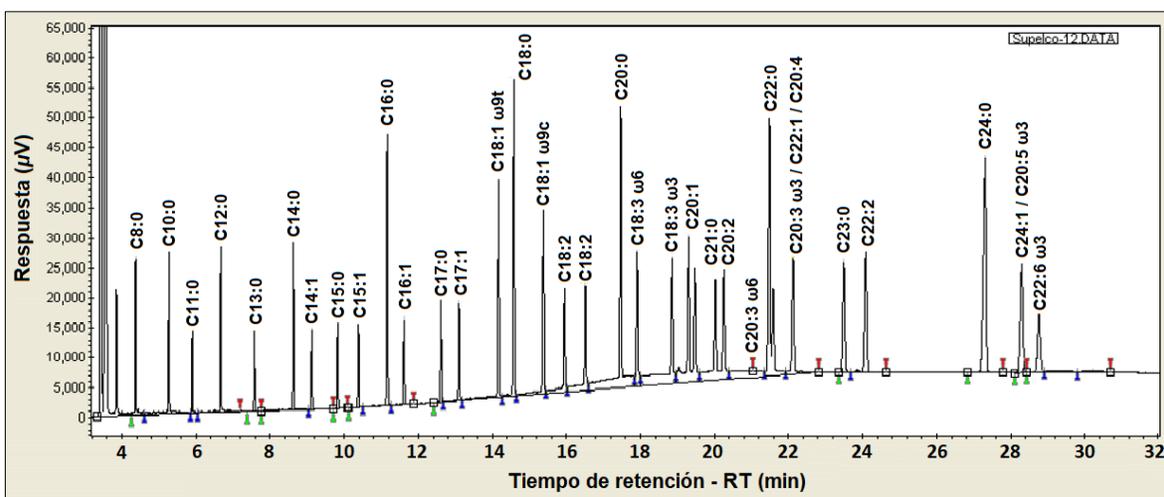


Figura A.5 Cromatograma obtenido de la mezcla estándar de ésteres metílicos Supelco®.

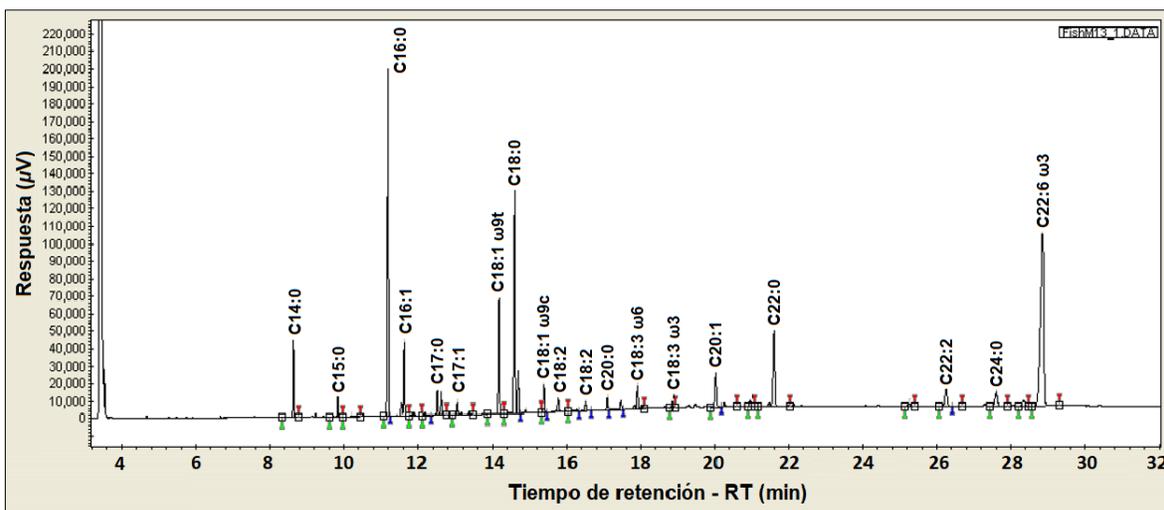


Figura A.6 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M1.

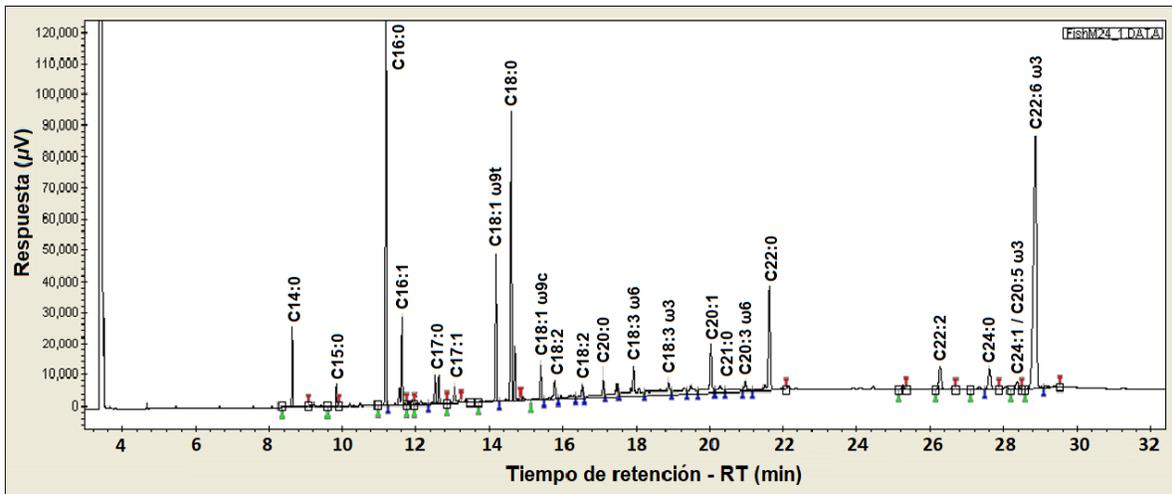


Figura A.7 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M2.

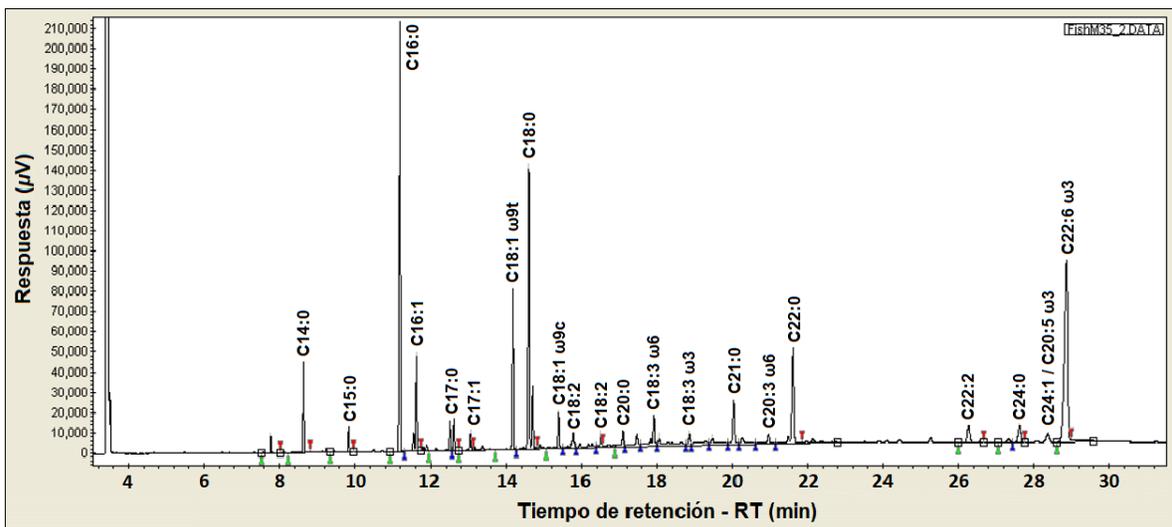


Figura A.8 Cromatograma obtenido del perfil de ácidos grasos de la muestra M3.

Tabla A.2 Perfil de ácidos grasos de las muestras de aceite de atún.

Ácido Graso			M1	M2	M3
			% p/p		
SATURADOS	Mirístico	C14:0	3.03 ± 0.17	2.51 ± 0.38	3.20 ± 0.54
	Pentadecanoico	C15:0	0.89 ± 0.04	0.76 ± 0.13	0.97 ± 0.08
	Palmítico	C16:0	17.70 ± 0.52	15.49 ± 2.38	18.15 ± 2.57
	Heptadecanoico	C17:0	2.55 ± 0.05	2.28 ± 0.32	2.64 ± 0.14
	Esteárico	C18:0	15.21 ± 0.02	14.20 ± 1.52	15.39 ± 1.26
	Araquídico	C20:0	0.66 ± 0.03	1.09 ± 0.55	0.99 ± 0.65
	Heneicosanoico	C21:0	2.92 ± 0.07	4.02 ± 1.86	3.34 ± 1.01
Behénico	C22:0	6.97 ± 0.08	6.86 ± 0.22	6.76 ± 0.07	
MONOINSATURADOS	Palmitoleico	C16:1	4.46 ± 0.15	3.99 ± 0.61	4.53 ± 0.46
	Heptadecenoico	C17:1	0.99 ± 0.18	0.79 ± 0.02	0.77 ± 0.09
	Oleic	C18:1 ω9c	6.32 ± 0.03	5.76 ± 0.58	6.82 ± 0.58
	Vaccenic	C18:1 ω9t	1.57 ± 0.01	1.47 ± 0.01	1.68 ± 0.07
	Elaidico	C18:1 ω6t	1.31 ± 0.01	1.23 ± 0.11	1.20 ± 0.08
	Gadoleico	C20:1	-	0.75 ± 1.06	1.40 ± 1.98
	Erucico	C22:1	-	-	-
POLIINSATURADOS	Linoleico	C18:2	0.75 ± 0.18	0.72 ± 0.21	1.21 ± 0.81
	γ-Linolenico	C18:3 ω6	1.98 ± 0.01	2.68 ± 1.44	2.15 ± 0.65
	α-Linolenico	C18:3 ω3	0.43 ± 0.00	1.61 ± 1.69	1.84 ± 1.91
	Estearidónico	C18:4	-	1.34 ± 0.76	0.93 ± 0.31
	Eicosadienoico	C20:2	-	0.38 ± 0.53	-
	Eicosatrienoico	C20:3 ω3	-	-	0.13 ± 0.18
	Eicosatrienoico	C20:3 ω6	-	0.65 ± 0.15	0.92 ± 0.54
	Araquidónico	C20:4 ω6	2.13 ± 0.10	1.98 ± 0.09	1.55 ± 0.06
	Eicosatetraenoico	C20:4 ω3	1.90 ± 0.04	1.79 ± 0.14	1.01 ± 0.99
	EPA	C20:5 ω3	-	0.79 ± 0.06	1.28 ± 0.37
	DHA	C22:6 ω3	28.24 ± 0.69	26.90 ± 1.91	21.15 ± 1.51
DPA	C22:5 ω3	-	-	-	

Total Saturados	49.93	47.21	51.44
Total Monoinsaturados	14.65	13.99	16.4
Total Poliinsaturados	35.43	38.84	32.17

Apéndice B. Factores de separación y rendimientos por proceso.

i) Factores (eficiencias) de separación

Representan el porcentaje de separación de cada compuesto por proceso.

- Desgomado:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :				Referencias
	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	
Aceite neutro (pérdida)	9%	10%	5.82%	21.6%	(Gupta, 2017) (Dijkstra, 2013) (Dijkstra, 2010) (Lamas & Massa, 2017) (Manjula & Subramanian, 2006)
Agua y jabones	95%	95%	95%	-	
Fosfolípidos hidratables	90%	91%	96%	96.8%	
Fosfolípidos no hidratables	5%	91%	96%	96.8%	
AGL	-	-	-	12.7%	
Solvente (hexano)	-	-	-	99.9%	

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :				Referencias
	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈	
Aceite neutro (pérdida)	7.5%	10%	10%	10%	(Dijkstra & Van Opstal, 1989) (Gupta, 2017) (Choukri et al., 2001) (Alfa Laval Inc., 2010)
Agua y jabones	95%	95%	96%	95%	
Fosfolípidos hidratables	95.3%	94.8%	98.1%	93%	
Fosfolípidos no hidratables	95.3%	94.8%	98.1%	93%	
AGL	10%	-	-	60%	

- Neutralización:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :				Referencias
	B ₉	C ₁	C ₂	C ₃	
Aceite neutro (pérdida)	9%	11%	11%	5%	(Svenson & Willits, 2014) (Gupta, 2017) (Alfa Laval Inc., 2010) (Breivik, 2007) (Mariem & Fatima, 2017)
Agua y jabones	95%	95%	95%	95%	
Fosfolípidos hidratables	95%	90%	90%	90%	
Fosfolípidos no hidratables	95%	90%	90%	90%	
AGL	60%	45%	45%	91.1%	

- Lavado/Secado:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :		Referencias
	D ₁	D ₂	
Aceite neutro (pérdida)	13%	4.5%	(Gupta, 2017) (Mag, 2007) (Shahidi, 2005)(Grace & Co., 2011) (Blanco Rodríguez, 2007)
Agua (humedad)	95% (x3)	98.5%	
Jabones, sales y fosfolípidos	95% (x3)	98.5%	

- Blanqueado:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :				Referencias
	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	
Aceite neutro (pérdida)	0.55 g/g adsorbente	0.20 g/g adsorbente	0.30 g/g adsorbente	0.35 g/g adsorbente	(Ribeiro et al., 2001) (Maes et al., 2005) (Kaynak et al., 2004) (García-Moreno et al., 2013) (Gupta, 2017) (Suseno et al., 2015) (Stout et al., 1949)
Jabones, sales y fosfolípidos	50%	40%	20%	50%	
Pigmentos (β -caroteno)	75%	75%	75%	75%	
AGL	-	-	-	30.7%	
Volátiles	-	-	-	21.7%	

- Deodorización:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :					Referencias
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	
Aceite neutro (pérdida)	1%	1%	5%	5%	15%	(Ceriani & Meirelles, 2004) (Song et al., 2018) (Nieto et al., 1993) (Dinamarca et al., 1990) (Oterhals et al., 2010) (Fang et al., 2018) (Sereewatthanawut et al., 2011).
AGL	35%	20%	5%	5%	55%	
Volátiles	90%	92%	96.7%	69.7%	92.2%	
Tocoferoles	Ec. 4.11	20%	5%	5%	3%	
Agua (humedad)	99%	99%	95%	95%	95%	

- Modificación de aceite:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :			
	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄
Aceite neutro (pérdida)	16%	9%	8%	8%
Referencias	(Fiori et al., 2017) (Mendow & Querini, 2013) (Nascimento et al., 2015) (Armenta et al., 2007) (Stavarache et al., 2007) (Bucio et al., 2015) (Yan et al., 2018) (Lei et al., 2016) (Sousa et al., 2014)			

- Concentrado de Omega-3:

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :				Referencias
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	
Aceite neutro (pérdida)	2%	15%	2%	4%	(Solaesa et al., 2016) (Wang et al., 2012) (Zhang et al., 2012) (Kim & Kim, 2016) (Fiori et al.,
FAEEs poliinsaturados	65%	55%	85%	90%	
FAEEs monoinsaturados	20%	30%	10%	5%	
FAEEs saturados	15%	15%	5%	5%	

					2017) (Pettinello et al., 2000) (Alkio et al., 2000)
--	--	--	--	--	---

Componente	Eficiencias de separación ξ_k :			Referencias
	H ₅	H ₆	H ₇	
Aceite neutro (pérdida)	6%	12%	5%	(Dillon et al., 2013) (Fagan & Wijesundera, 2013) (Ghasemian et al., 2015) (Ghasemian et al., 2017) (Lei et al., 2016) (Cunha et al., 2009)
FAEEs poliinsaturados	89%	-	-	
FAEEs monoinsaturados	5%	-	-	
FAEEs saturados	6%	-	-	
TAGs poliinsaturados	-	54%	56%	
TAGs monoinsaturados	-	16%	28%	
TAGs saturados	-	30%	16%	

Nota: El aceite neutro representa los triacilglicéridos y compuestos inocuos del aceite (colesterol, esteroides, tocoferoles, ceras, etc.). Se busca que su pérdida o porcentaje de separación sea lo menor posible.

ii) Conversiones de reacción.

Proceso	Reacción	Conversión	Referencias
Desgomado: B ₂ , B ₅ , B ₈ , B ₉	NHP + ácido fosfórico → HP + sales de fosfato $RPO_4X_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow RPO_4H_2 + 2XH_2PO_4$	~55%	(Dijkstra, 2013)
Desgomado enzimático: B ₃	NHP → HP + AGL $RPO_4X_2 \rightarrow PO_4X_2 + RCOOH$	98%	(Dijkstra, 2010)
Desgomado Unilever: B ₆	NHP + ácido cítrico → HP + sales de fosfato $RPO_4X_2 + 2C_6H_8O_7 \rightarrow RPO_4H_2 + 2XC_6H_7O_7$	~55%	(Van de Sande & Segers, 1989)
Desgomado soft: B ₇	NHP + EDTA → HP + sales de EDTA $RPO_4X_2 + EDTA(H_2) \rightarrow RPO_4H_2 + EDTAX_2$	~98%	(Choukri et al., 2001)
Neutralización: B ₅ , B ₆ , B ₈ , B ₉ , C ₁ , C ₂	AGL + NaOH → Jabones + agua $RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$	~80%	(Svenson & Willits, 2014)
Neutralización: B ₅ , B ₆ , B ₈ , B ₉ , C ₁ , C ₂	TAG + NaOH → Jabones + glicerol $R_3C_6H_6O_5 + 3NaOH \rightarrow 3RCOONa + C_3H_8O_3$	~10%	(Svenson & Willits, 2014)
Neutralización: B ₅ , B ₆ , B ₈ , B ₉ , C ₁ , C ₂	Ácido fosfórico + NaOH → Jabones + agua $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaPO_4H_2 + H_2O$	~98%	(Svenson & Willits, 2014)
Neutralización enzimática: C ₃	AGL + glicerol → TAG + agua $3RCOOH + C_3H_8O_3 \rightarrow R_3C_6H_3O_5 + 4H_2O$	~91%	(Mariem & Fatima, 2017)
Transesterific. química: G ₁ , G ₂	TAG + etanol → FAEEs + glicerol $R_3C_6H_6O_5 + 3C_2H_5OH \rightarrow 3RC_3H_5O_2 + C_3H_8O_3$	73%	(Fiori et al., 2017)
Transesterific. ultrasonido: G ₁ , G ₂	TAG + etanol → FAEEs + glicerol $R_3C_6H_6O_5 + 3C_2H_5OH \rightarrow 3RC_3H_5O_2 + C_3H_8O_3$	98%	(Armenta et al., 2007)
Transesterific. enzimática: G ₃	TAG + etanol → FAEEs + glicerol $R_3C_6H_6O_5 + 3C_2H_5OH \rightarrow 3RC_3H_5O_2 + C_3H_8O_3$	85%	(Yan et al., 2018)
Interesterific. enzimática: G ₄	TAG → (SFA)TAG + (MUFA)TAG + (PUFA)TAG $3R_3C_6H_6O_5 \rightarrow R_3^{11}C_6H_6O_5 + R_3^{12}C_6H_6O_5 + R_3^{13}C_6H_6O_5$	~80%	(Lei et al., 2016)

Apéndice C. Costos operativos (OPEX) y capitales (CAPEX) por procesos.

Costos en pesos mexicanos (MXN \$):

- Desgomado con agua (B_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	%(HP + NHP) = 0.013	0.0106
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	1	260,270.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		1,265,197.0

- Desgomado ácido (B_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	%(HP + NHP) = 0.013	0.0106
	Ácido fosfórico (85%)	Ec. 4.1, exceso 5.0	40.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	2	260,270.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		1,525,467.0

- Desgomado enzimático (B_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	%(HP + NHP) = 0.013	0.0106
	Fosfolipasa PLA1	200 ppm (0.0002)	365.47
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Calentador	2	70,286.6
	Reactor/mezclador	2	260,270.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		1,879,355.0

- Desgomado por ultrafiltración (B_4):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Hexano	30% p/p = 0.30	21.45
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Membrana UF	$m^2 = F_0[L]/24.5$	$36,300 \times m^2$
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	2	260,270.1
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Destilador solvente	1	303,805.7
	TOTAL:		1,722,602.0

- Desgomado TOP (B_5):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	$\%(\text{HP} + \text{NHP}) = 0.013$	0.0106
	Ácido fosfórico (85%)	Ec. 4.1, exceso 10.0	40.0
	NaOH (16° Be)	2% p/p aceite = 0.02	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	3	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Separador centrífuga	2	367,438.1
	TOTAL:		2,436,776.4

- Desgomado especial Unilever® (B_6):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	2% p/p aceite = 0.02	0.0106
	Ácido cítrico	0.1% p/p aceite = 0.001	4.26
	NaOH (16° Be)	0.1% p/p aceite = 0.001	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	4	260,270.1
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		2,046,007.4

- Desgomado Soft Tirtiaux® (B_7):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	$\%(\text{HP} + \text{NHP}) = 0.013$	0.0106
		5% p/p aceite = 0.05	0.0106
	EDTA	150 mM = 0.00219	351.0
	SDS	50 mM = 0.000721	390.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	2	70,286.6
	Reactor/mezclador	4	260,270.1
	Bomba centrífuga	4	283,601.1
	Separador centrífuga	2	367,438.1
	TOTAL:		3,050,934.0

- Desgomado especial Combi-Mix Alfa-Laval® (B_8):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	2.5% + 3% = 0.055	0.0106
	Ácido fosfórico (85%)	Ec. 4.1, exceso 3.0	40.0
	NaOH (16° Be)	Ec. 4.3, exceso 30%	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	2	70,286.6
	Reactor/mezclador	3	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Separador centrífuga	2	367,438.1
	TOTAL:		2,507,063.0

- Nano-neutralización (B_9):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	%(HP + NHP) = 0.013 + Ec. 4.3	0.0106
	Ácido fosfórico (85%)	Ec. 4.1, exceso 10%	40.0
	NaOH (14° Be)	Ec. 4.3, exceso 9%	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	2	70,286.6
	Mezclador	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	1	283,601.1
	Bomba alta presión	1	4,354,034.0
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	Nano-reactor	1	260,270.1
	TOTAL:		5,666,186.67

- Neutralización química "short-mix" (C_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	Ec. 4.3 (100 - %NaOH)	0.0106
	NaOH (18° Be)	Ec. 4.3, exceso 30%	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Reactor/mezclador	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		1,265,197.0

- Neutralización química “long-mix” (C_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	Ec. 4.3 (100 - %NaOH)	0.0106
	NaOH (14° Be)	Ec. 4.3, exceso 20%	9.75
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	2	70,286.6
	Reactor/mezclador	3	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Separador centrífuga	2	367,438.1
	TOTAL:		2,507,063.0

- Desadificación enzimática (C_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Glicerol	2% p/p aceite	39.0
	Novozyme 435	1% p/p aceite	2585.7
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	2	70,286.6
	Mezclador	1	260,270.1
	Reactor enzimático	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		1,879,355.0

- Tratamiento con agua y secado a vacío (D_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	10% p/p aceite (x3)	0.0106
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Mezclador	3	260,270.1
	Bomba centrífuga	4	283,601.1
	Separador centrífuga	3	367,438.1
	Destilador flash	1	260,270.1
	TOTAL:		3,348,086.0

- Tratamiento con hidrogeles de sílice Trisyl® (D_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Trisyl®	0.5% p/p aceite	350.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Mezclador	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Filtros	2	440,318.7
	Destilador flash	1	260,270.1
	TOTAL:		3,348,086.0

- Tratamiento con carbón activado (E_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	<i>Reactivos:</i> Carbón activado	Cantidad (kg/h) Ec. 4.6	Costo (\$/kg) 16.85
CAPEX	<i>Equipo:</i> Calentador Mezclador Bomba centrífuga Filtros Tanques de retención <i>TOTAL:</i>	Cantidad 1 1 3 2 2	Costo (\$/unidad) 70,286.6 260,270.1 283,601.1 440,318.7 260,270.1 2,582,537.5

- Tratamiento con tierras de blanqueado naturales (E_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	<i>Reactivos:</i> Arcillas naturales	Cantidad (kg/h) Ec. 4.6	Costo (\$/kg) 6.50
CAPEX	<i>Equipo:</i> Calentador Mezclador Bomba centrífuga Filtros Tanques de retención <i>TOTAL:</i>	Cantidad 1 1 3 2 2	Costo (\$/unidad) 70,286.6 260,270.1 283,601.1 440,318.7 260,270.1 2,582,537.5

- Tratamiento con tierras activadas (E_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	<i>Reactivos:</i> Arcilla activada	Cantidad (kg/h) Ec. 4.6	Costo (\$/kg) 7.26
CAPEX	<i>Equipo:</i> Calentador Mezclador Bomba centrífuga Filtros Tanques de retención <i>TOTAL:</i>	Cantidad 1 1 3 2 2	Costo (\$/unidad) 70,286.6 260,270.1 283,601.1 440,318.7 260,270.1 2,582,537.5

- Tratamiento con silicatos (E_4):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	<i>Reactivos:</i> Silicato de magnesio	Cantidad (kg/h) Ec. 4.6	Costo (\$/kg) 12.97
CAPEX	<i>Equipo:</i> Calentador Mezclador Bomba centrífuga Filtros Tanques de retención <i>TOTAL:</i>	Cantidad 1 1 3 2 2	Costo (\$/unidad) 70,286.6 260,270.1 283,601.1 440,318.7 260,270.1 2,582,537.5

- Destilación (deodorización) con arrastre de vapor (F_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Vapor de agua	Ec. 4.9	2.43
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Intercambiador	2	70,286.6
	Enfriador	2	70,286.6
	Tanque desaireador	1	260,270.1
	Columna de destilación	1	234,390.5
	Condensador	1	70,286.6
	Bomba centrífuga	4	283,601.1
	Filtros	1	440,318.7
	TOTAL:		2,491,103.0

- Destilación (deodorización) molecular / short-path (F_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Fluido de arrastre	7% p/p aceite	156.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiador	3	70,286.6
	Mezclador	1	260,270.1
	Tanque desaireador	1	260,270.1
	Columna de destilación	1	234,390.5
	Condensador	1	70,286.6
	Bomba centrífuga	4	283,601.1
	Filtros	1	440,318.7
	TOTAL:		2,610,800.0

- Extracción líquido-líquido (F_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Etanol	(45:55 v/v) a 1:5 aceite/solvente	14.625
	Agua	(45:55 v/v) a 1:5 aceite/solvente	0.0106
	Hidróxido de potasio	0.5% p/p aceite	56.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiador	3	70,286.6
	Tanque mezclador	2	260,270.1
	Bomba centrífuga	5	283,601.1
	Separador centrífuga	1	367,438.1
	TOTAL:		2,610,800.0

- Tratamiento GTP (F_4):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Extracto de polifenol	10% p/p aceite	503.3
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Enfriador	1	70,286.6
	Mezclador	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	3	283,601.1
	Filtros	1	440,318.7
	Válvula de vacío	1	827,137.0
	TOTAL:		2,516,843.5

- Nanofiltración con solvente (F_5):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Hexano	1:3 v/v solvente/aceite	21.45
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Calentador	1	70,286.6
	Sistema membrana NF	1	260,270.1
	Mezclador	1	260,270.1
	Bomba centrífuga	2	283,601.1
	Bomba HPLC	1	4,354,034.0
	Destilador solvente	1	260,270.1
	TOTAL:		5,772,830.0

- Transesterificación química (G_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Catalizador (NaOH)	1g/100mL aceite	9.75
	Reactivo (etanol)	16:1 molar etanol/aceite	14.625
	Agua	35% v/v ácido/aceite	0.0106
	Ácido clorhídrico 0.5 M	35% v/v ácido/aceite	3.27
	Ácido fosfórico	1% p/p aceite	40.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	4	70,286.6
	Reactor	1	212,933.6
	Mezclador	2	212,933.6
	Bomba centrífuga	8	267,574.9
	Separador centrífuga	2	300,610.4
	Decantadores	2	212,933.6
	Columna de destilación	2	234,390.5
	TOTAL:		4,556,415.2

- Transesterificación con ultrasonido (G_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Catalizador (NaOH)	0.8% p/p NaOH/aceite	9.75
	Reactivo (etanol)	6:1 molar etanol/aceite	14.625
	Agua	35% v/v ácido/aceite	0.0106
	Ácido clorhídrico 0.5 M	35% v/v ácido/aceite	3.27
	Ácido fosfórico	1% p/p aceite	40.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	3	70,286.6
	Equipo ultrasonido	1	280,000.0
	Reactor	1	212,933.6
	Mezclador	2	212,933.6
	Bomba centrífuga	8	267,574.9
	Separador centrífuga	2	300,610.4
	Decantadores	2	212,933.6
	Columna de destilación	2	234,390.5
	TOTAL:		4,766,128.6

- Transesterificación enzimática (G_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Lipasa (Novozym 435)	2% p/p aceite	2,585.7
	Solvente (etanol)	5:1 molar etanol/aceite	14.625
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	2	70,286.6
	Reactor enzimático	1	212,933.6
	Mezclador	1	212,933.6
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Separador centrífuga	1	300,610.4
	Filtro enzima	1	356,150.4
	Columna de destilación	1	234,390.5
	TOTAL:		2,527,891.0

- Interesterificación enzimática (G_4):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Lipasa (Lipozyme TL IM)	5% p/p aceite	2,585.7
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	2	70,286.6
	Reactor enzimático	1	212,933.6
	Mezclador	1	212,933.6
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Separador centrífuga	1	300,610.4
	Filtro enzima	1	356,150.4
	TOTAL:		2,293,501.0

- Destilación molecular / short-path (H_1):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	N/A	-	-
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	3	70,286.6
	Tanque desaireador	1	212,933.6
	Columna de destilación	1	234,390.5
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Condensador	1	70,286.6
	Filtro	1	356,150.4
	TOTAL:		2,154,920.0

- Formación de complejo de urea (H_2):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Urea	1:1 p/p urea/FAEEs	5.46
	Etanol	8:1 p/p urea/FAEEs	14.625
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	3	70,286.6
	Tanque de mezclado	2	212,933.6
	Destilador solvente	1	212,933.6
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Filtro	1	356,150.4
	TOTAL:		2,276,110.5

- Extracción con CO₂ supercrítico (H_3):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	CO ₂ supercrítico	100:1 p/p CO ₂ /aceite	5.323
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	4	70,286.6
	Tanque de mezclado	1	212,933.6
	Columna de extracción	1	234,390.5
	Bomba centrífuga	3	267,574.9
	Bomba compresora CO ₂	1	4,354,034.0
	Separador de fases	3	212,933.6
	Válvula de control	3	49,878.0
	TOTAL:		6,673,664.0

- Cromatografía con CO₂ supercrítico (H₄):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	CO ₂ supercrítico	25:1 p/p CO ₂ /aceite	5.323
	Empaque columna	160 kg/año = 0.02 kg/h	9,776.0
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	2	70,286.6
	Tanque de mezclado	2	212,933.6
	Filtro	1	356,150.4
	Columna cromatográfica	2	234,390.5
	Bomba centrífuga	3	267,574.9
	Bomba compresora CO ₂	1	4,354,034.0
	Separador de fases	2	212,933.6
	Válvula de control	4	49,878.0
	TOTAL:		7,173,509.5

- Cromatografía argentométrica / HPLC (H₅):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Nitrato de plata	0.65 kg/mes = 0.001 kg/h	5.323
	Empaque columna	160 kg/año = 0.02 kg/h	9,776.0
	Acetona	6 mL/min = 0.283 kg/h	27.105
	Acetonitrilo	1.5 mL/min = 0.072 kg/h	967.06
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	2	70,286.6
	Tanque de mezclado	2	212,933.6
	Filtro	1	356,150.4
	Columna cromatográfica	2	234,390.5
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Bomba compresora	1	4,354,034.0
	Separador de fases	2	212,933.6
	Válvula de control	2	49,878.0
	TOTAL:		7,341,328.5

- Separación con membranas (H₆):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	N/A	-	-
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	1	70,286.6
	Tanque de mezclado	1	212,933.6
	Bomba HPLC	1	4,354,034.0
	Bomba centrífuga	2	267,574.9
	Membrana PDVF/sílice	$m^2 = F_0[L]/6.3$	36,300×m ²
	Módulo membrana	1	260,767.3
	TOTAL:		2,154,920.0

- Winterización / Cristalización a baja temperatura (H_7):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Acetona	7.84/1 p/p acetona/aceite	27.105
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Intercambiadores	3	70,286.6
	Tanque de mezclado	2	212,933.6
	Cristalizador	2	914,879.3
	Bomba centrífuga	4	267,574.9
	Destilador solvente	2	212,933.6
	Filtro	1	356,150.4
	TOTAL:		4,318,803.0

- Encapsulado / adición de antioxidante (Y_1) (SaintyCo, 2019):

Para procesar 1 kg de aceite:

OPEX	Reactivos:	Cantidad (kg/h)	Costo (\$/kg)
	Agua	25% de 0.15/1kg aceite	0.0106
	Gelatina	42.5% de 0.15/1kg aceite	48.75
	Glicerol	32.5% de 0.15/1kg aceite	39.0
	Antioxidante (BHT)	500 ppm = (0.0005)	278.16
CAPEX	Equipo:	Cantidad	Costo (\$/unidad)
	Equipo encapsulamiento SaintyCo® Aprila SG250	1	4,660,500.0

Apéndice D. Cálculo de propiedades mediante Contribución de Grupos.

El uso de los métodos de Contribución de Grupos se basa en la información estructural de la molécula para predecir propiedades específicas: la propiedad del compuesto puro es función de la frecuencia en que aparecen estos grupos y sus contribuciones. Las contribuciones de cada grupo hacia una propiedad se suman para obtener el valor final aproximado de dicha propiedad.

A continuación, se presenta como ejemplo el cálculo de las propiedades de la trioleína, compuesto representativo de los triacilglicéridos monoinsaturados que consiste en tres moléculas de ácido oleico esterificados con glicerol. Su fórmula molecular es $C_{57}H_{10}O_6$ y su peso molecular 885.432 g/mol.

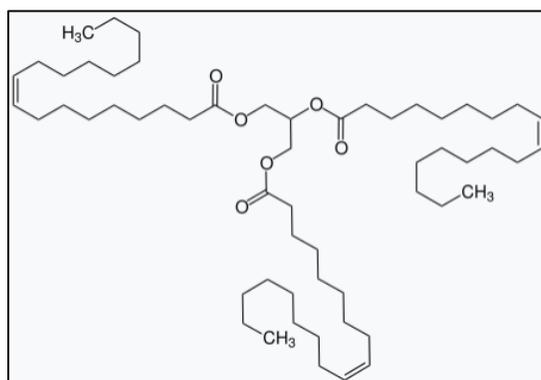


Figura A.9 Estructura molecular de la trioleína.

De acuerdo con la evaluación de métodos GC discutida en la sección 4.3, para calcular la mayoría de las propiedades de este grupo de TAGs los mejores resultados son obtenidos mediante el método de Constantinou-Gani (Constantinou & Gani, 1994). Este método clasifica los grupos en primer y segundo orden; para el caso de la trioleína, su estructura se encuentra compuesta por los siguientes grupos:

<u>Grupo (1° orden)</u>	<u>Nk:</u>	<u>Grupo (2° orden)</u>	<u>Nk:</u>
CH ₃	3	CH ₂ -CH=CH	6
CH ₂	41		
CH	1		
CH ₂ COO	3		
CH=CH	3		

Donde Nk es el número de veces que está presente cada grupo en la molécula. Teniendo la descomposición de los grupos, las propiedades se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

- Temperatura de ebullición (T_b):

$$T_b(K) = t_{b0} \ln\left(\sum_i Nk t_{bli}\right) \quad (\text{A.5})$$

- Temperatura crítica (T_c):

$$T_c(K) = t_{c0} \ln\left(\sum_i Nk t_{cli}\right) \quad (\text{A.6})$$

- Presión crítica (P_c):

$$P_c(\text{bar}) = p_{c2} + \left(p_{c1} + \sum_i Nk p_{cli}\right)^{-2} \quad (\text{A.7})$$

- Volumen crítico (V_c):

$$V_c(\text{cm}^3 / \text{mol}) = v_{c0} + \sum_i Nk v_{cli} \quad (\text{A.8})$$

- Entalpía de formación (ΔH_f°):

$$\Delta H_f^\circ(\text{KJ} / \text{mol}) = h_{f0} + \sum_i Nk h_{fli} \quad (\text{A.9})$$

Las cuales cuentan con constantes fijas:

t_{b0}	t_{c0}	p_{c1}	p_{c2}	v_{c0}	h_{f0}
204.359	181.128	1.3705	0.10022	-0.00435	10.835

Así como con constantes que dependen de los grupos que conforman la molécula:

Grupo	t_{b1i}	t_{c1i}	p_{c1i}	v_{c1i}	h_{f1i}
CH ₃	0.8894	1.6781	0.019904	0.07504	-45.947
CH ₂	0.9225	3.492	0.010558	0.05576	-20.763
CH	0.6033	4.033	0.001315	0.03153	-3.766
CH ₂ COO	3.3953	3.8116	0.021836	0.13649	-359.258
CH=CH	1.8433	7.3691	0.017865	0.09541	69.939
CH ₂ -CH=CH	-0.1406	-0.5231	0.003538	0.00281	1.472

Estas constantes se utilizan en las ecuaciones A.5-A.9 considerando los grupos Nk de la molécula. Por ejemplo, para calcular la temperatura de ebullición de la trioleína el cálculo sería el siguiente:

$$T_b(K) = 204.359 \times \ln[3 \times 0.8894 + 41 \times 0.9225 + 1 \times 0.6033 + 3 \times 3.3953 + 3 \times 1.8433 + 6 \times (-0.1406)]$$

$$T_b = 822.49K$$

Para el resto de las propiedades los resultados son los siguientes:

$$T_c = 943.23K$$

$$P_c = 3.224 \text{ bar}$$

$$V_c = 3251.02 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = -1841.18 \text{ KJ} / \text{mol}$$

En cuanto a las propiedades dependientes de temperatura, por ejemplo, la presión de vapor, el procedimiento de cálculo es similar. De acuerdo con el método propuesto por Ceriani-Gani-Liu (Ceriani et al., 2013), la trioleína se conforma por los siguientes grupos:

Grupo	Nk:
CH ₃	3
CH ₂	42
CH=CH	6
COO	3
CH ₂ -CH-CH ₂	1

Como se puede notar, la definición de los grupos también depende del método GC. En este caso, el cálculo de la presión de vapor se realiza como:

$$P^{vp} (Pa) = \exp \left[A_i' + \frac{B_i'}{T} + C_i' \times \ln T \right] \quad (\text{A.10})$$

Donde:

$$A_i' = \sum_k Nk \times (A_{1k} + M_i A_{2k}) + \alpha (f_0 + N_c f_1) + (N_{cs} s_1) \quad (\text{A.11})$$

$$B_i' = \sum_k Nk \times (B_{1k} + M_i B_{2k}) + \beta (f_0 + N_c f_1) \quad (\text{A.12})$$

$$C_i' = \sum_k Nk \times (C_{1k} + M_i C_{2k}) \quad (\text{A.13})$$

Para los acilglicéridos, los valores de las constantes son: $f_0 = -0.4322$, $f_1 = -0.0713$, $s_0 = 0$, $s_1 = 0$, $\alpha = -3.8639$ y $\beta = 2081.7$. Para la trioleína, $N_c = 57$ (número de carbonos en la molécula) y $N_{cs} = 54$ (número de carbonos en las cadenas alifáticas). M_i es el peso molecular de la trioleína.

Los parámetros ajustados para el modelo de Ceriani-Gani-Liu son los siguientes:

Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}
CH ₃	1.0583	1780.8	0.011484	0.2891	-87.312	-0.000039
CH ₂	-3.1789	1756.7	-0.64358	0.0000082404	-0.11714	0.0000474
COOH	40.658	1346.3	-7.7156	0.28661	-63.185	-0.0064767
CH=CH	-2.6923	1664.6	-0.64371	0.00000824	-0.11857	0.000048389
COO	3.6559	4880.9	-3.896	-0.012577	-1.2848	0.002455
OH	102.34	-6366.4	-13.915	0.11618	-75.611	0.024307
CH ₂ -CH-CH ₂	-19.475	-15.76	-0.29666	-0.41479	124.96	0.009103

Estos valores se sustituyen en las ecuaciones A.10-A.13 y se evalúan a distintas temperaturas (K). Posteriormente, se realiza la correlación con la ecuación 4.16 (ver sección 4.3), la cual se minimiza para adaptar los resultados al modelo de Antoine (ecuación 4.15), y así obtener los parámetros a , b y c . Gráficamente, esto se puede visualizar en la Figura A.10. Los valores para las nuevas constantes de la ecuación 4.16 para P^{vp} (mmHg) a T (K) son:

$$\begin{aligned}
 a &= 14.8697 \\
 b &= 9438.873 \\
 c &= -0.00086
 \end{aligned}$$

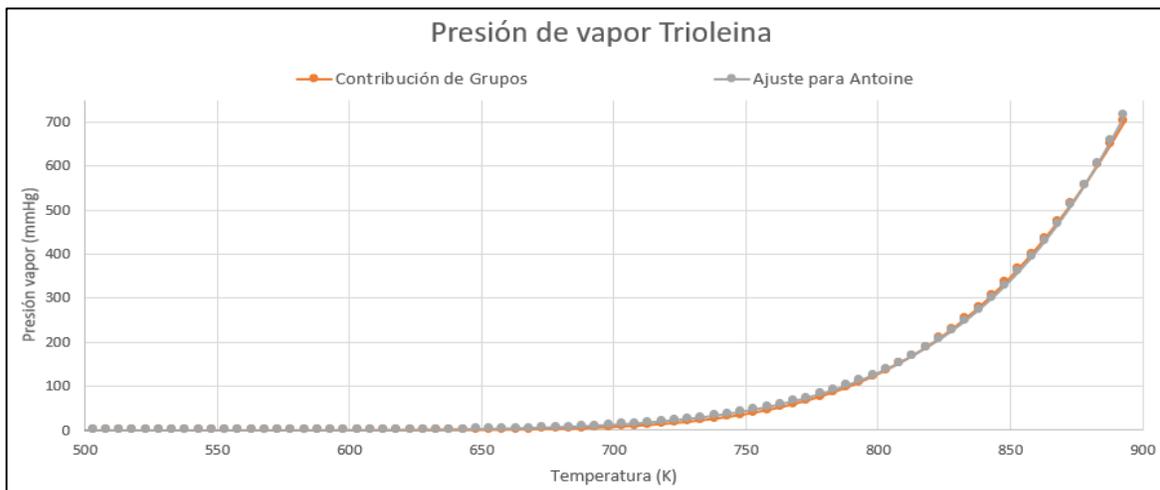


Figura A.10 Datos de presión de vapor calculados mediante Contribución de Grupos, y su posterior ajuste para la obtención de los parámetros de la ecuación de Antoine.

De igual forma, se obtiene la entalpía de vaporización mediante la ecuación:

$$\Delta H^{vap} (KJ / mol) = R \times (-B'_i + C'_i T) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\left(\frac{P^{vp}}{P_c} \right)} \quad (A.14)$$

Donde R es la constante de los gases (8.1344 J/mol-K) y tanto B_i' como C_i' son las constantes calculadas anteriormente para la presión de vapor. Nuevamente, se obtienen valores de ΔH_v en un rango de temperaturas y se realiza la corrección para calcular las constantes a y b requeridas para la ecuación 4.12. En el caso de la trioleína, se obtuvieron los valores de:

$$a = 273736.68$$

$$b = 0.51064$$

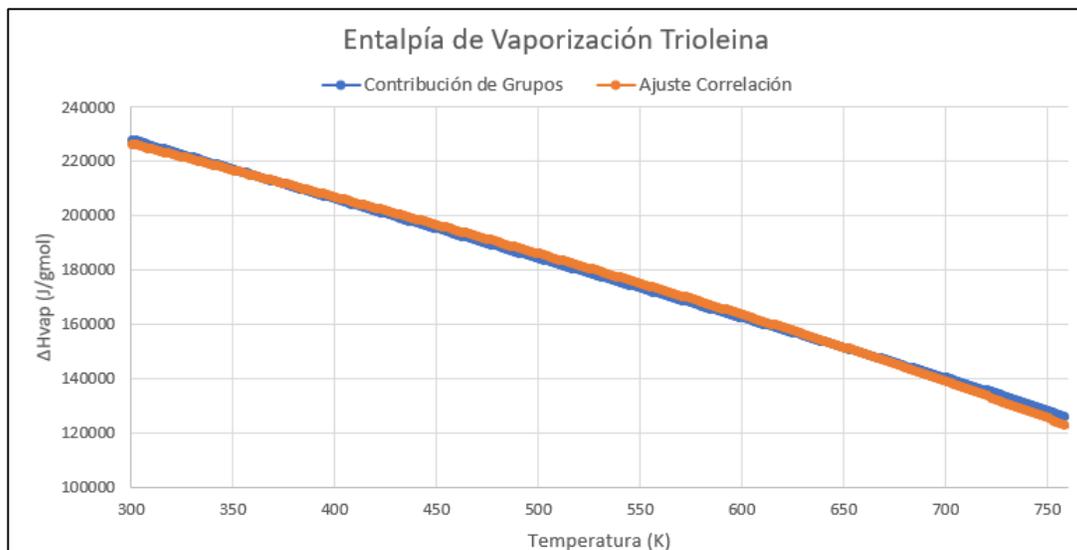


Figura A.11 Datos de entalpía de vaporización calculados mediante Contribución de Grupos, y su posterior ajuste para la obtención de parámetros a y b .

Finalmente, cabe destacar que, debido a la gran cantidad de compuestos presentes en el aceite de pescado, estos fueron agrupados en los componentes descritos en la Tabla 4.2 (ver sección 4.1). Las propiedades de dichos grupos se calcularon como un promedio ponderado de los TAGs o FAEEs individuales, de acuerdo a su porcentaje en el perfil de ácidos grasos. Esto se ejemplifica en la siguiente tabla:

Tabla A.3 Temperatura de ebullición ponderada de los triacilglicéridos saturados ($k=11$).

Triacilglicéridos saturados	%p/p	T_b (K)
Trimiristina	C14:0 2.5	672.40
Tripentadecanoína	C15:0 0.76	793.29
Tripalmitina	C16:0 15.49	690.02
Trimargarina	C17:0 2.28	815.36
Triestearina	C18:0 14.2	676.27
Triaraquidina	C20:0 1.09	844.57
Triheneicosanoína	C21:0 4.02	853.44
Tribehenina	C22:0 6.86	861.95
T_b ponderado:		727.52

Apéndice E. Cálculo de Análisis de Ciclo de Vida mediante ReCiPe.

La metodología utilizada en el presente trabajo es ReCiPe 2016 (Huijbregts et al., 2016). La visualización general de las categorías de impacto de este método se muestra en la Figura A.12.

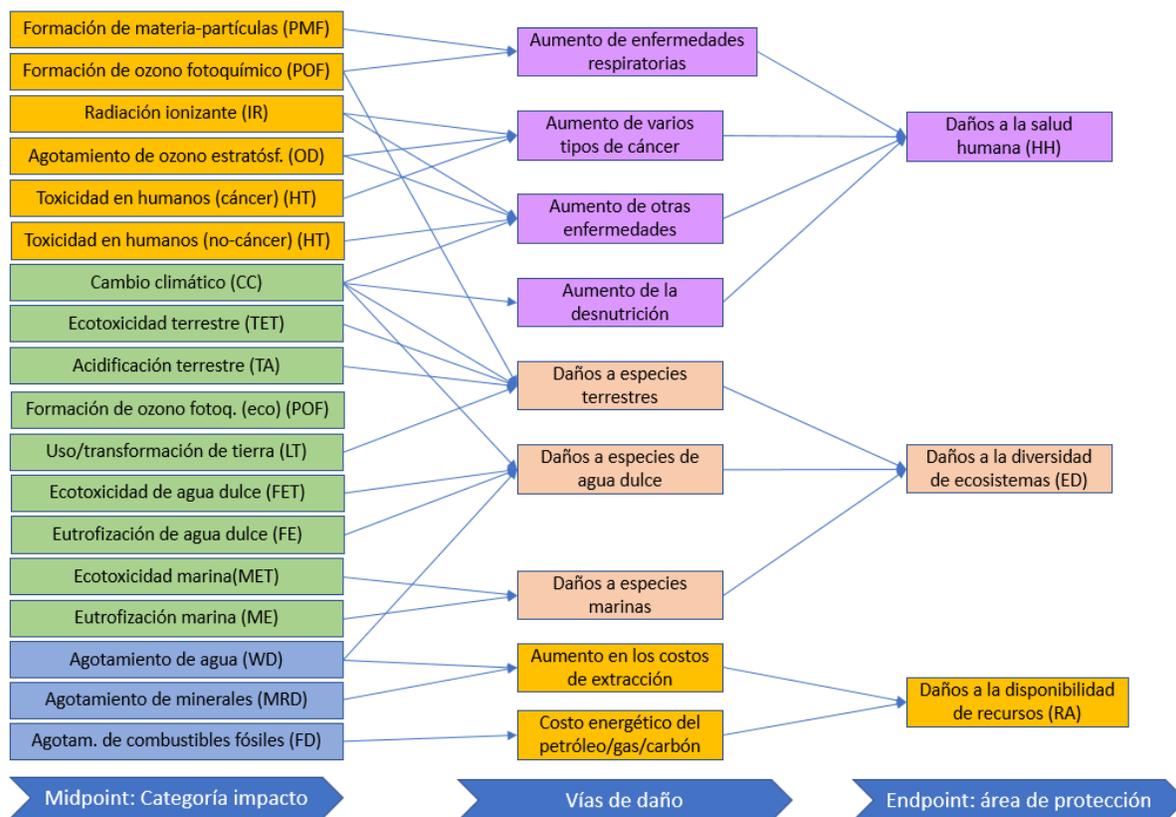


Figura A.12 Descripción general de las categorías de impacto cubiertas en la metodología ReCiPe 2016 y su relación con las áreas de protección (Endpoint).

La clasificación de las categorías Midpoint y Endpoint, su nomenclatura y unidades se describen en la siguiente tabla:

Tabla A.4 Categorías de impacto ReCiPe, nomenclatura y unidades.

Categoría de impacto	Nomenclatura	Unidades
Midpoint:		
Formación de materia/partículas	PMF	kg equiv. PM2.5
Formación de ozono fotoquímico (daño humano)	POF-H	kg equiv. NO _x
Radiación ionizante	IR	kg equiv. Co-60
Agotamiento de ozono	OD	kg equiv. CFC-11
Toxicidad en humanos (cancerígeno)	HT-C	kg equiv. 1,4-DB
Toxicidad en humanos (no cancerígeno)	HT-NC	kg equiv. 1,4-DB
Cambio climático	CC	kg equiv. CO ₂
Ecotoxicidad terrestre	TET	kg equiv. 1,4-DB

Acidificación terrestre	TA	kg equiv. SO ₂
Formación de ozono fotoquímico (daño ecosist.)	POF-E	kg equiv. NO _x
Uso/transformación de tierra	LT	m ²
Ecotoxicidad de agua dulce	FET	kg equiv. 1,4-DB
Eutrofización de agua dulce	FE	kg equiv. P
Ecotoxicidad marina	MET	kg equiv. 1,4-DB
Eutrofización marina	ME	kg equiv. N
Agotamiento de agua	WD	m ³
Agotamiento de minerales	MRD	kg equiv. Fe
Agotamiento de combustibles fósiles	FD	kg equiv. petróleo
Endpoint:		
Daños a la salud humana	HH	DALY (años de vida afectados)
Daños a la diversidad de ecosistemas	ED	Especies/año
Daños a la disponibilidad de recursos	RA	US\$/año

Dentro de todas las etapas de procesamiento de la superestructura se consideran las siguientes clasificaciones y nomenclatura de flujos de contaminantes:

Tabla A.5 Clasificación de contaminantes de todos los procesos de la superestructura.

Tipo de desecho/contaminante	Nom.	Procesos donde son desechados	Categorías Midpoint donde tienen impacto
Grasas y aceites	<i>wtI</i>	Todos	FET, MET, TET
DBO (compuestos volátiles)	<i>wtII</i>	Todos	POF-H, POF-E
Fosfátidos/fósforo	<i>wtIII</i>	Todos	FE
Ácido fosfórico	<i>wtIV</i>	B ₂ , B ₅ , B ₈ , B ₉ , G ₁ , G ₂	MRD, FE
Jabones/sales	<i>wtV</i>	Desgomado (B _b) hasta modificación (G _g)	FET, MET, TET
Tierras de blanqueado (bentonita)	<i>wtVI</i>	E ₂ , E ₃	MRD, FET, MET, TET
Enzimas/componentes biológicos	<i>wtVII</i>	B ₃ , C ₃ , G ₃ , G ₄	-
Hexano	<i>wtVIII</i>	B ₄ , F ₅	POF-H, POF-E, FET, MET, TET, HT-C, HT-NC
Ácido cítrico	<i>wtIX</i>	B ₆	FET, MET, TET
EDTA	<i>wtX</i>	B ₇	FET, MET, TET
Dodecil sulfato de sodio (SDS)	<i>wtXI</i>	B ₇	FET, MET, TET
Glicerol	<i>wtXII</i>	C ₃	FET, MET, TET
Silicatos y gel de sílice (Trisyl®)	<i>wtXIII</i>	D ₂ , E ₄ , H ₄ , H ₅ , H ₆	MRD
Carbón activado	<i>wtXIV</i>	E ₁	MRD
Etanol	<i>wtXV</i>	F ₃ , G ₁ , G ₂ , G ₃ , H ₂	POF-H, POF-E, FET, MET, TET, HT-C
Urea	<i>wtXVI</i>	H ₂	FET, MET, TET
Dióxido de carbono CO ₂	<i>wtXVII</i>	Todos	CC
Nitrato de plata	<i>wtXVIII</i>	H ₅	MRD
Acetonitrilo	<i>wtXI</i>	H ₅	FET, MET, TET, HT-NC
Acetona	<i>wtXX</i>	H ₅ , H ₇	POF-H, POF-E, FET, MET, TET, HT-NC

Estas clasificaciones son seleccionadas de acuerdo con los contaminantes incluidos en la base de datos de ReCiPe 2016. Por ejemplo, “grasas y aceites” engloba todos los componentes lipídicos como TAGs, AGL, colesterol, ceras, etc.

Con la finalidad de ejemplificar el cálculo de un ACV utilizando ReCiPe, se toma como base la etapa de desgomado ácido (B₂) de la superestructura general (ver Figura 4.39) para el aceite de pescado.

Los pasos llevados a cabo para la realización del ACV son los siguientes:

- i) Definición de objetivos y alcance:** El objetivo del trabajo es desarrollar una opción sustentable de procesamiento de aceite de pescado para obtener concentrados de ω -3, evaluando entre distintas alternativas con el fin de discernir aquella con menor impacto en los indicadores evaluados. La unidad funcional del análisis es el flujo inicial de aceite procesado (162 kg/h).
- ii) Inventario de Ciclo de Vida:** El inventario debe incluir las entradas y salidas del sistema delimitado: como ejemplo de cálculo, se considera el desgomado ácido (B₂).

Tabla A.6 Inventario de Ciclo de Vida para el desgomado ácido.

Entradas de material	Cantidad	Unidad	Categorías de impacto y factor Midpoint	Flujo x factor
Aceite de atún crudo	162.0	kg/h	-	-
Ácido fosfórico 85% (wt/V)	1.619	kg/h	MRD= 0.166907	0.2702 kg eq. Fe
Consumo de agua	0.3562	m ³ /h	WD= 1.0	0.3562 m ³ agua
Salidas de material	Cantidad	Unidad		
Aceite desgomado	150.74	kg/h	-	-
Ác. fosfórico residuo (wt/V)	1.415	kg/h	FE= 0.32	0.4528 kg eq. P
Fosfolípidos/fósforo (wt/II)	2.196	kg/h	FE= 1.0	2.196 kg eq. P
Aceite residual (wt)	7.894	kg/h	FET= 0.214 MET= 0.00517 TET= 5.11 x10 ⁻⁵	1.689 kg eq. 1,4-DB 0.041 kg eq. 1,4-DB 0.0004 kg eq.1,4-DB
Compuestos volátiles (wt/II)	0.0162	kg/h	POF-H= 0.18 POF-E= 0.29	0.00291 kg eq. NO _x 0.0047 kg eq. NO _x
Agua residual	0.3562	m ³ /h	-	-
Consumo de energía	Cantidad	Unidad		
Gas natural (electricidad)	0.0475	kg/h	FD= 1.12249	0.0533 kg eq. petr.
Gas natural (servicios)	0.0243	kg/h	FD= 1.12249	0.0273 kg eq. petr.
Emisión eq. CO ₂ (wtXVII)	0.4733	kg/h	CC= 1.0	0.4733 kg eq. CO ₂

- iii) Evaluación del impacto de ciclo de vida:** Se multiplican los flujos del inventario por los factores de caracterización de la metodología seleccionada (ReCiPe) como se muestra en la Tabla A.6, y se realiza la sumatoria para cada categoría Midpoint:

Categoría de impacto Midpoint		Sumatoria	Unidades
Formación de ozono fotoquímico (daño humano)	POF-H	0.00291	kg eq. NO _x
Formación de ozono fotoquímico (daño ecosist.)	POF-E	0.0047	kg eq. NO _x
Eutrofización de agua dulce	FE	2.6488	kg eq. P
Ecotoxicidad de agua dulce	FET	1.689	kg eq. 1,4-DB
Ecotoxicidad marina	MET	0.041	kg eq. 1,4-DB
Ecotoxicidad terrestre	TET	0.0004	kg eq. 1,4-DB
Cambio climático	CC	0.4733	kg eq. CO ₂
Agotamiento de minerales	MRD	0.2702	kg eq. Fe
Agotamiento de combustibles fósiles	FD	0.0806	kg eq. petróleo
Agotamiento de agua	WD	0.3562	m ³ agua

Estos valores se multiplican a su vez, por los factores de conversión Endpoint para obtener los resultados en las mismas unidades y realizar la sumatoria a estas categorías finales.

Valor Midpoint	Unidades	Categorías y factor Endpoint	Flujo valor x factor	SUMATORIA
POF-H	0.00291 kg eq. NO _x	HH= 9.10×10^{-7}	2.65×10^{-9} DALY	HH= 1.23×10^{-6} DALY
POF-E	0.0047 kg eq. NO _x	ED= 1.29×10^{-7}	6.06×10^{-10} esp./año	
FE	2.6488 kg eq. P	ED= 6.71×10^{-7}	1.78×10^{-6} esp./año	ED= 1.78×10^{-6} especies/año
FET	1.689 kg eq. 1,4-DB	ED= 6.95×10^{-10}	1.17×10^{-9} esp./año	
MET	0.041 kg eq. 1,4-DB	ED= 1.05×10^{-10}	4.31×10^{-12} esp./año	RA= 8.66×10^{-2} US\$/año
TET	0.0004 kg eq. 1,4-DB	ED= 1.14×10^{-11}	4.56×10^{-15} esp./año	
CC	0.4733 kg eq. CO ₂	HH= 9.28×10^{-7} ED= 2.80×10^{-9}	4.39×10^{-7} DALY 1.33×10^{-9} esp./año	
MRD	0.2702 kg eq. Fe	RA= 0.23108	6.24×10^{-2} US\$/año	
FD	0.0806 kg eq. petróleo	RA= 0.30	2.42×10^{-2} US\$/año	
WD	0.3562 m ³ agua	HH= 2.22×10^{-6} ED= 6.04×10^{-13}	7.91×10^{-7} DALY 2.15×10^{-13} esp./año	

Finalmente, se utilizan valores de normalización y ponderación para agregar estos valores al indicador de puntuación final ACV mediante la ecuación 4.21.

Valor Endpoint	Unidades	Factor normalización	Flujo/factor	Factor ponderación	Resultado x factor pond.
HH	1.23×10^{-6} DALY	0.0136389	9.04×10^{-5}	400	0.0362
ED	1.78×10^{-6} especies/año	0.0009171	1.94×10^{-3}	400	0.7766
RA	8.66×10^{-2} US\$/año	245.00904	3.54×10^{-4}	200	0.0707
Sumatoria puntaje ACV:					0.8834

iv) Interpretación de resultados: Los resultados obtenidos son interpretados de acuerdo a los objetivos y alcance del trabajo, con el fin de presentar conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones. En este caso, se puede comparar el resultado con otras opciones de desgomado.

Apéndice F. Cálculo de Índice Total de Seguridad Inherente.

El Índice Total de Seguridad Inherente (ISI) discutido en la sección 2.5.3 está conformado por dos grupos de subíndices, el primero referente a la seguridad química (ICI), y el segundo a las condiciones del proceso (IPI). Para calcular cada subíndice existen puntajes establecidos para determinados rangos de parámetros de operación o características del proceso (Heikkilä, 1999), los cuales se describen a continuación en las Tablas A.7 y A.8.

Tabla A.7 Puntuaciones para calcular el Índice de Seguridad de Sustancias Químicas.

Índice de Seguridad Inherente a Sustancias Químicas (ICI)		
Calor de la reacción principal	<i>Descripción</i>	Puntaje
I_{RM}	Térmicamente neutra < 200 J/g	0
	Levemente exotérmica < 600 J/g	1
	Moderadamente exotérmica < 1,200 J/g	2
	Fuertemente exotérmica < 3,000 J/g	3
	Extremadamente exotérmica > 3,000 J/g	4
Calor de reacción secundaria	<i>Descripción</i>	Puntaje
I_{RS,max}	Térmicamente neutra <200 J/g	0
	Levemente exotérmica <600 J/g	1
	Moderadamente exotérmica <1,200 J/g	2
	Fuertemente exotérmica <3,000 J/g	3
	Extremadamente exotérmica >3,000 J/g	4
Interacción química	<i>Descripción</i>	Puntaje
I_{INT}	Formación de calor (H)	3
	Riesgo de fuego (F)	4
	Formación de gases no inflamables (G)	1
	Formación de gases tóxicos (GT)	3
	Formación de gases inflamables (GF)	3
	Riesgo de explosión (E)	4
	Polimerización rápida (P)	3
	Formación de químicos tóxicos solubles (S)	1
Inflamabilidad	<i>Descripción</i>	Puntaje
I_{FL}	No inflamable	0
	Combustible (punto flash >55°C)	1
	Poco inflamable (punto flash <55°C)	2
	Inflamable (punto flash <21°C)	3
	Muy inflamable (punto flash <55°C & T _b <35°C)	4
Explosividad	<i>Descripción (UEL-LEL) %vol</i>	Puntaje
I_{EX}	No explosivo	0
	0-20	1
	20-45	2
	45-70	3
	70-100	4
Toxicidad	<i>Descripción. Límite tóxico (ppm)</i>	Puntaje
I_{TOX}	TLV > 10,000	0
	TLV < 10,000	1
	TLV < 1,000	2

	TLV < 100	3
	TLV < 10	4
	TLV < 1	5
	TLV < 0.1	6
Corrosividad	<i>Material de construcción requerido</i>	Puntaje
I_{COR,max}	Acero al carbono	0
	Acero inoxidable	1
	Requiere mejor material	2

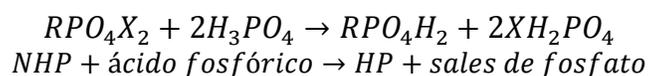
Tabla A.8 Puntuaciones para calcular el Índice de Seguridad de Procesos.

Índice de Seguridad Inherente a Procesos (IPI)			
Inventario de sustancias	<i>Al interior de planta</i>	<i>Al exterior de planta</i>	Puntaje
I_I	0-1 ton	0-10 ton	0
	1-10 ton	10-100 ton	1
	10-50 ton	100-500 ton	2
	50-200 ton	500-2,000 ton	3
	200-500 ton	2,000-5,000 ton	4
	500-1,000 ton	5,000-10,000 ton	5
Temperatura de operación	<i>Descripción</i>		Puntaje
I_T	< 0°C		1
	0-79°C		0
	70-150°C		1
	150-300°C		2
	300-600°C		3
	> 600°C		4
Seguridad de equipo (al interior de planta)	<i>Descripción</i>		Puntaje
I_{EQ}	Equipos para manejo de materiales no inflamables, no tóxicos		0
	Intercambiadores de calor, bombas, tanques		1
	Enfriadores de aire, reactores, bombas de riesgo		2
	Compresores, reactores de alto riesgo		3
	Hornos, calderas		4
Seguridad de equipo (al exterior de planta)	<i>Descripción</i>		Puntaje
I_{EQ}	Equipos para manejo de materiales no inflamables, no tóxicos		0
	Tanques abiertos a la atmósfera, bombas		1
	Torres de enfriamiento, compresores, sistemas de purga, tanques presurizados o refrigerados		2
	Hornos, calderas		3
Seguridad del proceso	<i>Nivel de seguridad de la estructura del proceso</i>		Puntaje
I_{ST}	Recomendada (seguridad normativa estándar)		0
	Buena práctica de ingeniería		1
	Neutral o no existen datos		2
	Probablemente inseguro		3
	Accidentes menores registrados		4
	Accidentes mayores registrados		5

Más información teórica acerca de estos subíndices fue proporcionada en la Tabla 2.13. Para el cálculo del Índice Total de Seguridad Inherente (ISI) discutido en la sección 2.5.3, se tomará como ejemplo la etapa de desgomado ácido (B₂) de la superestructura general (ver Figura 4.39) para el aceite de pescado. La descripción de este proceso se encuentra en la sección 4.2.1.2.

Las sustancias químicas involucradas pueden ser inflamables y/o tóxicas en distintos grados. Las corrientes del proceso presentan diferentes peligros según el tipo y la cantidad de productos químicos presentes. Para el caso de la etapa de desgomado, la capacidad del proceso se considera de 176 L/h (161.92 kg/h), que es el flujo inicial de aceite crudo, además del flujo de reactivos (~165 kg/h).

El calor de la reacción principal entre el ácido fosfórico y los fosfolípidos no hidratables se calcula mediante las ecuaciones 3.16 y 3.17 del balance de energía, considerando el flujo total de materia. Para esta reacción, el calor generado es de ~78.07 J/g. No se consideran reacciones secundarias.



La sustancia química más peligrosa involucrada es el ácido fosfórico. No se considera inflamable ni explosivo, pero su índice de toxicidad da un puntaje de 5 al tener un umbral límite de exposición o TLV (threshold limit value) de 1 ppm (ACGIH, 2012). La interacción química más peligrosa que podría aparecer es la formación de calor al reaccionar el ácido con las grasas, la cual se determina mediante tablas de compatibilidad de sustancias químicas publicadas (Hatayama et al., 1980). Como material de construcción, se requiere acero inoxidable 316 al ser un proceso que involucra alimentos.

La temperatura máxima considerada en el reactor es de 55°C, y la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. En cuanto a la seguridad de equipos, este proceso involucra un reactor, bombas, intercambiador, tanque de mezclado y separador centrífuga, de los cuales el reactor sería el equipo más peligroso con una puntuación de 2 en el índice de seguridad de equipos al interior de la planta.

Con esta información, se calcula el ISI como la suma de los subíndices que conforman el ICI y el IPI.

Tabla A.9 Cálculo del Índice Total de Seguridad Inherente para el proceso de desgomado ácido.

Proceso de desgomado ácido		Puntaje
Índice de Seguridad Inherente a Sustancias Químicas (ICI)		
Calor de reacción principal	~78.09 J/g	0
Calor de reacción secundaria	N/A	0
Inflamabilidad, explosividad, toxicidad	Máximo para ácido fosfórico	5
Corrosividad	Acero inoxidable 316	2
Peor interacción química	Grasas + ácido fosfórico	3
		Σ10
Índice de Seguridad Inherente a Procesos (IPI)		
Inventario	~165 kg/h	0
Temperatura de operación	55°C	0
Presión de operación	101.3 kPa	0
Seguridad de equipos	Reactor	2
		Σ2
Índice Total de Seguridad Inherente (ISI)		Σ12

Para el presente trabajo, el cálculo del ISI se realizó de manera similar para todas las opciones de procesamiento consideradas en la superestructura. Los resultados condensados se muestran a continuación.

- Desgomado:

Subíndices de seguridad inherente		B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	0	0	0	0
	I _{RS,max}	0	0	0	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	1	5	1	7
	I _{COR,max}	2	2	2	2
	I _{INT}	0	3	1	3
Procesos IPI:	I _I	0	0	0	0
	I _T	0	0	0	0
	I _P	0	0	0	0
	I _{EQ}	2	2	2	3
Índice Total ISI:		5	12	6	15

Subíndices de seguridad inherente		B ₅	B ₆	B ₇	B ₈
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	0	0	0	1
	I _{RS,max}	1	0	0	1
	I _{FI, IEX, ITOX}	5	4	2	5
	I _{COR,max}	2	2	2	2
	I _{INT}	3	3	4	3
Procesos IPI:	I _I	0	0	0	0
	I _T	1	0	0	0
	I _P	0	0	0	0
	I _{EQ}	2	2	2	2
Índice Total ISI:		14	11	10	14

- Neutralización:

Subíndices de seguridad inherente		B ₉	C ₁	C ₂	C ₃
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	1	1	1	3
	I _{RS,max}	1	1	1	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	5	4	4	6
	I _{COR,max}	2	2	2	2
	I _{INT}	3	1	1	3
Procesos IPI:	I _I	0	0	0	0
	I _T	0	0	0	1
	I _P	3	0	0	1
	I _{EQ}	3	2	2	2
Índice Total ISI:		18	11	11	18

- Lavado/Secado y Blanqueado:

Subíndices de seguridad inherente		D ₁	D ₂	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	0	0	0	0	0	0
	I _{RS,max}	0	0	0	0	0	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	1	2	3	1	1	2
	I _{COR,max}	2	2	2	2	2	2
	I _{INT}	1	0	3	3	3	0
Procesos IPI:	I _I	1	0	0	0	0	0
	I _T	1	1	1	1	1	0
	I _P	1	1	1	1	1	0
	I _{EQ}	2	2	2	2	2	2
Índice Total ISI:		9	8	12	10	10	6

- Deodorización:

Subíndices de seguridad inherente		F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	0	0	0	0	0
	I _{RS,max}	0	0	0	0	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	2	2	6	2	7
	I _{COR,max}	2	2	2	2	2
	I _{INT}	1	1	1	1	1
Procesos IPI:	I _I	0	0	1	0	1
	I _T	2	2	1	0	0
	I _P	1	1	0	0	1
	I _{EQ}	2	2	1	2	2
Índice Total ISI:		10	10	12	7	14

- Modificación de aceite y concentrado de Omega-3:

Subíndices de seguridad inherente		G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	H ₁	H ₂
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	4	4	4	2	0	0
	I _{RS,max}	0	0	0	0	0	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	6	6	6	1	1	6
	I _{COR,max}	2	2	2	2	2	2
	I _{INT}	2	2	2	1	1	3
Procesos IPI:	I _I	1	0	0	0	0	1
	I _T	2	0	0	0	2	0
	I _P	1	0	1	0	1	0
	I _{EQ}	2	3	2	2	2	2
Índice Total ISI:		20	17	17	8	9	14

- Concentrado de Omega-3 y encapsulado:

Subíndices de seguridad inherente		H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	Y ₁
Sustancias químicas ICI:	I _{RM}	0	0	0	0	0	0
	I _{RS,max}	0	0	0	0	0	0
	I _{FI, IEX, ITOX}	2	3	7	3	6	6
	I _{COR,max}	2	2	2	2	2	2
	I _{INT}	0	0	2	0	2	0
Procesos IPI:	I _I	0	0	1	0	1	0
	I _T	0	0	0	0	1	0
	I _P	3	3	2	0	0	0
	I _{EQ}	3	3	3	3	2	1
Índice Total ISI:		10	11	17	8	14	9

Apéndice G. Código GAMS 24.0.2 para caso corto de desgomado.

*Fish oil-Omega3 degumming

Set Ok /k1*k16/; *Oil components k1 – k16
 Parameter P0k(Ok) /k1 0.88, k2 0.07, k3 0.01, k4 0.01, k5 0.003,
 k6 0.015, k7 0.007, k8 0.002, k9 0.002, k10 0.001/;
 *initial fraction of components "k" in feed
 Set Prop /mw, DHf, CpA, CpB, Tcr, DHvA, DHvB, PvpA, PvpB, PvpC/;
 *Thermo-physical properties
 Scalar F0 /161.92/; *initial oil mass flow fed to the process (kg-h)
 Scalar T0 /298.15/; *initial oil temperature (K)
 Scalar P0 /101.3/; *initial oil pressure (kPa)
 Parameter F0k(Ok);
 F0k(Ok)=F0*P0k(Ok); *initial mass flow of each component;
 Table Pk(Ok,Prop) *thermo-physical properties for each component "k"
 mw DHf CpA CpB Tcr DHvA DHvB PvpA PvpB PvpC
 k1 0.91382 -882.66 1419.11 3.4076 938.08 281915.8 0.5009 15.278 9689.686 -0.0009
 k2 0.29404 -335.52 -364.49 1.7666 814.87 189240.4 0.7239 11.156 5130.214 -0.0009
 k3 0.01801 -285.83 7.701 0.00046 647.34 60334.5 0.4132 8.06 1725.328 -40.019
 k4 0.76007 -805.55 1073.50 4.2569 989.33 282647.2 0.5650 15.164 9570.695 -0.00089
 k5 0.72152 -805.55 1073.50 4.2569 989.33 282647.2 0.5650 15.164 9570.695 -0.00089
 k6 0.43071 -736.25 820.725 0.0000 928.62 158268.9 0.6882 14.978 8368.618 0.00028
 k7 0.38865 -736.25 1807.85 0.0000 1639.98 -138.703 0.2764 14.792 8509.742 0.00028
 k8 0.53690 -736.25 1807.85 0.0000 1639.98 13604.14 0.2883 61.545 5061.700 0.00000
 k9 0.10016 -248.40 118.968 0.3301 592.80 47516.1 0.1813 7.7629 1962.419 0.00110
 k10 0.4808 -1026.8 621.992 1.3394 892.01 215041.8 0.5548 14.097 1962.419 0.00110
 k11 0.87750 -2169.8 1222.70 1.9448 916.85 269642.5 0.4592 14.857 9427.069 -0.0009
 k12 0.86123 -1806.4 298.712 4.9811 939.54 266205.5 0.5057 14.566 9173.354 -0.0009
 k13 0.98505 -463.24 -2598.9 17.099 964.71 305300.6 0.5609 16.117 10244.33 -0.0009
 k14 0.28703 -756.34 351.777 0.8115 779.69 143180.9 0.6386 9.8927 4173.138 -0.00087
 k15 0.30874 -676.75 79.0469 1.8958 800.33 156912.6 0.7112 10.012 4357.662 -0.00087
 k16 0.34540 -219.79 -1008.5 6.2362 779.34 157767.3 0.5643 10.437 4732.841 -0.00087
 ;
 Binary variables
 B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9 denotes selection of degumming process equal to one
 BigM1, BigM2 degumming Big M restrictions;
 Scalar
 TB1 /60/, TB2 /55/, TB3 /50/, TB4 /40/, TB5 /70/, TB6 /40/, TB7 /65/, TB8 /60/, TB9 /60/
 *operating temperature in processes B1-B9 (°C)
 PB1 /101.3/, PB2 /101.3/, PB3 /101.3/, PB4 /400/, PB5 /101.3/, PB6 /101.3/, PB7 /101.3/,
 PB8 /101.3/, PB9 /6900/;
 *operating pressure in processes B1-B9 (kPa)
 Positive variables
 FBk1, FBk2, FBk3, FBk4, FBk5, FBk6, FBk7, FBk8, FBk9, FBk10
 *mass output flow of each component in degumming process (kg-h)
 SBk1, SBk2, SBk3, SBk4, SBk5, SBk6, SBk7, SBk8, SBk9, SBk10

*Split fraction of each component in degumming process
 RBk1, RBk2, RBk3, RBk4, RBk5, RBk6, RBk7, RBk8, RBk9, RBk10
 *generation-consumption of component "k" en degumming process (kg-h)
 FB total degumming mass output flow (kg-h)
 WatB water consumption in degumming process selected (kg-h)
 BSoap soap generated in degumming process and present in neutral oil (kg-h)
 PhFinal total phosphorus content in degumming output (ppm)
 PhInit total phosphorus content in crude oil (ppm)
 HPO Stoichiometric phosphoric acid mass flow (kg-h)
 AGLb total percentage of free fatty acids after degumming (%)
 TB, PB temperature and pressure selected for degumming (K KPa)
 NEqB number of equipment for degumming process selected
 HBcost total energy cost for degumming process selected (\$-h)
 MB1, MB2, MB3, MB4, MB5, MB6, MB7, MB8, MB9
 *material, reactants, solvents consumption cost in each degumming process (\$-h)
 CostB total OPEX of degumming process selected (\$-h)
 CapexB total CAPEX (equipment) of degumming process selected (\$)
 Pw3 Omega-3 oil price
 CAPEX total CAPEX (equipment) (\$)
 OPEX total OPEX (material consumption and energy utilities) (\$-year);

Free Variables

DHk1, DHk2, DHk3, DHk4, DHk5, DHk6, DHk7, DHk8, DHk9, DHk10
 *initial enthalpy for components k1-k10 (KJ-h)
 DH0 Total enthalpy for initial oil mass flow (KJ-h)
 DHk1B, DHk2B, DHk3B, DHk4B, DHk5B, DHk6B, DHk7B, DHk8B, DHk9B, DHk10B
 *final enthalpy for components k1-k10 after degumming (KJ-h)
 DHB Total enthalpy after degumming (KJ-h)
 TotHB Energy balance around selected degumming stage (KJ-h);

Variable TotProfit Economic objective function;

Equations

EqB1 Select at most one of the process B1 - B9
 EqB2 mass balance for k1 in selected degumming process (kh-h)
 EqB3 mass balance for k2 in selected degumming process (kh-h)
 EqB4 mass balance for k3 in selected degumming process (kh-h)
 EqB5 mass balance for k4 in selected degumming process (kh-h)
 EqB6 mass balance for k5 in selected degumming process (kh-h)
 EqB7 mass balance for k6 in selected degumming process (kh-h)
 EqB8 mass balance for k7 in selected degumming process (kh-h)
 EqB9 mass balance for k8 in selected degumming process(kh-h)
 EqB10 mass balance for k9 in selected degumming process (kh-h)
 EqB11 mass balance for k10 in selected degumming process (kg-h)
 EqB12 split fraction for k1 in deg
 EqB13 split fraction for k2 in deg
 EqB14 split fraction for k3 in deg
 EqB15 split fraction for k4 in deg
 EqB16 split fraction for k5 in deg
 EqB17 split fraction for k6 in deg
 EqB18 split fraction for k7 in deg

EqB19 split fraction for k8 in deg
 EqB20 split fraction for k9 in deg
 EqB21 split fraction for k10 in deg
 EqB22 generation-consumption of k1 (kg-h) in deg
 EqB23 generation-consumption of k2 (kg-h) in deg
 EqB24 generation-consumption of k3 (kg-h) in deg
 EqB25 generation-consumption of k4 (kg-h) in deg
 EqB26 generation-consumption of k5 (kg-h) in deg
 EqB27 generation-consumption of k6 (kg-h) in deg
 EqB28 generation-consumption of k7 (kg-h) in deg
 EqB29 generation-consumption of k8 (kg-h) in deg
 EqB30 generation-consumption of k9 (kg-h) in deg
 EqB31 generation-consumption of k10 (kg-h) in deg
 EqB32 Total product mass output in degumming (kg-h)
 EqB33 Water consumption in degumming process selected (kg-h)
 EqB34 Soap generated in degumming process selected present in neutral oil (kg-h)
 EqB35 conversion of phospholipids in total phosphorus content in output (ppm)
 EqB36 conversion of phospholipids in total phosphorus content in crude oil (ppm)
 EqB37 Stoichiometric phosphoric acid necessary (kg)
 EqB38 Final Phosphorus content restriction (ppm)
 EqB39 AGL percentage after degumming (%)
 EqB40 temperature of the degumming process selected (K)
 EqB41 pressure of the degumming process selected (KPa)
 EqB42 initial enthalpy for component k1 at T0 (KJ-h)
 EqB43 initial enthalpy for component k2 at T0 (KJ-h)
 EqB44 initial enthalpy for component k3 at T0 (KJ-h)
 EqB45 initial enthalpy for component k4 at T0 (KJ-h)
 EqB46 initial enthalpy for component k5 at T0 (KJ-h)
 EqB47 initial enthalpy for component k6 at T0 (KJ-h)
 EqB48 initial enthalpy for component k7 at T0 (KJ-h)
 EqB49 initial enthalpy for component k8 at T0 (KJ-h)
 EqB50 initial enthalpy for component k9 at T0 (KJ-h)
 EqB51 initial enthalpy for component k10 at T0 (KJ-h)
 EqB52 enthalpy summatory for inital oil mass flow (KJ-h)
 EqB53 final degumming enthalpy for component k1 at TB selected (KJ-h)
 EqB54 final degumming enthalpy for component k2 at TB selected (KJ-h)
 EqB55 final degumming enthalpy for component k3 at TB selected (KJ-h)
 EqB56 final degumming enthalpy for component k4 at TB selected (KJ-h)
 EqB57 final degumming enthalpy for component k5 at TB selected (KJ-h)
 EqB58 final degumming enthalpy for component k6 at TB selected (KJ-h)
 EqB59 final degumming enthalpy for component k7 at TB selected (KJ-h)
 EqB60 final degumming enthalpy for component k8 at TB selected (KJ-h)
 EqB61 final degumming enthalpy for component k9 at TB selected (KJ-h)
 EqB62 final degumming enthalpy for component k10 at TB selected (KJ-h)
 EqB63 enthalpy summatory for degumming output flow (KJ-h)
 EqB64 Energy balance for degumming stage (final-initial) (KJ-h)
 EqB65 Number of equipments for degumming stage selected
 EqB66 Energy cost for degumming stage selected (\$-h)
 EqB67 material consumption cost for process B1 (\$-h)
 EqB68 material consumption cost for process B2 (\$-h)
 EqB69 material consumption cost for process B3 (\$-h)

EqB70 material consumption cost for process B4 (\$-h)
 EqB71 material consumption cost for process B5 (\$-h)
 EqB72 material consumption cost for process B6 (\$-h)
 EqB73 material consumption cost for process B7 (\$-h)
 EqB74 material consumption cost for process B8 (\$-h)
 EqB75 material consumption cost for process B9 (\$-h)
 EqB76 Selected degumming process material cost (\$-h)
 EqB77 Selected degumming process capex (equipment) cost (\$)
 EqBc1 Big M1
 EqBc2 Big M2
 Eq1 concentrate omega-3 oil price (\$-kg)
 Eq3 total CAPEX costs (\$)
 Eq4 total OPEX costs (\$-h)
 ObjEco Economic objective function (\$-year);

EqB1.. $B1 + B2 + B3 + B4 + B5 + B6 + B7 + B8 + B9 = 1$;
 EqB2.. $FBk1 = (F0k('k1') - RBk1) * SBk1$;
 EqB3.. $FBk2 = (F0k('k2') - RBk2) * SBk2$;
 EqB4.. $FBk3 = (F0k('k3') + RBk3) * SBk3$;
 EqB5.. $FBk4 = (F0k('k4') + RBk4) * SBk4$;
 EqB6.. $FBk5 = (F0k('k5') - RBk5) * SBk5$;
 EqB7.. $FBk6 = (F0k('k6') + RBk6) * SBk6$;
 EqB8.. $FBk7 = (F0k('k7') + RBk7) * SBk7$;
 EqB9.. $FBk8 = (F0k('k8') + RBk8) * SBk8$;
 EqB10.. $FBk9 = (F0k('k9') + RBk9) * SBk9$;
 EqB11.. $FBk10 = (F0k('k10') + RBk10) * SBk10$;
 EqB12.. $SBk1 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB13.. $SBk2 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.657*B4 + 0.900*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.50*B8 + 0.40*B9$;
 EqB14.. $SBk3 = 0.05*B1 + 0.05*B2 + 0.05*B3 + 0.05*B4 + 0.050*B5 + 0.05*B6 + 0.04*B7 + 0.05*B8 + 0.05*B9$;
 EqB15.. $SBk4 = 0.10*B1 + 0.09*B2 + 0.04*B3 + 0.032*B4 + 0.047*B5 + 0.052*B6 + 0.019*B7 + 0.07*B8 + 0.05*B9$;
 EqB16.. $SBk5 = 0.95*B1 + 0.09*B2 + 0.04*B3 + 0.032*B4 + 0.047*B5 + 0.052*B6 + 0.019*B7 + 0.07*B8 + 0.05*B9$;
 EqB17.. $SBk6 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB18.. $SBk7 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB19.. $SBk8 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB20.. $SBk9 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB21.. $SBk10 = 0.91*B1 + 0.90*B2 + 0.9418*B3 + 0.784*B4 + 0.925*B5 + 0.90*B6 + 0.90*B7 + 0.90*B8 + 0.91*B9$;
 EqB22.. $RBk1 = 0*B1 + 0*B2 + 0*B3 + 0*B4 + 0*B5 + 0*B6 + 0*B7 + (0.05*F0k('k1'))*(B8+B9)$;
 EqB23.. $RBk2 = 0*B1 + 0*B2 + (0.12*F0k('k2'))*B3 + 0*B4 + 0*B5 + 0*B6 + 0*B7 + (0.8*F0k('k2'))*(B8+B9)$;
 EqB24.. $RBk3 = WatB*B1 + WatB*B2 + WatB*B3 + 0*B4 + WatB*B5 + WatB*B6 + WatB*B7 + WatB*B8 + WatB*B9$;

EqB25.. RBk4 =e= 0*B1 +(0.55*F0k('k5'))*B2 +(0.98*F0k('k5'))*B3 +0*B4
+(0.55*F0k('k5'))*(B5+B6+B8+B9) +(0.98*F0k('k5'))*B7;
EqB26.. RBk5 =e= 0*B1 +(0.55*F0k('k5'))*B2 +(0.98*F0k('k5'))*B3 +0*B4
+(0.55*F0k('k5'))*(B5+B6+B8+B9) +(0.98*F0k('k5'))*B7;
EqB27.. RBk6 =e= 0*B1 +0*B2 +0*B3 +0*B4 +0*B5 +0*B6 +0*B7 +0*B8 +0*B9;
EqB28.. RBk7 =e= 0*B1 +0*B2 +0*B3 +0*B4 +0*B5 +0*B6 +0*B7 +0*B8 +0*B9;
EqB29.. RBk8 =e= 0*B1 +0*B2 +0*B3 +0*B4 +0*B5 +0*B6 +0*B7 +0*B8 +0*B9;
EqB30.. RBk9 =e= 0*B1 +0*B2 +0*B3 +0*B4 +0*B5 +0*B6 +0*B7 +0*B8 +0*B9;
EqB31.. RBk10 =e= 0*B1 +0*B2 +0*B3 +0*B4 +0*B5 +0*B6 +0*B7 +0*B8 +0*B9;
EqB32.. FB =e= FBk1+FBk2+FBk3+FBk4+FBk5+FBk6+FBk7+FBk8+FBk9+FBk10;
EqB33.. WatB =e= (F0k('k4')+F0k('k5'))*(B1+B2+B3+B5+B8+B9) +0*B4 +(F0*0.02)*B6
+(F0*0.055)*B7+(((((((F0k('k2')/F0)*100)*0.142+0.3)*F0)/11.06)*100)/11.06 +F0*0.05)*B8
+(((((((F0k('k2')/F0)*100)*0.142+0.09)*F0)/9.5)*100)/9.5)*B9;
EqB34.. BSoap =e= (F0k('k5')*0.45*0.05)*(B2+B5+B6) +(F0k('k5')*0.98*0.05)*B7
+((F0k('k5')*0.45 + F0k('k2')*0.80)*0.05)*(B8+B9);
EqB35.. PhFinal =e= (((FBk4+FBk5)/FB)*100)*(10000/31.7);
EqB36.. PhInit =e= (((F0k('k4')+F0k('k5'))/F0)*100)*(10000/31.7);
EqB37.. HPO =e= (2.72*PhInit)/(1000*0.85);
EqB38.. PhFinal =l= 50;
EqB39.. AGLb =e= (FBk2/FB)*100;
EqB40.. TB =e= (TB1*B1 + TB2*B2 + TB3*B3 + TB4*B4 + TB5*B5 + TB6*B6 + TB7*B7 +
TB8*B8 + TB9*B9) +273.15;
EqB41.. PB =e= PB1*B1 + PB2*B2 + PB3*B3 + PB4*B4 + PB5*B5 + PB6*B6 + PB7*B7 +
PB8*B8 + PB9*B9;
EqB42.. DHk1 =e= (F0k('k1')/Pk('k1','mW'))*{(Pk('k1','DHf')) + [((Pk('k1','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k1','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k1','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k1','Tcr'))**Pk('k1','DHvB')))/1000]};
EqB43.. DHk2 =e= (F0k('k2')/Pk('k2','mW'))*{(Pk('k2','DHf')) + [((Pk('k2','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k2','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k2','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k2','Tcr'))**Pk('k2','DHvB')))/1000]};
EqB44.. DHk3 =e= (F0k('k3')/Pk('k3','mW'))*{(Pk('k3','DHf')) + [((Pk('k3','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k3','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000]*4.1868 - [(Pk('k3','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k3','Tcr'))**Pk('k3','DHvB')))/1000]};
EqB45.. DHk4 =e= (F0k('k4')/Pk('k4','mW'))*{(Pk('k4','DHf')) + [((Pk('k4','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k4','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k4','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k4','Tcr'))**Pk('k4','DHvB')))/1000]};
EqB46.. DHk5 =e= (F0k('k5')/Pk('k5','mW'))*{(Pk('k5','DHf')) + [((Pk('k5','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k5','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k5','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k5','Tcr'))**Pk('k5','DHvB')))/1000]};
EqB47.. DHk6 =e= (F0k('k6')/Pk('k6','mW'))*{(Pk('k6','DHf')) + [((Pk('k6','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k6','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k6','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k6','Tcr'))**Pk('k6','DHvB')))/1000]};
EqB48.. DHk7 =e= (F0k('k7')/Pk('k7','mW'))*{(Pk('k7','DHf')) + [((Pk('k7','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k7','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k7','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k7','Tcr'))**Pk('k7','DHvB')))/1000]};
EqB49.. DHk8 =e= (F0k('k8')/Pk('k8','mW'))*{(Pk('k8','DHf')) + [((Pk('k8','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k8','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k8','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k8','Tcr'))**Pk('k8','DHvB')))/1000]};
EqB50.. DHk9 =e= (F0k('k9')/Pk('k9','mW'))*{(Pk('k9','DHf')) + [((Pk('k9','CpA'))*(T0-
298.15)+(Pk('k9','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k9','DHvA'))*((1-
(T0/Pk('k9','Tcr'))**Pk('k9','DHvB')))/1000]};

EqB51.. DHk10 =e= (F0k('k10')/Pk('k10','mW'))*{(Pk('k10','DHf')) + [((Pk('k10','CpA'))*(T0-298.15)+(Pk('k10','CpB')/2)*((T0**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k10','DHvA'))*((1-(T0/Pk('k10','Tcr')))**(Pk('k10','DHvB')))]/1000};

EqB52.. DH0 =e= DHk1+DHk2+DHk3+DHk4+DHk5+DHk6+DHk7+DHk8+DHk9+DHk10;

EqB53.. DHk1B =e= (FBk1/Pk('k1','mW'))*{(Pk('k1','DHf')) + [((Pk('k1','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k1','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k1','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k1','Tcr')))**(Pk('k1','DHvB')))]/1000};

EqB54.. DHk2B =e= (FBk2/Pk('k2','mW'))*{(Pk('k2','DHf')) + [((Pk('k2','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k2','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k2','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k2','Tcr')))**(Pk('k2','DHvB')))]/1000};

EqB55.. DHk3B =e= (FBk3/Pk('k3','mW'))*{(Pk('k3','DHf')) + [((Pk('k3','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k3','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000]*4.1868 - [(Pk('k3','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k3','Tcr')))**(Pk('k3','DHvB')))]/1000};

EqB56.. DHk4B =e= (FBk4/Pk('k4','mW'))*{(Pk('k4','DHf')) + [((Pk('k4','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k4','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k4','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k4','Tcr')))**(Pk('k4','DHvB')))]/1000};

EqB57.. DHk5B =e= (FBk5/Pk('k5','mW'))*{(Pk('k5','DHf')) + [((Pk('k5','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k5','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k5','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k5','Tcr')))**(Pk('k5','DHvB')))]/1000};

EqB58.. DHk6B =e= (FBk6/Pk('k6','mW'))*{(Pk('k6','DHf')) + [((Pk('k6','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k6','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k6','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k6','Tcr')))**(Pk('k6','DHvB')))]/1000};

EqB59.. DHk7B =e= (FBk7/Pk('k7','mW'))*{(Pk('k7','DHf')) + [((Pk('k7','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k7','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k7','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k7','Tcr')))**(Pk('k7','DHvB')))]/1000};

EqB60.. DHk8B =e= (FBk8/Pk('k8','mW'))*{(Pk('k8','DHf')) + [((Pk('k8','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k8','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k8','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k8','Tcr')))**(Pk('k8','DHvB')))]/1000};

EqB61.. DHk9B =e= (FBk9/Pk('k9','mW'))*{(Pk('k9','DHf')) + [((Pk('k9','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k9','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k9','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k9','Tcr')))**(Pk('k9','DHvB')))]/1000};

EqB62.. DHk10B =e= (FBk10/Pk('k10','mW'))*{(Pk('k10','DHf')) + [((Pk('k10','CpA'))*(TB-298.15)+(Pk('k10','CpB')/2)*((TB**2)-(298.15**2)))/1000] - [(Pk('k10','DHvA'))*((1-(TB/Pk('k10','Tcr')))**(Pk('k10','DHvB')))]/1000};

EqB63.. DHB =e= DHk1B+DHk2B+DHk3B+DHk4B+DHk5B+DHk6B+DHk7B+DHk8B+DHk9B +DHk10B;

EqB64.. TotHB =e= 0.0001 + DHB-DH0;

EqB65.. NEqB =e= 5*B1 + 6*B2 + 8*B3 + 6*B4 + 9*B5 + 8*B6 + 12*B7 + 10*B8 + 7*B9;

EqB66.. HBcost =e= (abs(TotHB))*(0.2778/1000)*2.47;

EqB67.. MB1 =e= 0.0001 + B1*(WatB*0.0106);

EqB68.. MB2 =e= 0.0001 + B2*(WatB*0.0106 + [F0*((HPO/1000)*5)*40]);

EqB69.. MB3 =e= 0.0001 + B3*(WatB*0.0106 + F0*0.02*3654.7);

EqB70.. MB4 =e= 0.0001 + B4*(F0*0.3*21.45);

EqB71.. MB5 =e= 0.0001 + B5*(WatB*0.0106 + F0*((HPO/1000)*10)*40 + F0*0.02*9.75);

EqB72.. MB6 =e= 0.0001 + B6*(WatB*0.0106 + F0*0.001*4.26 + F0*0.002*9.75);

EqB73.. MB7 =e= 0.0001 + B7*(WatB*0.0106 + F0*0.00219*351 + F0*0.000721*390);

EqB74.. MB8 =e= 0.0001 + B8*(WatB*0.0106 + F0*((HPO/1000)*3)*40 + (((((F0k('k2')/F0)*100)*0.142+0.3)*F0)/11.06)*9.75);

EqB75.. MB9 =e= 0.0001 + B9*(WatB*0.0106 + F0*((HPO/1000)*1.5)*40 + (((((F0k('k2')/F0)*100)*0.142+0.3)*F0)/11.06)*9.75);

EqB76.. CostB =e= MB1+MB2+MB3+MB4+MB5+MB6+MB7+MB8+MB9+NEqB*HBcost;

```
EqB77.. CapexB =e= 1265197*B1 +1525467.1*B2 +1879354.8*B3 +1722602.1*B4
+2436776.4*B5 +2046007.4*B6 +3050934.2*B7 +2507063*B8 +5666186.7*B9;
EqBc1.. FB =l= 162*BigM1;
EqBc2.. CostB =l= 15000*BigM2;
AGLb.lo = 0;
FB.lo = 80;
CostB.lo = 1;
Eq1.. Pw3 =e= FB*1864.9*(330*24);
Eq3.. CAPEX =e= CapexB;
Eq4.. OPEX =e= CostB*(330*24);
ObjEco.. TotProfit =e= Pw3 -CAPEX -OPEX;
Pw3.lo = 100;
```

```
Model Omega3 /all/;
Option MINLP=COUENNE;
Solve Omega3 using MINLP maximizing TotProfit
```