

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



Estudio del fraccionamiento y concentración de ésteres etílicos
de ácidos grasos omega-3 poli-insaturados a partir de aceite de
pescado

Mg. Ing. Pablo Cesar Rossi

Tesis presentada para la obtención del grado de
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería

Directora: Dra. Valeria Nepote

Febrero de 2015

Estudio del fraccionamiento y concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 poli-insaturados a partir de aceite de pescado

Mg. Ing. Pablo Cesar Rossi

Comisión Asesora de Tesis

Directora: Dra. Valeria Nepote

Asesores: Dra. María del Carmen Pramparo

Dr. Nelson Rubén Grosso

Tribunal Examinador de Tesis

Jurado: Dra. Mónica Nazareno

Dr. Héctor Fernández

Dr. Miguel Ángel Baltanás

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina

Febrero, 2015



UNC

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
Facultad de Cs. Exactas, Físicas y Naturales

ACTA DE EXAMENES

Libro: 00001 Acta: 02864 Hoja 01/01
LLAMADO: 1 20/02/2015
CATEDRA - MESA:

DI002 TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NUMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGRESO	COND.	NOTA	FIRMA
31554902	ROSSI, Pablo Cesar	DNI: 31554902	2008	T	APROBADO	
	NAZARENO, Mónica - MARIOLI, Juan - RIBOTTA, Pablo Daniel -					
	BALTANAS, Miguel - FERNANDEZ, H					

Observaciones:

MONICA NAZARENO

Córdoba, 20/02/2015.

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: _____

1	0	1	0	1
Inscriptos	Ausentes	Examinados	Reprobados	Aprobados
18/02/2015	11:56:36		(0-3)	(4-10)

Libro/Acta: 0000102864

Hoja: 01/01

*A Raúl «in memoriam»
por sus valiosas enseñanzas*

*A Catalina, José y María
por su incondicional apoyo*

*A Cecilia
por su infinita paciencia y aguante*

*A María Victoria «in obnubilatio statum»
por darme todo su hermoso amor y cariño*

«inordinationem illusio est ignorantiae factus»

Agradecimientos

Este proyecto demandó un gran esfuerzo personal, pero no lo hubiera logrado sin todos aquellos quienes me han acompañado desde un comienzo.

Quiero dar un agradecimiento a toda mi familia por su continuo apoyo y a mi novia María Victoria Roldan por toda su catarata de amor. A todos mis nuevos amigos y a los de siempre, que me hicieron el aguante para que no afloje.

A Lucas Urquiza, Romina Marengo y Cintia Cantero por proveerme de cuantiosas dosis de diversión y bebidas espirituosas en mis momentos de flaqueza moral.

Agradezco a todos los chicos del SIMAP: María Celina Gaich, Claudio Carmona, Mercedes Sangroni, Maximiliano Barchiesi, Fernando Martínez, José Colonna, Micaela Tesando, Leisa Magallanes, Daiana Primo y Nicolás Marinelli; que me han ayudado y apoyado en todo momento, fue un placer trabajar con ustedes. A Ana Borgarello y Gabriela Mezza por sus labores incansables en la construcción del grupo, y a Martín Sosa que me ha tendido una mano desde el momento en el que ingresé al grupo. A Sebastián Robledo y nuestras conversaciones existencialistas. Agradezco a Carlos Renaudo por su desinteresada colaboración y aporte a la presente investigación, un gran colega y amigo.

Quiero gratificar a la Dra. Valeria Nepote por su constante orientación y enorme predisposición a asistirme en mis avances. También retribuir al Dr. Nelson Rubén Grosso por su ayuda y consejos a la distancia y a la Dra. María Fernanda Gayol por sus continuas sugerencias.

Agradezco enormemente a todos los chicos de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Córdoba: A Rubén Olmedo, Claudia Ascensio y María Paula Martín que me han ayudado muchísimo para poner a punto las técnicas y equipamiento de laboratorio. A ellos sumo Guillermina Barriovenuevo, Patricia Quiroga, Mariana Larrauri y Cecilia Rivero que prestaron sus narices para las experiencias de sensorial. A Enrique Luchini y Boris Camiletti que me recibieron gratamente y me aguantaron en su laboratorio. Y a todos juntos una gratitud enorme por haber sido tan amables y piolas conmigo.

Gracias María Florencia Roldan y María Victoria Roldan por darme un hermoso alojamiento en mi estancia en Córdoba. Gracias Rubén Roldan, Mabel van der Veen, Ana Rosa "Pochi" Zorzín y Miguel Zorzín por recibirme tan calidamente como parte de la familia.

Además quiero agradecer al Dr. Juan Marioli y Lina León por enseñarme a operar y prestarme sus equipamientos analíticos. Al Dr. Héctor Fernández por darme una mano en la medición de ésteres y triglicéridos. A Arnaldo Soltermann y Viviana Grosso y su grupo por proporcionarme el lugar donde llevar a cabo las experiencias de destilación. Quiero agradecer al Ing. José

María Pedroni y a la empresa Ingeniería Bernoulli por su constante asistencia técnica con el destilador. A Alberto Chevallier y la empresa Gihon Lab por proveerme de la materia prima utilizada en las experiencias.

Es mi deseo otorgar un agradecimiento muy especial a la Dra. María del Carmen Pramparo por su incondicional confianza que me ha dado desde el comienzo de mi carrera. Siempre ha trabajado fuertemente y de manera constante para brindarme soporte en la realización de este trabajo, superando innumerables adversidades. Siempre proporcionándome su asistencia profesional así también como su amistad. ¡Es un honor trabajar a su lado!

El trabajo realizado en esta tesis fue posible gracias a las becas y subsidios otorgados por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Gobierno de la Provincia de Chubut, y la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) y a los proyectos otorgados por el Ministerio de Ciencia y Técnica de la Nación (MinCyT).

Resumen

Estudio del fraccionamiento y concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 poli-insaturados a partir de aceite de pescado

El objetivo de este trabajo fue estudiar el proceso de obtención de fracciones enriquecidas en ácidos grasos omega-3 (de importante valor nutracéutico) a partir de aceite de especies marinas como pescado, mediante destilación molecular. La destilación molecular es una técnica de separación de mucha aplicación para el caso de productos que contienen componentes termosensibles, ya que se evita su deterioro durante el procesamiento del producto.

En una primera etapa se realizaron ensayos experimentales de la transesterificación para obtener los ésteres etílicos de ácidos grasos de aceite de hígado de pescado (FLO, del inglés fish-liver oil). Se desarrolló el modelado con redes neuronales artificiales (RNA) para describir el comportamiento de la reacción y efectuar la optimización del proceso de transesterificación. En una segunda etapa se desarrolló el procedimiento a nivel laboratorio para la destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos de FLO para obtener fracciones enriquecidas en omega-3. Se desarrollaron y validaron los modelos fenomenológico y con RNA del proceso de destilación molecular y se realizó la optimización del proceso utilizando los modelos obtenidos. Finalmente se estudió la calidad y estabilidad química y sensorial del producto concentrado en omega-3 obtenido.

Los resultados experimentales y del modelado con RNA obtenidos de la etapa de transesterificación indicaron que la condición más favorable se logró trabajando a la temperatura de ebullición del etanol (78 °C). La formación de ésteres presentó un rendimiento máximo cercano al 79 % kg/100kg, utilizando una relación de catalizador de 0,045 kg_{KOH}/kg_{aceite} y una relación de alcohol de 0,60 L_{alc}/100kg_{aceite}. En cuanto a los resultados experimentales y del modelado fenomenológico y con RNA de la etapa de la destilación molecular para la concentración de los omega-3, se observó que fueron necesarias dos etapas. Los modelos utilizados permitieron optimizar el proceso de destilación molecular, buscando las condiciones que permitieron una buena recuperación de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, con un alto grado de pureza. El modelo con redes neuronales artificiales predictivo global se ajustó mejor a los resultados fenomenológicos. Las condiciones óptimas para la destilación molecular del aceite de pescado inicial (27,6 % kg/100kg de ácidos grasos omega-3) fueron a 119,4 °C para la Etapa I y a 140 °C para la Etapa II, lográndose una concentración final de omega-3 de un 50 % kg/100kg, y un rendimiento

del 80 % kg/100kg respecto a lo alimentado al proceso. El aceite concentrado en omega-3 tuvo inicialmente bajos niveles de los indicadores químicos de deterioro (peróxidos, *p*-anisidina, dienos y trienos conjugados) y de volátiles característicos de las reacciones de oxidación, y bajas intensidades de los atributos negativos como el aroma a oxidado, pintura y menor aroma a pescado que el aceite de pescado sin procesar. Esto sugiere que el proceso de destilación molecular contribuyó en la eliminación de productos de deterioro por oxidación y atributos sensoriales negativos. Sin embargo, este producto resultó más sensible a las reacciones de oxidación que el aceite marino sin procesar. Se encontró que la temperatura de almacenamiento influyó significativamente en el tiempo de vida útil del producto, pudiéndose conservar por 50 días a temperatura de heladera (4 °C). El proceso desarrollado para su obtención logró buenos rendimientos y además buena calidad química y sensorial para su consumo. Sin embargo, es importante tener en cuenta su baja estabilidad para prevenir su deterioro, mediante el uso de bajas temperaturas de conservación, utilización de atmósfera modificada y/o la adición de antioxidantes.

Abstract

Study of the fractionation and concentration of omega-3 poly-unsaturated ethyl esters from fish oil

The aim of this work was to study the obtaining process of fractions enriched in omega-3 fatty acids from fish oil by molecular distillation. Molecular distillation is a separation technique used for products containing heat-sensitive components; it prevents deterioration during product processing.

During the first stage, experimental assays of transesterification were performed in order to obtain ethyl esters of fatty acids from FLO (Fish Liver Oil). The modeling with Artificial Neuronal Networks (ANN) was developed so as to describe the reaction's behavior and to carry out the optimization of the transesterification process. During the second stage, there the laboratory procedure for molecular distillation of FLO ethyl esters of fatty acids was developed in order to obtain enriched fractions of omega-3. Phenomenological and ANN models from the process of molecular distillation were developed and validated, and the optimization of the process by making use of the obtained models was carried out. Finally, it was studied the chemical and sensorial stability and quality of the concentrated in omega-3 product obtained.

The experimental and the ANN modeling results obtained during the stage of transesterification showed that the most favorable condition was achieved when working at the ethanol boiling point (78 °C). The esters formation presented a maximum output close to 79 % kg/100kg, using a catalyst ratio of 0.045 kg_{KOH}/kg_{oil} and an alcohol ratio of 0.60 L_{alc}/kg_{oil}. As regards the experimental results as well as the results of the phenomenological and with ANN modellings, it was detected that two stages were needed for the omega-3 concentration. The optimization of the process of molecular distillation, looking for the conditions needed to successfully recover the ethyl esters of omega-3 fatty acids with a high degree of purity. The model which better fit to the phenomenological results was the model with artificial neuronal networks predictive global. The optimum conditions for the molecular distillation of the original fish oil (27.6 % kg/100kg omega-3 fatty acids) were 119.4 °C for Stage I and 140 °C for Stage II, achieving the final omega-3 concentration of omega-3 50 % kg/100kg, and 80 % kg/100kg yield regarding to what was fed to the process. The concentrated omega 3 oil had initially low levels of chemical indicators of deterioration (peroxides, *p*-anisidine, and conjugated dienes and trienes) and of volatile compounds, which are characteristic of oxidation reactions. It also had low intensity of negative attributes such as oxide and paint aromas; and less fish aroma than unprocessed fish oil. They can lead to the conclusion that the molecular distillation process has contributed to

the elimination of the products after deterioration by oxidation and sensory negative attributes. Nevertheless, this product of the product, as it makes it possible to keep the product up to 50 days under fridge temperature (4 °C). The process developed in order to obtain this product has achieved great yield as well as great chemical and sensory quality for its consumption. Nevertheless, it is important to take into account the low stability of the product in order to prevent its deterioration, by the use of low conservation temperatures, using modified atmosphere and/or the addition of antioxidants.

Abstract

Studie der Fraktionierung und Konzentrierung von Ethylester aus mehrfach ungesättigten Omega-3-Fettsäuren aus Fischölen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Prozess der Gewinnung von Fraktionen durch Molekulardestillation zu untersuchen, die mit Omega-3-Fettsäuren, von bedeutendem nutrazeutischen Wert, gewonnen aus Ölen von Meereslebewesen, wie z. B. Fische, angereichert wurden. Die Molekulardestillation ist ein Trennverfahren mit einem breiten Anwendungsbereich bei Produkten mit wärmeempfindlichen Bestandteilen, da ihr Zerfall während der Verarbeitung verhindert wird. In einer ersten Phase wurden Umesterungsversuche durchgeführt, um Fettsäureethylester aus Fischleberöl (FLO, aus dem Englischen fish liver oil) zu gewinnen. Das Verfahren wurde anhand von künstlichen neuronalen Netzen (KNN) entwickelt, um das Verhalten der Reaktion zu beschreiben und die Optimierung des Umesterungsprozesses durchzuführen. In einer zweiten Phase wurde im Laboratorium das Verfahren zur Molekulardestillation der Fettsäureethylester aus FLO, zur Gewinnung der mit Omega-3-Fettsäuren angereicherten Fraktionen, entwickelt. Die phänomenologischen Modelle und die KNN-Modelle wurden aus dem Molekulardestillationsprozess entwickelt, validiert und es wurde eine Optimierung des Prozesses ausgeführt, mithilfe der erhaltenen Modelle. Schließlich, wurde die chemische Qualität und Stabilität, sowie die Geschmacksqualität und -stabilität des Produktes mit konzentriertem Omega-3, untersucht.

Die Ergebnisse der Versuche und des KNN-Modells aus der Umesterungsphase ergaben, dass die besten Bedingungen während der Arbeit bei der Siedetemperatur von Ethanol (78 °C) erreicht wurden. Die Esterbildung wies eine Höchstleistung von nahezu 79 % kg/100kg vor, bei einem Katalysatorverhältnis von 0,045 kg_{KOH}/kg_{Öl} und einem Alkoholverhältnis von 0,60 L_{alc}/kg_{Öl}. In Bezug auf die Versuchsergebnisse und die Ergebnisse der phänomenologischen Modelle und der KNN-Modelle aus der Phase der Molekulardestillation zur Konzentration an Omega-3, wurde festgestellt, dass zwei Phasen notwendig waren. Die verwendeten Modelle erlaubten die Optimierung des Molekulardestillationsprozesses, wobei gleichzeitig bessere Bedingungen zur Wiederaufarbeitung der Ethylester aus Omega-3-Fettsäuren, mit einem hohen Reinheitsgrad, ermittelt wurden. Das übergreifende und prädiktive Modell mit KNN passte sich besser an die phänomenologischen Ergebnisse an. Optimale Bedingungen für die Molekulardestillation des Fischöls (27,6 % kg/100kg an Omega-3-Fettsäuren) wurden zu Beginn, während der Phase I, bei 119,4 °C und bei 140 °C während der Phase II, erreicht. Folglich wurde am Ende, ein

Omega-3-Gehalt von 50 % kg/100kg und eine Leistung von 80 % kg/100kg, bezüglich des im Prozess zugeführten, erzielt. Das mit Omega-3 konzentrierte Öl besaß anfangs einen niedrigen Anteil an chemischen Zerfallsindikatoren (Peroxide, *p*-anisidine, Diene und konjugierte Triene) und an flüchtigen Verbindungen, kennzeichnend für die Reaktionen auf Oxidation, sowie schwächere Intensitäten der negativen Eigenschaften, wie u.a. der Duft nach Oxidation oder Farbe und weniger Fischaroma als unverarbeitetes Fischöl.

Daraus lässt sich ableiten, dass der Molekulardestillationsprozess zur Beseitigung von Zersetzungsprodukten, durch Oxidation oder negativen sensorischen Eigenschaften, beigetragen hat. Dennoch, reagierte dieses Produkt empfindlicher auf die Reaktionen der Oxidation als das unverarbeitete Öl von Meerestieren. Bezüglich der Speichertemperatur stellte sich heraus, dass sie einen bedeutenden Einfluss auf die Lebensdauer des Produktes hat, wobei es für 50 Tage bei Kühlschranktemperatur (4 °C) konserviert wurde. Der entwickelte Prozess erzielte eine positive Leistung, sowie eine gute chemische und Geschmacksqualität und ist dadurch besonders geeignet für den Konsum. Nichtsdestotrotz, sollte die niedrige Stabilität berücksichtigt werden, damit der Verderb, durch den Einsatz von niedrigen Temperaturen, Lagerung in modifizierter Atmosphäre oder durch den Zusatz von Antioxidantien, verhindert wird.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VII
Abstract	IX
Lista de Símbolos	XXV
Introducción	1
1. Descripción del problema	1
2. Revisión bibliográfica	2
2.1. Los compuestos omega-3	2
2.2. Destilación molecular	5
2.2.1. Modelado fenomenológico de la destilación molecular	5
2.2.2. Modelado de la destilación molecular con redes neuronales artificiales	7
2.2.3. Preparación de la muestra a procesar por destilación molecular: reacción de transesterificación	8
3. Hipótesis	11
4. Objetivos	12
4.1. Objetivo general	12
4.2. Objetivos específicos	12
5. Organización de la tesis	12

Capítulo 1. Obtención de ésteres etílicos de ácidos grasos del aceite de pescado	15
1.1. Introducción	15
1.2. Materiales y metodología	16
1.2.1. Materiales	16
1.2.2. Transesterificación alcalina de FLO a escala laboratorio	17
1.2.3. Análisis de los componentes de la fracción esterificada	18
1.2.3.1. Análisis estadístico	20
1.2.4. Modelado y optimización	20
1.3. Resultados y discusión	21
1.3.1. Resultados experimentales del proceso de transesterificación del aceite FLO	21
1.3.2. Modelado del proceso de transesterificación del aceite FLO con Redes Neuronales Artificiales	24
1.4. Conclusiones	27
Capítulo 2. Destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos	29
2.1. Introducción	29
2.1.1. Destilación molecular	30
2.1.2. Mezclado de la película delgada	30
2.1.3. Temperatura de la alimentación	31
2.1.4. Temperatura del condensador	31
2.1.5. Camino libre medio entre las moléculas evaporadas	31
2.1.6. Presión y temperatura de operación	32
2.1.7. Flujo de alimentación	32
2.1.8. Ventajas de la formación de una película delgada	33
2.2. Materiales y metodología	33
2.2.1. Materiales	33
2.2.2. Procedimiento experimental	33
2.2.2.1. Transesterificación	34
2.2.2.2. Destilación molecular	34
2.2.2.3. Puesta en marcha del destilador molecular	44

2.2.3.	Determinaciones analíticas	45
2.2.4.	Análisis de los resultados	45
2.3.	Resultados y discusión	46
2.3.1.	Perfil de ácidos grasos de la materia prima	46
2.3.2.	Puesta en marcha del destilador molecular prototipo	47
2.3.3.	Experiencias de destilación molecular	50
2.4.	Conclusión	52
 Capítulo 3. Modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular		55
3.1.	Introducción	55
3.2.	Materiales y metodología	58
3.2.1.	Modelado matemático de la destilación molecular para una mezcla multicomponentes	58
3.2.2.	Deducción del modelo turbulento multicomponentes	59
3.2.3.	Cálculos de parámetros complementarios	62
3.2.4.	Estimación de propiedades	66
3.2.4.1.	Propiedades críticas y normales	66
3.2.4.2.	Presión de vapor	69
3.2.4.3.	Densidad en fase líquida	70
3.2.4.4.	Calor de vaporización	71
3.2.4.5.	Conductividad térmica en fase líquida	72
3.2.4.6.	Capacidad calorífica en fase líquida	73
3.2.4.7.	Viscosidad	74
3.2.5.	Elaboración de los programas	74
3.2.6.	Herramientas de análisis matemático	75
3.2.7.	Optimización del proceso	76
3.3.	Resultados y discusión	78
3.3.1.	Validación del modelo	78
3.3.2.	Resultados de la utilización del modelo matemático desarrollado	81
3.3.3.	Análisis de la influencia del flujo de alimentación	85
3.3.4.	Resultados de la optimización	85
3.3.5.	Cálculos de parámetros complementarios	88

3.3.6.	Verificación de las hipótesis del modelo turbulento	90
3.3.6.1.	Análisis de la condición de estado estacionario en el proceso	90
3.3.6.2.	Análisis del efecto de la temperatura de condensación . . .	91
3.3.6.3.	Análisis del sistema de coordenadas elegido	92
3.3.6.4.	Análisis de la influencia de gradientes de composición radial	92
3.3.6.5.	Análisis de la influencia de la temperatura de alimentación y de gradientes de temperatura radiales	94
3.4.	Conclusión	98

Capítulo 4. Modelado del proceso de destilación molecular con redes neuronales artificiales **101**

4.1.	Introducción	101
4.1.1.	Diseño de una Red Perceptrón Multicapa	105
4.1.1.1.	Selección de la arquitectura	106
4.1.1.2.	Entrenamiento de la red	106
4.1.1.3.	Validación y Prueba	107
4.2.	Materiales y metodología	108
4.2.1.	Herramientas de análisis matemático	110
4.2.2.	Elaboración de los programas	110
4.3.	Resultados y discusión	111
4.3.1.	Comparación de modelos en la optimización	116
4.4.	Conclusión	119

Capítulo 5. Análisis sensorial y estabilidad química del concentrado de omega-3 **121**

5.1.	Introducción	121
5.1.1.	Calidad Química: Lípidos	122
5.1.1.1.	Química de los Lípidos: Autooxidación	122
5.1.1.2.	Técnicas para medir la oxidación de los lípidos	125
5.1.1.3.	Factores que influyen en la velocidad de la oxidación de los lípidos	128
5.1.2.	Calidad Sensorial	129
5.1.2.1.	Análisis sensorial	130

5.1.2.2.	Instrumentos del análisis sensorial	130
5.1.2.3.	Los cinco sentidos del análisis sensorial	130
5.1.2.4.	Las propiedades sensoriales	131
5.1.2.5.	Tipos de jueces evaluadores	133
5.1.2.6.	Las pruebas sensoriales	134
5.2.	Metodología	135
5.2.1.	Materia prima	135
5.2.2.	Estudio de estabilidad de los aceites	136
5.2.2.1.	Almacenaje y muestreo	136
5.2.2.2.	Análisis químicos	136
5.2.2.2.1.	Índice de Peróxidos (IP)	136
5.2.2.2.2.	Índice de dienos (Dn) y trienos (Tn) conjugados	137
5.2.2.2.3.	Índice de <i>p</i> -anisidina (An)	137
5.2.2.2.4.	Medición de compuestos volátiles	138
5.2.2.3.	Análisis sensorial	139
5.2.3.	Análisis estadístico	141
5.2.3.1.	Análisis de regresión para el seguimiento de la oxidación	141
5.2.3.1.1.	Índice de peróxido	141
5.2.3.1.2.	Índice de <i>p</i> -anisidina, dienos y trienos	143
5.2.3.1.3.	Atributos sensoriales	145
5.3.	Resultados y discusión	145
5.3.1.	Estudio de estabilidad química	145
5.3.1.1.	Resultados	145
5.3.1.2.	Análisis de regresión	153
5.3.2.	Análisis sensorial	157
5.3.2.1.	Análisis de regresión para los atributos sensoriales	160
5.3.3.	Análisis de componentes principales y de correlación	163
5.4.	Conclusiones	167
	Conclusiones generales	169
	Anexo A. Propiedades de los compuestos	173
A.1.	Propiedades termodinámicas	173

A.2. Presión de vapor	173
A.3. Capacidad calorífica	174
A.4. Calor latente de vaporización	174
A.5. Densidad en fase líquida	175
A.6. Conductividad térmica en fase líquida	175
A.7. Viscosidad en fase líquida	176
Anexo B. Resolución analítica de las ecuaciones de transporte	177
B.1. Balance por componente de la película descendente	177
B.2. Balance de energía en la película descendente	179
Anexo C. Descripción de los mecanismos de modelado por redes neuronales artificiales	183
C.1. Parámetros del entrenamiento	183
C.2. Algoritmo	184
Anexo D. Planilla utilizada en las experiencias de evaluación sensorial	185
Referencias	185
Publicaciones	199
1. Producción científica y tecnológica realizada a partir de la investigación efectuada	199
1.1. Publicaciones con referato	199
1.2. Participación en congresos, simposios y conferencias	200
2. Producción científica y tecnológica relacionada con el tema de tesis	200
2.1. Publicaciones con referato	200
2.2. Participación en congresos, simposios y conferencias	201

Índice de figuras

1.	Estructura del EPA.	3
2.	Estructura del DHA.	3
3.	Representación tridimensional de una molécula de EPA.	4
4.	Comparación de la presión de vapor entre ácidos grasos y sus respectivos ésteres etílicos.	10
5.	Reacción de transesterificación.	10
1		
1.1.	(A) sistema reaccionante; (B) reactor; (C) mezcla en ebullición.	17
1.2.	Separación de fases acuosa/lipídica por decantación.	18
1.3.	Placa de cromatografía de capa fina (TLC) de diferentes mezclas de ésteres etílicos, triglicéridos y compuestos polares.	19
1.4.	Resolución obtenida con el software Scion Image de la mezcla 1 separada por TLC de la Figura 1.3. El pico 1 corresponde a los ésteres etílicos, el pico 2 corresponde a los triglicéridos y, el pico 3 corresponde a compuestos polares.	20
1.5.	Fracción másica de ésteres en función de la relación de catalizador y de la relación de alcohol. Referencias: R1: Relación de dosificación de catalizador sobre masa de aceite procesada; R2: Relación de cantidad de alcohol sobre masa de aceite procesada.	21
1.6.	Fracción másica de ésteres en función de la relación de catalizador (R1) con una relación de alcohol (R2) de $0,625 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$	23
1.7.	Fracción másica de ésteres en función de la relación de alcohol (R2), para relación de catalizador de $0,054 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$	23
1.8.	Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas del modelado con RNA del proceso de transesterificación.	25
1.9.	Superficie de fracción másica de ésteres en función de las relaciones de catalizador y de alcohol a partir del modelo RNA.	25
1.10.	Contornos de fracción másica de ésteres en función de las relaciones de catalizador y de alcohol a partir del modelo RNA.	26
2		
2.1.	Diagrama de flujo para la obtención de concentrados de omega-3. DM-I: Etapa I de destilación molecular, DM-II: Etapa II de destilación molecular.	34
2.2.	Equipo de destilación molecular DCC4.	36
2.3.	Esquema del equipo de destilación molecular.	37
2.4.	Cuerpo del equipo.	37
2.5.	A: bomba difusora; B: calefactor termosifón; C: balón de recolección.	38
2.6.	A: tanque de aceite térmico; B: alimentador; C: trampa fría.	38
2.7.	Esquema externo del equipo.	39

2.8.	Esquema interno del equipo.	39
2.9.	Funcionamiento del rodillo en el equipo.	40
2.10.	Esquema del rodillo.	40
2.11.	Separación de corrientes.	41
2.12.	Comparación de la presión de vapor de los ésteres etílicos obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004).	41
2.13.	Volatilidad molecular relativa entre los ésteres etílicos de los ácidos grasos obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004).	42
2.14.	Cromatograma de la mezcla de la alimentación (FLO) a la destilación molecular.	47
2.15.	A) aceite siliconado nuevo. B) aceite siliconado usado.	49
3		
3.1.	Esquema de una película descendente, con perfil de velocidades.	56
3.2.	Snapshot del software ChemDraw.	68
3.3.	Esquema del proceso a optimizar.	77
3.4.	Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas, para el modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular.	80
3.5.	Representación de la relación másica Destilado/Alimentación en la Etapa II utilizando el modelado fenomenológico.	80
3.6.	Fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II utilizando el modelado fenomenológico.	81
3.7.	Perfil del flujo adimensional de la película descendente ($\hat{I}x$) a lo largo de la posición (θ) a 120 °C para los diferentes ésteres etílicos de ácidos grasos (palmítico, oleico, EPA y DHA), utilizando el modelo fenomenológico turbulento.	82
3.8.	Perfil de flujo molar adimensional en el residuo.	82
3.9.	Perfil de flujo molar adimensional en el destilado.	83
3.10.	Fracción molar de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el residuo.	83
3.11.	Fracción molar de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado.	84
3.12.	Análisis de sensibilidad de la relación Destilado/Alimentación.	85
3.13.	Análisis de sensibilidad de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3.	86
3.14.	Superficie de la función objetivo (FO) a optimizar en función de las temperaturas de evaporación de las Etapas I y II.	86
3.15.	Contornos de nivel de la función objetivo (FO) en función de las temperaturas de evaporación de las Etapas I y II.	87
3.16.	Variación del flujo molar sobre la película en la Etapa I.	89
3.17.	Espesor de la película en la Etapa I.	89
3.18.	Variación del flujo molar sobre la película en la Etapa II.	89
3.19.	Espesor de la película en la Etapa II.	90
3.20.	Re-evaporación del condensado	91
3.21.	Perfil de composición de omega-3 en la película descendente en el proceso de destilación molecular.	93
3.22.	Perfil de temperatura en la película descendente en el proceso de destilación molecular a $y = L/2$	94
3.23.	Perfil de temperatura en la película descendente	96
3.24.	Perfil de temperatura en la película descendente a $y = L$	97

4.1.	Ejemplo de arquitectura MLP.	103
4.2.	Ejemplo de perceptrón.	103
4.3.	Esquema de las etapas de destilación molecular.	109
4.4.	Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas para la Alternativa A del modelo con RNA del proceso de destilación molecular.	111
4.5.	Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas para la Alternativa B del modelo con RNA del proceso de destilación molecular.	111
4.6.	Relación Destilado/Alimentación en la Etapa II para la Alternativa A del modelo con RNA del proceso de destilación molecular.. . . .	113
4.7.	Fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II.	114
4.8.	Variación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II ($w_{\omega_3}^{D^2}$) y en la cantidad másica relativa de destilado, D^2/F , en función de la temperatura de evaporación de la Etapa I para cuando $T^2 = 140$ °C, utilizando la Alternativa A.	115
4.9.	Variación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II ($w_{\omega_3}^{D^2}$) y en la cantidad másica relativa de destilado, D^2/F , en función de la temperatura de evaporación de la Etapa II para cuando $T^1 = 120$ °C, utilizando la Alternativa A.	116
4.10.	Elipse de los diferentes modelos, construido a partir de las ordenas en el origen y pendiente de la regresión lineal entre datos experimentales y las salidas de los modelos. El punto ideal representa los datos experimentales.	118
5		
5.1.	Iniciación de la oxidación.	123
5.2.	Propagación de la oxidación.	124
5.3.	Terminación de la oxidación.	124
5.4.	Autooxidación de lípidos.	126
5.5.	Diagrama de la microextracción en fase sólida (SPME) para capturar compuestos volátiles.	138
5.6.	Índice de peróxido durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.	146
5.7.	Índice de <i>p</i> -anisidina durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.	146
5.8.	Dienos conjugados durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.	147
5.9.	Trienos conjugados durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.	147
5.10.	Medición de 2,4-heptadienal durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.	151
5.11.	Medición de 1,4-hexadieno durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.	151
5.12.	Medición de 2,4-hexadienal durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.	152
5.13.	Medición de 3,5-octadieno durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.	152
5.14.	Índice de peróxido del aceite destilado en función de la temperatura y el tiempo.	154
5.15.	Índice de peróxido del aceite FLO en función de la temperatura y el tiempo.	155

5.16. Índice de peróxido del aceite de canola en función de la temperatura y el tiempo.	155
5.17. Cambios en la intensidad del atributo aroma frutado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.	159
5.18. Cambios en la intensidad del atributo aroma a pescado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.	159
5.19. Cambios en la intensidad del atributo aroma oxidado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.	160
5.20. Cambios en la intensidad del atributo aroma a pintura de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.	161
5.21. Biplot del análisis de componentes principales (ACP) de los aceites FLO, destilado y canola, considerando las variables estudiadas (índice de peróxido, <i>p</i> -anisidina, dienos, trienos, compuestos volátiles y atributos sensoriales) durante el almacenaje de las muestras a diferentes temperaturas. . . .	165
5.22. Varianza explicada por cada componente y la varianza acumulada con la incorporación de cada componente.	165
B	
B.1. Función δ en función de la coordenada <i>y</i>	179
B.2. Función δ en función de la coordenada <i>y</i>	181
C	
C.1. Diagrama de flujo del algoritmo desarrollado para un modelado con RNA óptimo.	184
D	
D.1. Planilla utilizada por los jueces evaluadores durante las experiencias de evaluación sensorial	185

Índice de tablas

1	
I.1.	Análisis de varianza factorial para las fracciones másicas de ésteres formados (Figura 1.5) considerando los factores: R1 (relación de catalizador) y R2 (relación de alcohol). 22
I.2.	Variables y parámetros involucrados en la red neuronal artificial utilizada para el proceso de transesterificación. 24
2	
II.1.	Temperaturas de ebullición de los ésteres etílicos a 10 Pa obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004). 43
II.2.	Promedio \pm desviación estándar (n=4) de la fracción másica porcentual de los principales ácidos grasos en el aceite de pescado (FLO). 47
II.3.	Resultados experimentales de las dos etapas de destilación molecular del aceite FLO transesterificado. 50
II.4.	Comparación entre fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la segunda etapa y el rendimiento del proceso de destilación molecular. 51
3	
III.1.	Propiedades termodinámicas estimadas. 69
III.2.	Parámetros de ajustes del método para el cálculo de presión de vapor (Ceriani y Meirelles, 2004). 70
III.3.	Fracción másica de la alimentación en el proceso de destilación molecular. 78
III.4.	Comparación entre los resultados fenomenológicos y experimentales en la relación de flujo de la etapa II (D^2/F) y su respectiva fracción másica ($w_{\omega_3}^{D^2}$). 79
III.5.	Resultados de la optimización del proceso de destilación molecular utilizando el modelo fenomenológico. 87
III.6.	Caracterización de la condición óptima del proceso de destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos de aceite de pescado. 88
4	
IV.1.	Variables y parámetros involucrados en la red neuronal artificial utilizada en el proceso de destilación molecular. 109
IV.2.	Comparación de la relación Destilado/Alimentación en la Etapa II entre el modelo fenomenológico (Fenom.), la alternativa A del modelo RNA y datos experimentales (Exp.). 112
IV.3.	Comparación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la Etapa II entre el modelo fenomenológico (Fenom.), la alternativa A del modelo RNA y datos experimentales (Exp.). 113
IV.4.	Comparación de modelos en el punto óptimo de operación entre el modelo fenomenológico y la Alternativa A. 117

V.1.	Relación entre los cinco sentidos y las propiedades sensoriales de los alimentos.	131
V.2.	Definiciones de los atributos y las referencias utilizadas durante el análisis sensorial descriptivo de las muestras de aceite.	140
V.3.	Promedios \pm desviación estándar de las áreas (cuentas electrónicas $\cdot 10^6$) de los compuestos volátiles en las muestras de destilado, FLO y aceite de canola, obtenidos por CG-EM. Distintas letras en cada fila indican diferencias estadísticamente significativas entre las muestras (ANOVA y test LSD, $\alpha = 0,5$).	150
V.4.	Resultados de los análisis de regresión para el índice de peróxido (I_p) en función del tiempo (t) y la temperatura (T) de almacenaje.	154
V.5.	Tiempo de vida útil estimada, en días, de los diferentes aceites utilizando los modelos obtenidos en la Tabla V.4. $I_{p_0} = 0 \text{ meq}_{\text{O}_2} \text{ kg}^{-1}$, $I_{p_{final}} = 10 \text{ meq}_{\text{O}_2} \text{ kg}^{-1}$	154
V.6.	Resultados de los análisis de regresión para el índice de p -anisidina en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	156
V.7.	Resultados de los análisis de regresión para dienos conjugados en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	156
V.8.	Resultados de los análisis de regresión para trienos conjugados en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	157
V.9.	Tiempos de vida útil estimados cuando $I_{p_{final}} = 10 \text{ meq}_{\text{O}_2} \text{ kg}^{-1}$, utilizando los modelos obtenidos en las Tablas V.6, V.7 y V.8.	158
V.10.	Promedios \pm desviación estándar de las intensidades de los atributos sensoriales en las muestras iniciales (tiempo = 0 días) de destilado, FLO y aceite de canola. Distintas letras en cada fila muestran diferencias estadísticamente significativas entre las muestras (ANOVA y test LSD, $\alpha = 0,5$).	158
V.11.	Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma frutado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	161
V.12.	Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma pescado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	162
V.13.	Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma oxidado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	162
V.14.	Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma pintura en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.	163
V.15.	Valores predichos para los atributos frutado, pescado, oxidado y pintura, utilizando los modelos obtenidos en las Tablas V.11, V.12, V.13 y V.14, para los tiempos de vida útil obtenidos en la Tabla V.5 cuando el índice de peróxido es igual a $I_{p_{final}} = 10 \text{ meq}_{\text{O}_2} \text{ kg}^{-1}$	164
V.16.	Coefficientes de correlación de Pearson entre las variables químicas y sensoriales analizadas en los aceites FLO, destilado y canola, durante el almacenaje a diferentes temperaturas.	166
A		
A.1.	Propiedades termodinámicas.	173
A.2.	Presión de vapor [Pa].	174
A.3.	Capacidad calorífica [$\text{kJ kmol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$].	174
A.4.	Calor latente [kJ kmol^{-1}].	175
A.5.	Densidad [kg m^{-3}].	175

A.6. Conductividad térmica [$\text{kJ m}^{-2} \text{°C}^{-1}$].	176
A.7. Viscosidad [Pas].	176
C	
C.1. Parámetros del entrenamiento.	183

Lista de Símbolos

<i>Unidades básicas del SI</i>	<i>Nombre</i>	<i>Símbolo</i>
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Volumen	litro	L
Temperatura	kelvin	K
	celsius ¹	°C
Cantidad de sustancia	mol	mol
Presión	pascal	Pa
Energía	joule	J

<i>Múltiplo</i>	<i>Prefijo</i>	<i>Símbolo</i>
10 ³	kilo	k
10 ⁻²	centi	c
10 ⁻³	mili	m

<i>Símbolo</i>	<i>Definición</i>	
A^s	: área de evaporación	[m ²]
C_i	: concentración molar del compuesto i	[kmol m ⁻³]
Cp_i	: capacidad calorífica de i	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
D	: flujo másico de destilado	[kg s ⁻¹]
D_i	: difusividad del compuesto i en el medio	[m ² s ⁻¹]
F	: flujo másico de alimentación	[kg s ⁻¹]

¹por comodidad se utilizaran ambas unidades de temperatura. Conversión K = °C + 273,15

FO	: función objetivo	
g	: aceleración de la gravedad: 9,18...	$[\text{m s}^{-2}]$
h	: espesor de película	$[\text{mm}]$
H_v	: calor generado en el sistema	$[\text{J s}^{-1}\text{m}^{-3}]$
I_i	: flujo molar del compuesto i	$[\text{mol s}^{-1}]$
\hat{I}_i	: flujo adimensional del compuesto i	
k_i	: velocidad de evaporación del compuesto i	$[\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]$
k_{Ti}	: conductividad térmica del compuesto i	$[\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}]$
\hat{K}_j	: coeficiente de evaporación molecular del compuesto j	
L	: longitud del equipo	$[\text{m}]$
M_i	: peso molecular del compuesto i	$[\text{kg kmol}^{-1}]$
n	: número total de compuestos	
N_i	: densidad de flujo molar del compuesto i	$[\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]$
P_c	: presión crítica	$[\text{Pa}]$
P_{v_i}	: presión de vapor del compuesto i	$[\text{Pa}]$
P_{v_r}	: presión de vapor reducida	
\dot{Q}	: calor involucrado en un proceso	$[\text{J s}^{-1}]$
R	: constante universal de los gases: 8,314	$[\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
R_c	: radio del equipo	$[\text{m}]$
Rec_k	: recuperación en la etapa k	
t_r	: tiempo medio de residencia	$[\text{s}]$
T_c	: temperatura crítica	$[\text{°C}]$
T_N	: temperatura normal de ebullición	$[\text{°C}]$
T_j	: temperatura de la etapa j	$[\text{°C}]$
T_r	: temperatura reducida	
T^S	: temperatura de la superficie de evaporación	$[\text{K}]$
u_p	: factor de ponderación	
v	: velocidad descendente de la película	$[\text{m s}^{-1}]$
V_c	: volumen crítico	$[\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}]$
W	: flujo másico de residuo	$[\text{kg s}^{-1}]$

w_i	:	fracción másica del compuesto i	[kg kg ⁻¹]
x_i^S	:	fracción molar del compuesto i en la superficie de evaporación	[mol mol ⁻¹]
y	:	eje de coordenada con dirección vertical	[m]
z	:	eje de coordenada con dirección horizontal	[m]

<i>Subíndices</i>	<i>Definición</i>
c	: propiedad crítica
CP	: compuesto pesado
D	: corriente de destilado
DHA	: 4,7,10,13,16,19-ácido docosaheptaenoico
$EE - AP$: éster etílico de ácido palmítico
$EE - AO$: éster etílico de ácido oléico
$EE - EPA$: éster etílico de EPA
$EE - DHA$: éster etílico de DHA
EPA	: 5,8,11,14,17-ácido eicosapentaenoico
F	: corriente de alimentación
GL	: glicerol
i	: compuesto
j	: compuesto
k	: etapa
M	: mezcla
r	: propiedad reducida
TAG	: triglicérido o triaceilglicerol
v	: vapor
W	: corriente de residuo

<i>Operadores</i>	<i>Definición</i>
$\frac{\partial}{\partial y}$: operador derivada parcial respecto al eje y
$\frac{d}{dy}$: operador derivada total respecto al eje y
$\frac{D}{Dt}$: operador derivada substancial respecto al tiempo t
∇	: operador divergente

Supraíndices *Definición*

0 : inicial

f : final

S : superficie

Letras griegas *Definición*

α_{ji} : volatilidad relativa molecular del compuesto
j respecto al compuesto *i*

χ : conversión de reacción

θ : posición adimensional de la película descen-
dente

ρ_i : densidad másica del compuesto *i* [kg m⁻³]

ρ_{Mi} : densidad molar del compuesto *i* [kmol m⁻³]

Δ : diferencia entre una condición inicial y final

μ : viscosidad del compuesto *i* [Pa s]

π : razón de la circunferencia a la del diámetro:
3,1415...

ω_3 : mezcla de ésteres etílicos de ácidos grasos
omega-3

Introducción

*Hay hombres que de su ciencia
tienen la cabeza llena;
hay sabios de todas menas,
mas digo, sin ser muy ducho
es mejor que aprender mucho
el aprender cosas buenas*

La vuelta de Martín Fierro (XXXII)
José Hernández

1. Descripción del problema

El aceite de especies marinas es una fuente rica en compuestos llamados omega-3, ácidos grasos poli-insaturados que tienen un rol esencial en la dieta humana por su capacidad para prevenir enfermedades. Estos ácidos grasos actúan en la producción de hormonas (prostaglandinas) que intervienen en varios sistemas fisiológicos regulando el dolor y el sudor, manteniendo la presión sanguínea adecuada y los niveles de colesterol óptimos y promoviendo la transmisión nerviosa (Kinsella, 1986).

La complejidad de la preparación de concentrados de los compuestos omega-3 se debe, fundamentalmente, a que los ácidos grasos tienen características físico-químicas muy similares, lo que dificulta su separación de los restantes ácidos grasos presentes en el aceite marino.

Los procesos de fraccionamiento simple no permiten llevar a cabo la separación de los diversos ácidos grasos poli-insaturados existentes en una mezcla oleosa, por lo que se deben evaluar otras alternativas disponibles. A escala de producción comercial, la técnica de destilación molecular es hoy la más promisoría para alcanzar dicho objetivo.

La destilación molecular es un tipo especial de destilación a muy alto vacío, la cual tiene lugar en un equipo construido de tal manera que la distancia que las moléculas deben recorrer entre la evaporación y la condensación es más pequeña que su camino libre medio, evitando de esta manera una excesiva exposición térmica en condiciones deteriorantes del producto. Esta característica la convierte en una buena alternativa para aplicar en el proceso de fraccionamiento de los ácidos grasos omega-3.

Dadas las dimensiones de las actuales plantas de destilación molecular, es necesario contar con modelos matemáticos capaces de representar el funcionamiento de la tecnología en forma fehaciente; de esta manera se puede predecir el desempeño de estos procesos, lo que resulta de utilidad para realizar el diseño del equipamiento a diferentes escalas, y como efectuar para la puesta en marcha, parada y optimización del proceso mismo. Sin embargo, no se conoce en la actualidad un estudio detallado del proceso, puesto que se trata de una operación no convencional.

Se espera que los resultados obtenidos sean de gran interés para las industrias pesqueras del país, algunas de las cuales han trabajado en forma conjunta con nuestro grupo de investigación y han manifestado el problema de cómo aumentar el valor agregado de sus productos comerciales.

2. Revisión bibliográfica

2.1. Los compuestos omega-3

Recientes investigaciones sobre los efectos de los ácidos grasos omega-3 en el ser humano evidencian pruebas concretas sobre su poder antiinflamatorio y su importante efecto en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, cáncer, Alzheimer y artritis (Kinsella, 1986; Swanson y otros, 2012).

Especialmente dos ácidos grasos, ambos del tipo omega-3, el 5,8,11,14,17-ácido eicosaenoico (EPA, 20:5 ω 3) (Figura 1) y el 4,7,10,13,16,19-ácido docosahexaenoico (DHA, 22:6 ω 3) (Figura 2) son importantes constituyentes funcionales del cuerpo humano. El aceite marino es una de las fuentes más ricas en EPA y DHA. El aceite de pescado se obtiene como un subproducto de importante valor agregado, derivado de la elaboración de harina de pescado. Básicamente el proceso comienza con una cocción del pescado completo o solo de los residuos (vísceras) con el objeto de desnaturalizar las proteínas, disgregar los

tejidos y liberar el aceite. El aceite crudo es normalmente refinado, sobre todo si es para fines comestibles, con el objetivo de mejorar las características químicas y organolépticas, eliminando los compuestos indeseables que le dan olor, color o sabor no adecuados (Valenzuela y otros, 2002).

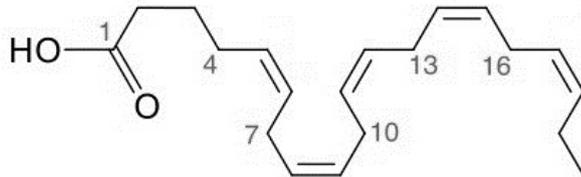


Figura 1: Estructura del EPA.

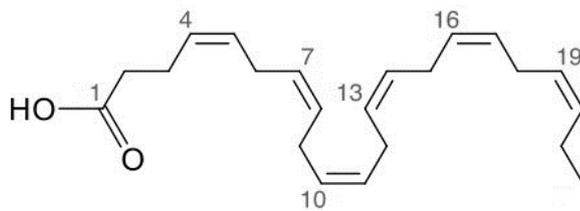


Figura 2: Estructura del DHA.

Los ácidos grasos omega-3 se caracterizan por un alto nivel de insaturación. Los ácidos grasos *trans*, inhiben la formación de prostaglandinas y aumentan el nivel de colesterol LDL en la sangre, por lo que estos isómeros poseen propiedades no deseadas para la salud; en cambio, los ácidos grasos *cis* no presentan estas propiedades indeseables. Las moléculas de ácidos grasos omega-3 de origen natural presentan únicamente dobles enlaces *cis* por lo que su consumo no perjudica la salud (Hui, 1996; Gunstone y otros, 2007). En la Figura 3 se muestra una representación de la molécula de EPA en el espacio, donde se puede apreciar su predisposición a tomar una forma curva, evidenciando el comportamiento típico de una molécula con insaturaciones del tipo *cis*.

Los aceites marinos con alto porcentaje de omega-3 poseen concentraciones totales de EPA y DHA que varían aproximadamente entre el 14 y 30 % kg kg^{-1} . En general, los omega-3 se comercializan en forma de cápsulas de gel blando, emulsiones acuosas o mezclados con aceites vegetales (Torres y otros, 2003). Sin embargo, el consumo de estas cápsulas no es bien aceptado por muchos organismos, fundamentalmente por la intensidad de las propiedades organolépticas del aceite, lo que hace que la persona que lo consume,

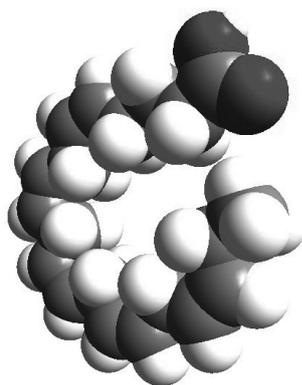


Figura 3: Representación tridimensional de una molécula de EPA.

sienta la sensación de haber ingerido pescado y también sufra de cierta pesadez estomacal por la lentitud de la digestión del mismo.

La elaboración de concentrados en omega-3 posibilita contar con un producto que posee los nutraceuticos de interés, consumiendo menos cantidad de ácidos grasos totales por ingesta diaria de omega-3; además se logra obtener menor cantidad de compuestos que producen olor y sabor a pescado, por lo cual es un producto más aceptable para el consumidor. La complejidad de la preparación de concentrados en estos compuestos omega-3 se debe fundamentalmente a que: (1) los ácidos grasos están presentes en forma de triglicéridos y deben ser separados de la molécula de glicerol; (2) los ácidos grasos tienen características fisico-químicas muy similares, lo que dificulta su separación; y (3) se trata de compuestos altamente termolábiles.

La producción comercial de concentrados altamente enriquecidos en EPA y DHA es hoy un desafío importante en la investigación. Dado que los procesos de fraccionamiento simple no son útiles para dicho enriquecimiento, se han desarrollado varios métodos para preparar fracciones enriquecidas de EPA y DHA. Sin embargo, debido al alto costo, algunos métodos son sólo apropiados para las preparaciones en pequeña escala; entre dichas técnicas se han estudiado la winterización controlada (Gunstone y otros, 1976), la destilación molecular (Weissberger, 1951; Setyawan y otros, 2011; Posada y otros, 2007), el fraccionamiento de la fase úrica (Ackman y otros, 1988) y la cromatografía con resina de plata (Adlof, 1985). Otra técnica factible pero altamente costosa es la de extracción supercrítica con dióxido de carbono (Lin y otros, 2006). A escala de producción comercial, la técnica de destilación molecular es actualmente la más promisoría.

2.2. Destilación molecular

La destilación molecular o destilación de camino corto es un tipo especial de destilación a muy alto vacío. Esta tecnología es adecuada para la separación, purificación y concentración de sustancias termolábiles con baja presión de vapor, tales como los ácidos grasos omega-3 (Weissberger, 1951; Pramparo y otros, 2005; Posada y otros, 2007). Dada la necesidad de disponer de los ácidos grasos en forma de moléculas libres del glicerol, de modo de separarlos y concentrar los omega-3 por destilación molecular, es necesario romper las moléculas de triglicéridos mediante una reacción de hidrólisis o de esterificación etanólica. Previamente a la separación y concentración de ácidos grasos omega-3 por destilación molecular es necesario obtener los ácidos grasos a partir de triglicéridos mediante una reacción de transesterificación etanólica. En esta última reacción se obtienen ésteres de ácidos grasos, los cuales tienen buena eficiencia de separación por destilación molecular (Batistella y Maciel, 1998; Linan y otros, 2012; Oterhals y otros, 2010).

2.2.1. Modelado fenomenológico de la destilación molecular

En la actualidad, no existen simuladores disponibles de la operación de destilación molecular puesto que se trata de una operación no convencional, considerada una tecnología emergente en la escala industrial, y basada en teorías de separación diferentes a las utilizadas en las destilaciones convencionales, ya que por las condiciones en las que trabajan estos equipos deben regirse por teorías moleculares de alto vacío. Tampoco existe demasiada información sobre las propiedades físicas, químicas y reológicas de los compuestos orgánicos que conforman el aceite de especies marinas. De allí surge la necesidad de contar con una herramienta desarrollada especialmente para el diseño y especificación de estos equipos; con este diseño, acoplado al trabajo conjunto con talleres mecánicos nacionales, se persigue reemplazar las tecnologías extranjeras de un costo actual demasiado elevado para los emprendimientos locales (Schweitzer, 1997).

La destilación molecular se basa en la evaporación de los componentes de una mezcla, generalmente en la forma de película descendente, en contacto con una superficie calefaccionada y su posterior condensación en una superficie fría muy cercana a la anterior, a una distancia menor que su recorrido libre medio molecular. La principal característica de esta operación es su presión de trabajo, del orden de $10^{-3} - 10^{-7}$ atm. En estas condiciones, la volatilidad relativa de los componentes se incrementa y la temperatura de operación

se reduce, permitiendo la separación de compuestos a menores temperaturas, donde a bajas presiones de operación, las moléculas que abandonan la superficie de evaporación prácticamente no sufren choques (Stephan, 1992; Weissberger, 1951; Tovar y otros, 2012).

Dado que las moléculas que abandonan la superficie de evaporación deben recorrer un corto camino antes de su condensación, acceden a la superficie del condensador sin demora, a diferencia de lo que ocurre en la destilación convencional en la cual se establece un equilibrio de evaporación-condensación. Debido a esto se producen velocidades muy altas de evaporación, reduciendo así el tiempo de residencia de las moléculas en el proceso. Bajo estas dos condiciones: corto tiempo de residencia y baja temperatura, se evita en gran medida la descomposición térmica de los componentes y se produce la separación a velocidades tecnológicamente aceptables (Weissberger, 1951; Perry y otros, 1984; Posada y otros, 2007; Setyawan y otros, 2011).

El grado de separación que se alcanza en un proceso de destilación molecular no es solo función de las volatilidades relativas de los componentes (Kawala y Stephan, 1989; Treybal, 1989; Hu y otros, 2013); cuando el líquido se evapora, la interfase vapor-líquido se enfría y, para mezclas, la composición de los más volátiles disminuye. Esto conduce a la aparición de fuerzas impulsoras para la transferencia difusiva de masa y calor (Vansant, 1994).

El líquido destilado fluye con un espesor de película determinado por la carga de líquido y por la viscosidad. Dicha película es agitada por la acción de un rodillo (roller-wiper). Debido a la evaporación en la superficie, se forman gradientes de temperatura y concentración. La función del rodillo es la de compensar tales efectos, mezclando la película y favoreciendo el transporte de calor a otras capas ricas en componentes más volátiles. La situación real cae entre dos límites de tipo de flujo: el régimen laminar (con distribución de velocidad semi-parabólica y con gradientes de temperatura y concentración) y el régimen turbulento (mezclado ideal, sin gradientes de temperatura y composición) (Bird y otros, 1992; Micov y otros, 1997).

Los fenómenos de transferencia de masa y calor que tienen lugar en una operación de destilación molecular son más complejos que en destilaciones convencionales. Se han reportado avances en el modelo fenomenológico: Micov y otros (1997) analizaron la influencia de la temperatura de alimentación sobre la eficiencia de evaporación. Pramparo y otros (2003) con un modelo matemático para la destilación molecular, sin considerar

las resistencias a la transferencias en la fase vapor y discretizando las fases líquidas de evaporación y condensación considerando frontera móvil, presentaron un análisis de las principales variables que influyen sobre el rendimiento en un evaporador de película descendente. Cvengros y otros (2000) han usado un modelo teórico para analizar la operación de destilación molecular para mezclas binarias y un estudio de la influencia de algunas variables involucradas en el proceso. Bose y Palmer (1984) mostraron que la existencia de gradientes de concentración y temperatura en la fase líquida disminuye la eficiencia de separación. Bhandarkar y Ferron (1991) trabajaron en la transferencia de masa y calor en una película líquida sobre un evaporador cónico centrífugo. Batistella y Maciel (1996) han aportado resultados comparativos de eficiencia y performance entre destilación molecular en película descendente y en equipos centrífugos. Lutisan y Cvengros (1995) también analizaron el efecto de la presión de un gas inerte en un evaporador molecular.

2.2.2. Modelado de la destilación molecular con redes neuronales artificiales

Dada la complejidad matemática del modelo que representa esta operación se han empezado a proponer nuevas técnicas de resolución, entre ellas las Redes Neuronales Artificiales (RNA).

Una RNA consiste en un conjunto de elementos simples conectados entre sí, y entre ellos se envían información a través de conexiones. La red está básicamente compuesta por: 1) elementos de procesamiento o neuronas, 2) entradas a las neuronas, 3) pesos de las conexiones entre neuronas, 4) funciones de activación. Los elementos de procesamiento de las RNA se distribuyen por capas: una capa de entrada (donde se recibe las variables de entrada), capas ocultas (donde las neuronas no tienen contacto con elementos externos) y una capa de salida (la cual recibe la información procesada en las capas anteriores) (Hagan y Beale, 1996; Hilera, 1995; Haykin, 2009).

De acuerdo a la forma en que se conectan los elementos de las diferentes capas y al sentido de flujo de la información entre capas, surge una clasificación de las redes neuronales (Freeman y Skapura, 1993):

- *Feedforward networks* o redes prealimentadas, generalmente las neuronas están agrupadas en capas, el flujo de señales de la capa de entrada se traslada hasta la de salida de forma unidireccional (las neuronas de una capa traspasan datos de esa capa a la siguiente) y nunca envían datos a neuronas de la misma capa.

- Redes recurrentes, en este caso la salida de algunas neuronas son reenviadas a la neurona anterior o a neuronas de capas anteriores. La señal puede ir en dos direcciones.

Básicamente el funcionamiento de las redes ocurre en dos etapas: 1) la fase de entrenamiento, donde se usan los datos experimentales para hacer que la red se ajuste a *imitar* al fenómeno físico, y 2) la fase de prueba, donde se comparan valores críticos de la realidad con la aproximación de la red (Shao y otros, 2007).

El entrenamiento es posible gracias a la capacidad de aprendizaje de las RNA. El aprendizaje de una red es un proceso por el cual los parámetros libres de una RNA son ajustados a través de un proceso continuo de estimulación por parte del entorno donde se sitúa el sistema. Para una misma topología de RNA se puede trabajar con diferentes formas de aprendizaje. La red más común utilizada en la simulación de procesos es la definida como la red perceptrón multicapa con el método de aprendizaje supervisado *backpropagation*.

Las RNA han brindado una alternativa a la computación clásica para aquellos problemas en los cuales los métodos tradicionales no han entregado resultados muy convincentes. Las aplicaciones más exitosas hasta el momento de las RNA son: procesamiento de imágenes y de voz, reconocimiento de patrones, planeamiento, interfaces adaptativas para sistemas hombre/máquina, predicción, control y optimización, filtrado de señales.

El software comercial MatLab incluye el paquete *toolbox neuralnetwork*; el mismo permite realizar el modelado de distintas topologías de redes con diferentes tipos de aprendizaje.

2.2.3. Preparación de la muestra a procesar por destilación molecular: reacción de transesterificación

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos tienen numerosos usos en las industrias textiles, cosméticas, alimenticias y de lubricantes sintéticos. En particular, los ésteres metílicos de ácidos grasos son unos de los más comunes, utilizándose además en la producción de amidas y alcoholes de cadena larga y ésteres más complejos. La producción y el consumo de los ésteres metílicos de ácidos grasos se incrementan a su vez debido a su uso como biodiesel. Por su parte, los ésteres etílicos son muy utilizados en la industria alimenticia (Basiron y Ahmad, 2002).

Se debe llevar a cabo una etapa de preparación de la materia prima antes de procesarla en el destilador molecular. La misma tiene la función de transformar el aceite rico en ácidos grasos omega-3 ligados a moléculas de glicerol en ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 (Liang y Hwang, 2000; Ooi y otros, 1994).

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos son obtenidos por reacción de esterificación a partir de ácidos grasos libres y además, a partir de aceites vegetales o marinos, reemplazando el glicerol por un mono-alcohol de cadena corta por medio de una reacción de transesterificación. Esta reacción, también llamada reacción de alcoholísis, se puede llevar a cabo de diferentes maneras, siendo la más utilizada hasta el momento la que involucra un medio catalítico, básico o ácido, en fase líquida; la de temperatura (Man y otros, 2004; Haas y otros, 2004). La presencia de dos fases finales inmiscibles (acuosa y lipídica) hace que el rendimiento de esta reacción sea muy dependiente de las variables operativas utilizadas y de la composición de la materia prima lipídica (Shao y otros, 2009).

Una alternativa a la alcoholísis es la realización una hidrólisis para formar ácidos grasos; pero, como se observa en la Figura 4, los ésteres etílicos tienen una presión de vapor más alta que sus ácidos correspondientes (Ceriani y Meirelles, 2004). Por ello, con ésteres es posible trabajar en la destilación molecular a una presión más alta y disminuir los costos de vacío, o a una temperatura más baja y así disminuir el riesgo de destrucción térmica. La reacción tradicional de transesterificación se realiza con metanol, pero cuando el producto final está destinado a consumo humano, dado que el metanol es tóxico, es reemplazado por el etanol que no reviste ningún peligro para la salud. Por otro lado, la terminación etanólica no afecta la estructura de los dobles enlaces, lo que permite la conservación de sus propiedades benéficas.

Por todo lo discutido anteriormente, lo más conveniente es someter a la materia prima a una etapa previa de transesterificación por medio de una reacción de alcoholísis. La reacción se representa estequiométricamente en la Figura 5, donde R_1 , R_2 y R_3 son diferentes cadenas carbonadas. En esta reacción, se obtiene, además, glicerol como producto, el cual debe ser removido antes de ser alimentado al proceso de concentración por destilación molecular (Batistella y Maciel, 1998).

El catalizador recomendado es hidróxido de potasio (KOH) en solución alcohólica. Una vez realizada la reacción, como el producto tiene un pH básico, debe ser neutralizado. Para ello, se debe emplear un ácido que no deteriore la calidad del producto; un ácido

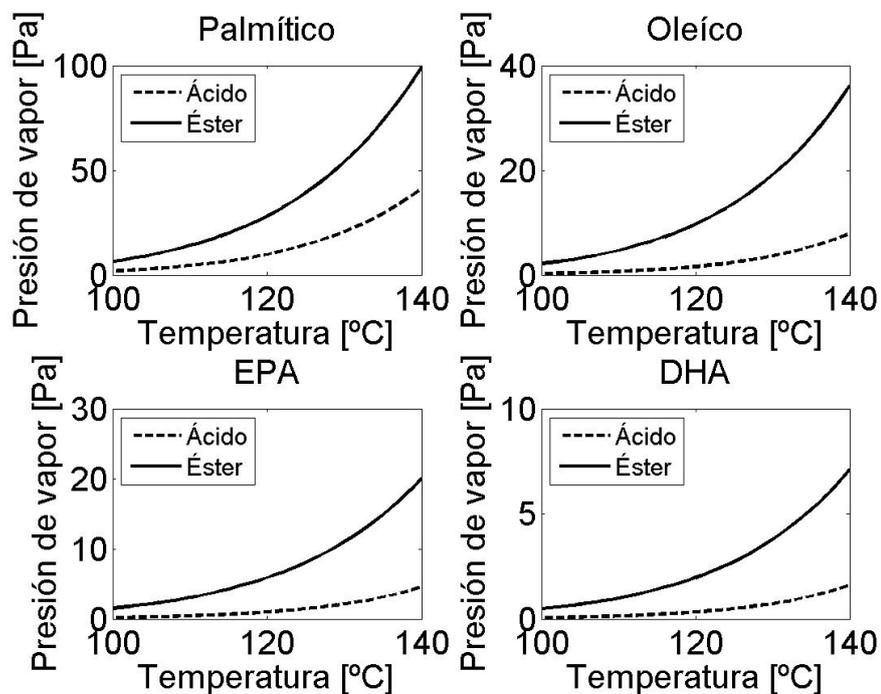


Figura 4: Comparación de la presión de vapor entre ácidos grasos y sus respectivos ésteres etílicos.

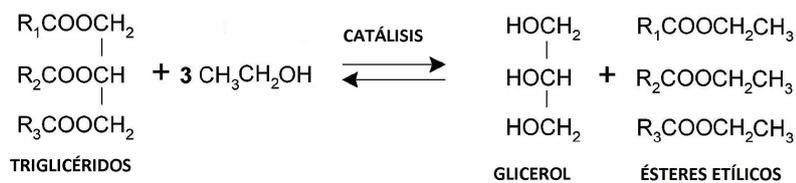


Figura 5: Reacción de transesterificación.

ampliamente recomendado es el ácido cítrico, el cual se encuentra en casi todas las especies vegetales y animales. Es muy eficaz para retardar el deterioro oxidativo de los lípidos en los alimentos y se agrega comúnmente a los aceites después de la etapa de desodorización (Hras y otros, 2000; Aliakbarian y otros, 2009; Cerretani y otros, 2009). Además, puede quelar iones metálicos formando enlaces entre el metal y los grupos carboxilo o hidroxilo de la molécula de ácido cítrico.

Para obtener la máxima conversión en la reacción de transesterificación es necesario llevar a cabo una optimización de los parámetros de mayor influencia en la operación. Para ello se requiere un desarrollo experimental donde se siga el avance de la reacción, por ejemplo midiendo la concentración de glicerol libre y el glicerol ligado a la molécula de triglicérido en función del tiempo, la concentración de mono, di y triglicéridos o la concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos (Man y otros, 2004; Torres y otros, 2003).

Dada la complejidad cinética de la alcoholólisis, por cuanto la variabilidad en la composición de ácidos grasos proporciona un importante número de compuestos reactivos diferentes, la optimización es un tema de gran importancia. Para encontrar las condiciones óptimas de la transesterificación se pueden utilizar diferentes métodos matemáticos y estadísticos, conjuntamente con la información experimental. Estas herramientas, tratadas en forma conjunta, permiten disminuir el gasto de ensayos experimentales para conseguir la optimización de un sistema altamente complejo. En los últimos años el desarrollo de métodos alternativos para la solución de sistemas no lineales ha logrado importantes aportes en el área de la simulación y el control de procesos. Entre estos métodos se destacan los algoritmos genéticos, la lógica difusa y las Redes Neuronales Artificiales (RNA) (Bulsari, 1995; Rahman y otros, 2009; Ying y otros, 2009).

3. Hipótesis

La destilación molecular permite obtener fracciones enriquecidas de ácidos grasos omega 3 a partir de aceites de especies marinas en condiciones óptimas en cuanto a su calidad química, nutricional y sensorial que hace el producto apto para consumo humano.

4. Objetivos

Los objetivos que se pretenden lograr con este trabajo son:

4.1. Objetivo general

El objetivo de este trabajo fue estudiar el proceso de obtención de fracciones enriquecidas en ácidos grasos omega-3 (de importante valor nutracéutico) a partir de aceite de especies marinas como pescado, calamares u otras, mediante el empleo de la técnica de destilación molecular. La destilación molecular es una técnica de separación de mucha aplicación para el caso de productos que contienen componentes termosensibles, ya que se evita su deterioro durante el procesamiento del producto

4.2. Objetivos específicos

1. Obtener los ésteres etílicos de ácidos grasos por transesterificación del aceite de hígado de pescado (FLO, del inglés fish-liver oil). Desarrollar el modelado con redes neuronales artificiales, que describa el comportamiento de la reacción y efectuar la optimización del proceso de transesterificación.
2. Desarrollar el procedimiento a nivel laboratorio para la destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos de FLO para obtener fracciones enriquecidas en omega-3.
3. Desarrollar y validar el modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular. Realizar la optimización del proceso utilizando el modelo obtenido.
4. Desarrollar y validar el modelado con redes neuronales del proceso de destilación molecular. Realizar la optimización del proceso utilizando el modelo obtenido.
5. Determinar la estabilidad química y sensorial de los productos obtenidos.

5. Organización de la tesis

En la presente tesis se presenta un estudio sobre el proceso de fraccionamiento de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 haciendo uso de la destilación molecular de película descendente. Este trabajo de tesis se organiza en capítulos correspondientes a cada objetivo específico planteado.

En el Capítulo 1 se describe la etapa de transesterificación del aceite de pescado, las condiciones experimentales más favorables para llevarla a cabo y las determinaciones analíticas llevadas a cabo para el seguimiento y control de dicha operación. Además se plantea y valida el modelado con redes neuronales artificiales que describe el comportamiento de la reacción y se realiza la optimización del proceso de transesterificación.

En el Capítulo 2 se presenta el procedimiento experimental desarrollado a nivel laboratorio de la destilación molecular de los ésteres etílicos del aceite de pescado obteniendo fracciones concentradas en omega-3. Se describe la materia prima utilizada, el equipamiento requerido y las determinaciones analíticas llevadas a cabo para el seguimiento y control de dicha operación.

En el Capítulo 3 se desarrolla y valida el modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular de los ésteres etílicos del aceite FLO y se realiza la optimización del proceso utilizando el modelo obtenido con el fin de obtener un máximo de pureza y recuperación de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3. Además se implementa un procedimiento de predicción de propiedades termodinámicas y fenomenológicas para los diferentes compuestos involucrados en el proceso.

En el Capítulo 4 se describe el modelado con Redes Neuronales Artificiales (RNA). Se analiza cómo es el desempeño de las RNA para el proceso en dos etapas de destilación molecular, se compara con el modelo fenomenológico y se realiza la optimización del proceso con este nuevo modelo.

En el Capítulo 5 se determinan las características químicas y sensoriales del producto concentrado en omega-3 y se analiza su estabilidad durante el almacenaje a diferentes temperaturas, en comparación con aceite de pescado sin procesar y con aceite vegetal de referencia (canola).

Como cierre del cuerpo de la tesis se muestran las conclusiones de los resultados experimentales obtenidos en las etapas de transesterificación y destilación molecular, el desempeño de los modelos fenomenológico y con RNA, su validación y aplicación para la optimización del proceso. Por último se concluye sobre las características químicas y sensoriales del producto obtenido (concentrado en ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3).

Capítulo 1

Obtención de ésteres etílicos de ácidos grasos del aceite de pescado

*Zerbrecht, zerbrecht mir,
ihr Erkennenden, die alten Tafeln!*

Von alten und neuen Tafeln (7)

Also sprach Zarathustra

Friedrich Nietzsche

1.1. Introducción

Los objetivos en este capítulo fueron describir la obtención de los ésteres etílicos de ácidos grasos de aceite de hígado de pescado (FLO) y, además, desarrollar el modelado con redes neuronales artificiales, que describió el comportamiento de la reacción y efectuar la optimización del proceso de transesterificación de los ácidos grasos de FLO.

El proceso de destilación molecular separa compuestos por diferencia de volatilidad. Los ésteres de los ácidos grasos presentan mejor eficiencia de separación que los ácidos grasos sin esterificar. Por tal motivo, previo a la purificación mediante destilación molecular es necesario realizar la esterificación del aceite. La reacción entre los triglicéridos del aceite y un alcohol monohidroxi-alifático de bajo peso molecular como el etanol se denomina alcoholólisis y es una reacción de transesterificación. Generalmente es catalizada por ácido o base, pero la catalizada por base es superior en velocidad y requiere menor temperatura de reacción (Man y otros, 2004; Haas y otros, 2004). El método más utilizado es la esterificación alcohólica mediante el uso de un catalizador alcalino. El producto final en este caso son ésteres etílicos de los ácidos grasos y glicerol (Liang y Hwang, 2000; Ooi y otros, 1994).

Para poder seguir analíticamente el avance de la reacción de manera cualitativa y cuantitativa se dispone de métodos como cromatografía gaseosa (CG), cromatografía de alta performance (HPLC) y cromatografía de capa fina (TLC). A diferencia de otros métodos,

el TLC tiene la ventaja de ser un método rápido y económico que permite la separación de mezclas de lípidos complejas; además de ser un método aprobado y certificado por diferentes industrias, en especial en los procesos farmacéuticos (Fuchs y otros, 2011; Tanaka y otros, 2012). La técnica de TLC consiste en realizar una separación sobre una fase estacionaria sólida (normalmente gel de sílice) y una fase móvil de solvente, donde la separación ocurre por diferencias de polaridad de los analitos (Stahl y Ashworth, 1969; Sherma y Fried, 2003). Esta técnica ha mostrado ser eficiente y versátil para separar los productos de una reacción de transesterificación como los mono, di y triglicéridos, ácidos grasos libre y ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (Meher y otros, 2006; Shah y otros, 2004). Dado que la separación de los compuestos puede ser un proceso incoloro, se puede colorear empleando vapor de yodo y comparar con una mezcla estándar para realizar un análisis cuantitativo (Fuchs y otros, 2011; Hawash y otros, 2009; Tomasevic y Siler-Marinkovic, 2003).

Para obtener la máxima conversión en la reacción de esterificación, es necesario llevar a cabo una optimización de los parámetros de mayor influencia en la operación. Para lograr esto se requiere un desarrollo experimental en el cual se sigue el avance de la reacción, por ejemplo midiendo las concentraciones de glicerol libre, de mono, di y triglicéridos y/o de ésteres de ácidos grasos a distintos tiempos (Man y otros, 2004; Haas y otros, 2004; Torres y otros, 2003). Dada la complejidad cinética de esta reacción, por cuanto la variabilidad en ácidos grasos proporciona un importante número de compuestos reactivos diferentes, la optimización del proceso puede ser llevada a cabo aplicando modelado con RNA (Ying y otros, 2009; Rahman y otros, 2009).

1.2. Materiales y metodología

1.2.1. Materiales

Se utilizó como materia prima aceite desodorizado de hígado de raya (FLO), provisto por la empresa Gihon Lab S.A. (2012, Mar del Plata - Argentina), obtenido como producto de una hidrólisis enzimática de proteínas y colágenos, y purificado por procesos de refinación y desodorización. Este aceite contuvo una mezcla de triglicéridos cuyos ácidos grasos predominantes fueron palmítico, oleico, EPA y DHA.

1.2.2. Transesterificación alcalina de FLO a escala laboratorio

Se realizaron diferentes experiencias de transesterificación con el fin de estudiar la influencia de las variables operativas de mayor relevancia en la reacción de alcoholisis: dosificación de catalizador (R1: masa de catalizador dosificada sobre la masa de aceite procesado [$\text{kg}_{\text{KOH}} \text{kg}_{\text{aceite}}^{-1}$]) y cantidad de alcohol (R2: volumen de alcohol agregado sobre la masa de aceite procesado [$\text{L}_{\text{alc}} \text{kg}_{\text{aceite}}^{-1}$]). Se siguió la siguiente metodología (Man y otros, 2004; Darnoko y Cheryan, 2000):

La cantidad de alcohol empleada varió entre 8,5-12,5 mL para 20 gramos de aceite. El catalizador utilizado fue KOH alcohólico, en dosis que variaron entre 1-2 g para 20 gramos de aceite. Se utilizó un reactor de vidrio de 200 mL con calefacción eléctrica. El tiempo de reacción fue de 1,30 horas para cada punto de análisis, trabajando a una temperatura de 78 °C a reflujo total. No se implementó una atmósfera inerte ya que la temperatura de trabajo es lo suficientemente elevada para evitar la disolución de oxígeno en la mezcla y así evitar oxidaciones indeseadas.

En la Figura 1.1A se muestra el equipo utilizado para realizar la transesterificación formado por la calefacción, el reactor y el condensador que conforma el reflujo, en la Figura 1.1B se muestra un acercamiento del reactor donde ocurre la transesterificación, en la Figura 1.1C se puede apreciar que la mezcla se encuentra en ebullición, lo que a su vez sirvió de agitación.

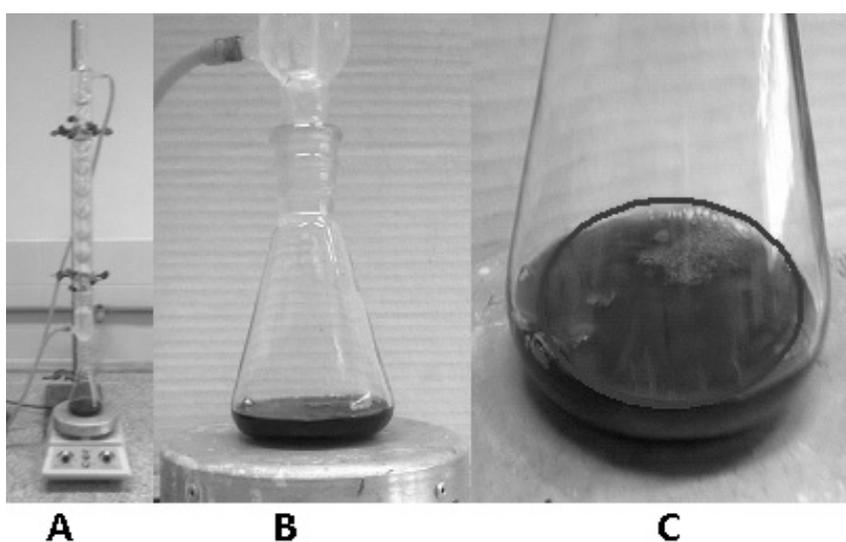


Figura 1.1: (A) sistema reaccionante; (B) reactor; (C) mezcla en ebullición.

Una vez finalizada la reacción, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente

y posteriormente se neutralizó con una solución de ácido cítrico 2,5 M hasta un pH ligeramente inferior a 7. De la reacción se obtuvieron dos fases: 1) una lipídica, que consistió esencialmente en ésteres etílicos de ácidos grasos, y 2) una fase acuosa, compuesta por glicerol y etanol sin reaccionar; estas fases fueron separadas por decantación (ver Figura 1.2). Seguidamente, la muestra fue sometida a un proceso de lavado, el cual consistió en agregar agua destilada para que arrastre todos los compuestos polares como ser glicerol, catalizador y restos de alcohol; y la mezcla acuosa fue separada por decantación, este proceso se repitió tres veces. De esta forma, la mezcla final quedó conformada principalmente por ésteres, triglicéridos sin reaccionar y, ocasionalmente, ácidos grasos.

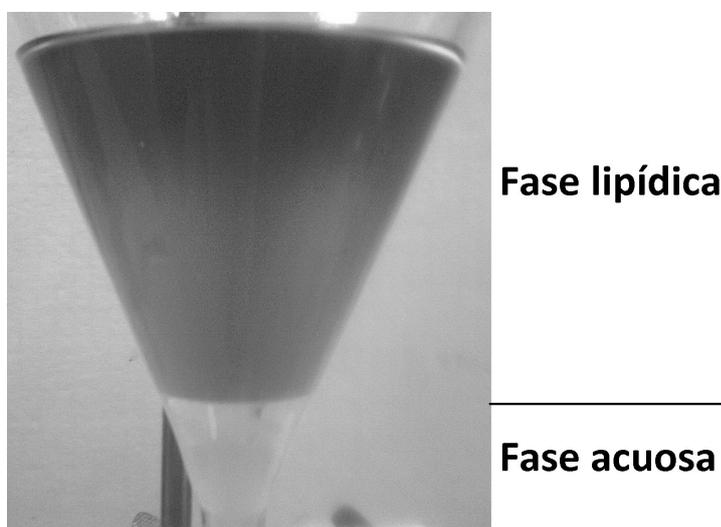


Figura 1.2: Separación de fases acuosa/lipídica por decantación.

1.2.3. Análisis de los componentes de la fracción esterificada

El rendimiento de la reacción de transesterificación del aceite FLO se determinó analizando la cantidad de ésteres etílicos obtenidos en la fase lipídica mediante cromatografía en capa fina (TLC), con Sílica 60G y una relación de solventes de hexano-éter de petróleo-ácido acético de 80:20:1,5, el revelado se realizó con vapor de yodo resublimado (Sherma y Fried, 2003; Stahl y Ashworth, 1969). Cada TLC fue escaneado en el rango de luz visible con un sistema de adquisición de datos digital marca HP modelo Deskjet F4100 acoplado a una computadora personal. Los datos fueron analizados y registrados por los software Scion Image de la empresa Scion Corporation y el software integrador Christhin (Barchiesi y otros, 2012). En la Figura 1.3 se muestran los diferentes frentes de corrida

de mezclas de ésteres, triglicéridos y compuestos polares; en la Figura 1.4 se muestra el mismo TLC resuelto, donde el área relativa de cada pico representa el porcentaje másico del compuesto analizado.

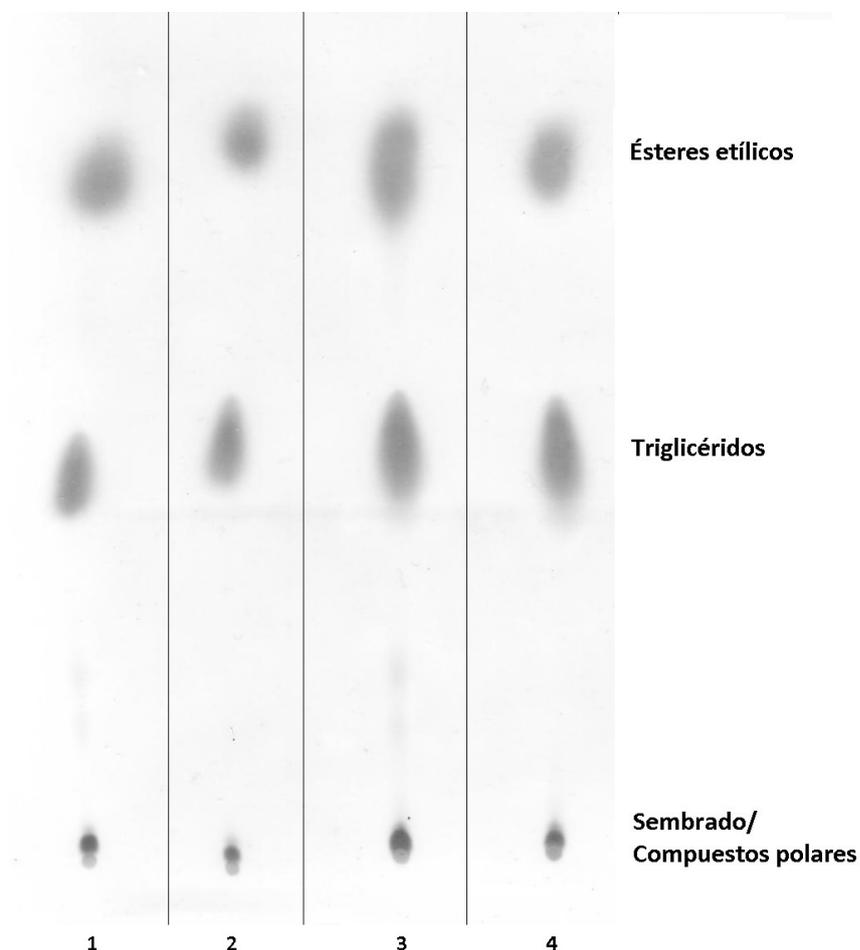


Figura 1.3: Placa de cromatografía de capa fina (TLC) de diferentes mezclas de ésteres etílicos, triglicéridos y compuestos polares.

Para las experiencias se midió la fracción másica porcentual de los ésteres formados (masa de ésteres sobre la masa final de reacción formada por: ésteres, ácidos grasos y triglicéridos, en $\%[\text{kg kg}^{-1}]$) en función de la cantidad de alcohol (R2) y dosificación de catalizador (R1).

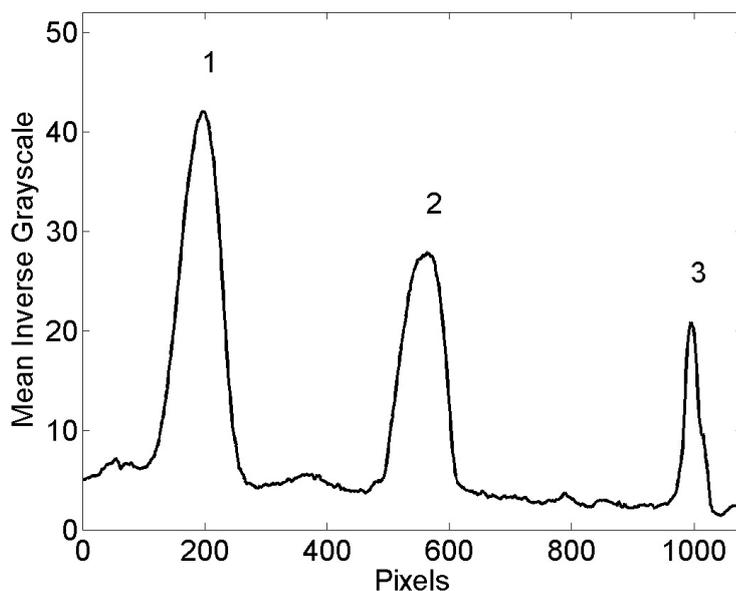


Figura 1.4: Resolución obtenida con el software Scion Image de la mezcla 1 separada por TLC de la Figura 1.3. El pico 1 corresponde a los ésteres etílicos, el pico 2 corresponde a los triglicéridos y, el pico 3 corresponde a compuestos polares.

1.2.3.1. Análisis estadístico

Sobre los resultados de fracción másica de ésteres formados en función de las relaciones de catalizador (R1) y alcohol (R2) utilizados se calcularon medias y desvíos estándar. Se analizó el efecto de las variables R1 y R2, y su interacción mediante ANOVA factorial (Montgomery y Runger, 2006). Los datos fueron registrados y analizados utilizando el programa Matlab 8.3.

1.2.4. Modelado y optimización

Se desarrolló un modelo predictivo usando técnicas de redes neuronales artificiales (RNA) para representar el proceso de transesterificación alcalina de FLO a escala laboratorio. Dicho modelo fue aplicado para encontrar las condiciones en la cual se obtiene la máxima fracción másica de ésteres. Los fundamentos teóricos de esta metodología se profundizan en el Capítulo 4 y las especificaciones del entrenamiento se encuentran el Anexo C.

1.3. Resultados y discusión

1.3.1. Resultados experimentales del proceso de transesterificación del aceite FLO

A partir de las experiencias de laboratorio se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1.5. En esta figura se observa el porcentaje de la fracción másica de ésteres (masa de ésteres sobre la masa final de reacción formada por: ésteres, ácidos grasos y triglicéridos), en función de la relación de catalizador (R1) y de la relación de alcohol (R2). Se puede observar que un aumento en la cantidad de alcohol y un aumento de la dosificación de catalizador favorecieron la reacción de formación de ésteres.

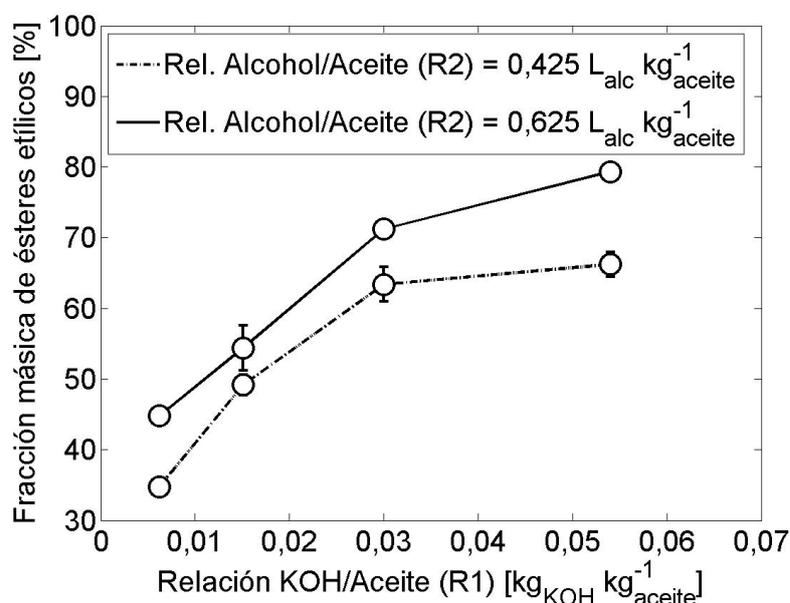


Figura 1.5: Fracción másica de ésteres en función de la relación de catalizador y de la relación de alcohol. Referencias: R1: Relación de dosificación de catalizador sobre masa de aceite procesada; R2: Relación de cantidad de alcohol sobre masa de aceite procesada.

En la Tabla I.1 se muestra el análisis de varianza factorial de los resultados presentados en la Figura 1.5. Los p-valores comprueban la importancia estadística de cada uno de los factores. Dado que los p-valores fueron inferiores a 0,05, estos factores tuvieron efecto significativo sobre la formación de ésteres.

En la Figura 1.5 se puede advertir que un aumento en la dosificación de catalizador (R1) incrementó la formación de ésteres, pero se observó una tendencia a un valor asintótico correspondiente a una fracción másica cercana a un 66 % para una R2 0,425 y a un 79 % para una R2 de 0,625.

Tabla I.1: Análisis de varianza factorial para las fracciones másicas de ésteres formados (Figura 1.5) considerando los factores: R1 (relación de catalizador) y R2 (relación de alcohol).

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	p-Valor
R1	2706,25	3	902,08	140,92	0
R2	329,42	1	329,42	51,46	0,0001
Interacciones	33,912	3	11,30	1,77	0,2312
Residuos	51,21	8	6,40		
Total	3120,80	15			

A continuación se decidió estudiar la influencia de las variables operativas R1 y R2 para valores superiores a los trabajados y así poder analizar su comportamiento fuera del área de trabajo.

En una primera etapa se analizó la influencia de la dosificación de catalizador para altas concentraciones haciendo variar la cantidad de KOH (R1) hasta $0,1 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$, utilizando una relación de alcohol (R2) de $0,625 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$. En la Figura 1.6 se puede advertir que después de alcanzar el valor un máximo de 79 % de ésteres, la formación de ésteres comenzó a decrecer linealmente. Por otro lado, durante las experiencias se pudo observar la formación de ácidos grasos, reacción no deseada en la formación de ésteres. Este problema se pudo solucionar con etapas posteriores de neutralización y lavado en frío, lo cual trajo aparejado problemas adicionales, como la formación de grumos y solidificación de la mezcla. Otro fenómeno observado en la etapa de neutralización, a causa de la cantidad elevada de KOH se requirió una gran cantidad de ácido cítrico, provocando la formación de una solución pastosa, difícil para su separación y lavado.

En una segunda etapa se analizó la influencia de la cantidad de alcohol (R2) haciendo variar la relación de volumen hasta $0,925 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$ utilizando una relación de catalizador (R1) de $0,054 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$. En la Figura 1.7 se muestran los resultados de las experiencias.

Se puede observar que después de alcanzar el valor máximo de 79 % de ésteres, la formación de ésteres comenzó a decrecer linealmente.

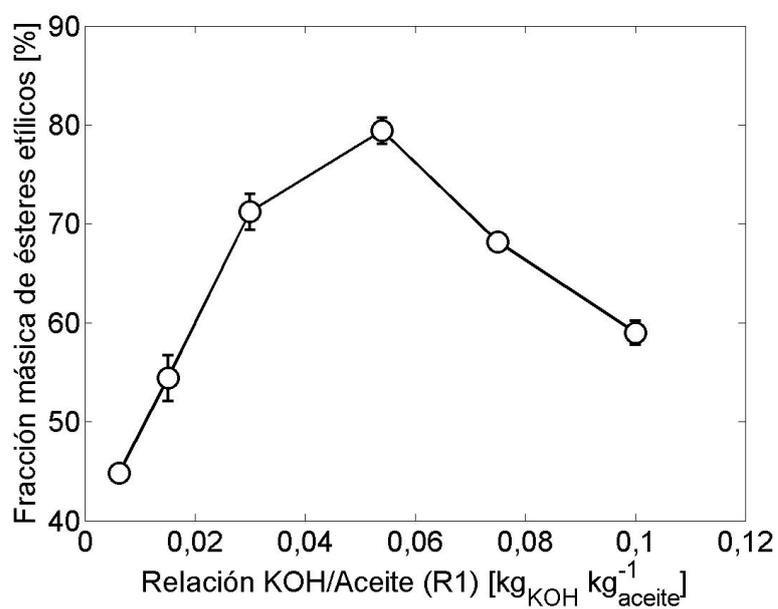


Figura 1.6: Fracción másica de ésteres en función de la relación de catalizador (R1) con una relación de alcohol (R2) de $0,625 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$.

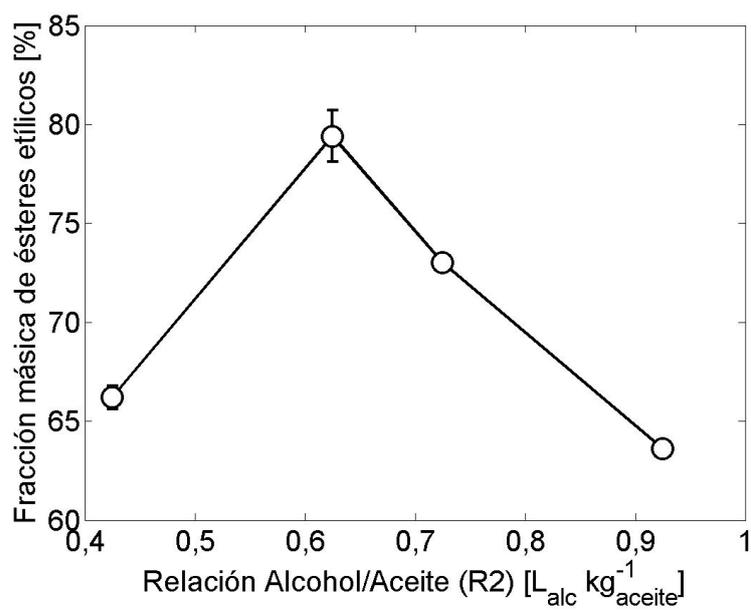


Figura 1.7: Fracción másica de ésteres en función de la relación de alcohol (R2), para relación de catalizador de $0,054 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$.

1.3.2. Modelado del proceso de transesterificación del aceite FLO con Redes Neuronales Artificiales

Para el desarrollo del modelo se utilizaron los datos experimentales obtenidos anteriormente. En la Tabla I.2 se muestran los parámetros involucrados en la construcción de las RNA. Para el entrenamiento de la RNA se plantearon como “Objetivos” las fracciones másicas de ésteres obtenidas experimentalmente, estos valores fueron contrastados con las “Salidas”, fracciones másicas de ésteres obtenidas por el modelo RNA.

Tabla I.2: Variables y parámetros involucrados en la red neuronal artificial utilizada para el proceso de transesterificación.

Entrada	Relación de catalizador
	Relación de alcohol
Salida	Fracción másica de ésteres
Número de capas	3
Número de neuronas en la capa oculta	3
Función de la capa oculta	Tansig

La Figura 1.8 muestra la regresión lineal entre los Objetivos (los datos experimentales utilizados para entrenar la red) y las Salidas (resultados del modelo RNA). El coeficiente de correlación ($R = 0,99$), definido como la cantidad de variabilidad en los datos explicada por el modelo de regresión, y el acercamiento entre el intervalo de predicción y la regresión, indican buen ajuste y confianza para las predicciones futuras utilizando el modelo.

Las condiciones óptimas de la operación pudieron obtenerse combinando todos los resultados experimentales. En las Figuras 1.9 y 1.10 se muestra gráficamente la condición operativa máxima. Para obtener una fracción másica de ésteres del 79 % kg kg^{-1} se utilizaron una relación de catalizador (R1) de $0,045 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$ y una relación de alcohol (R2) de $0,60 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$.

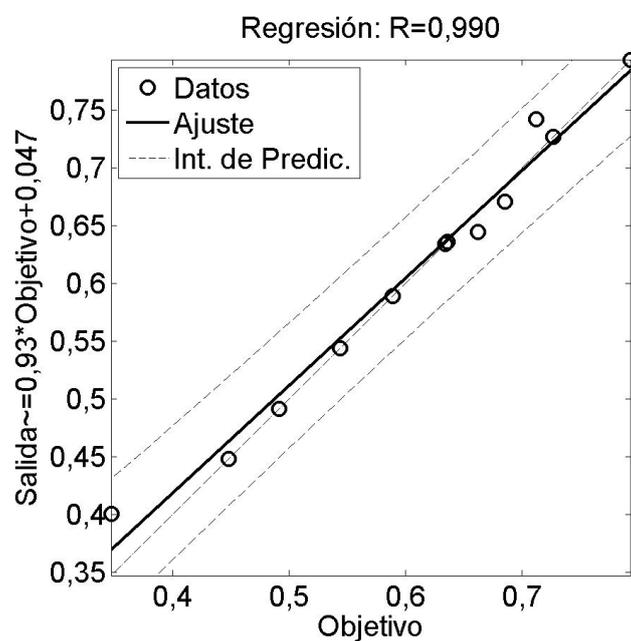


Figura 1.8: Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas del modelado con RNA del proceso de transesterificación.

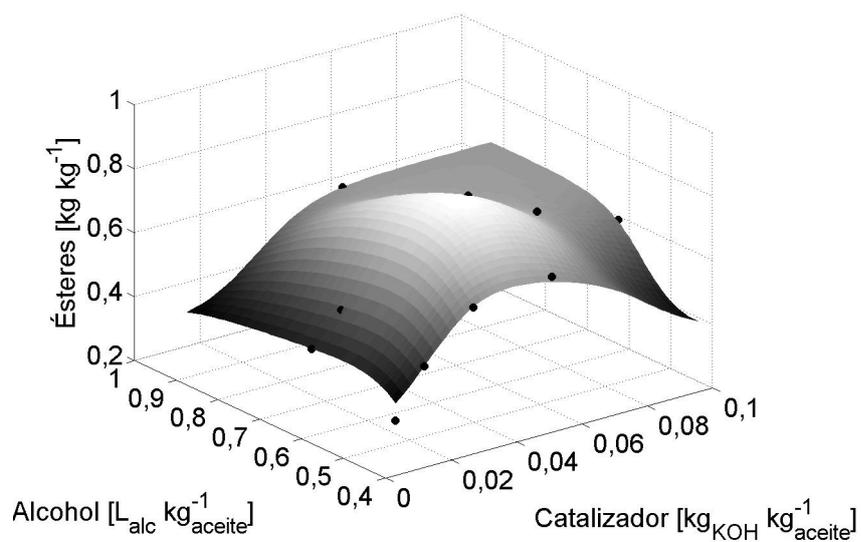


Figura 1.9: Superficie de fracción másica de ésteres en función de las relaciones de catalizador y de alcohol a partir del modelo RNA.

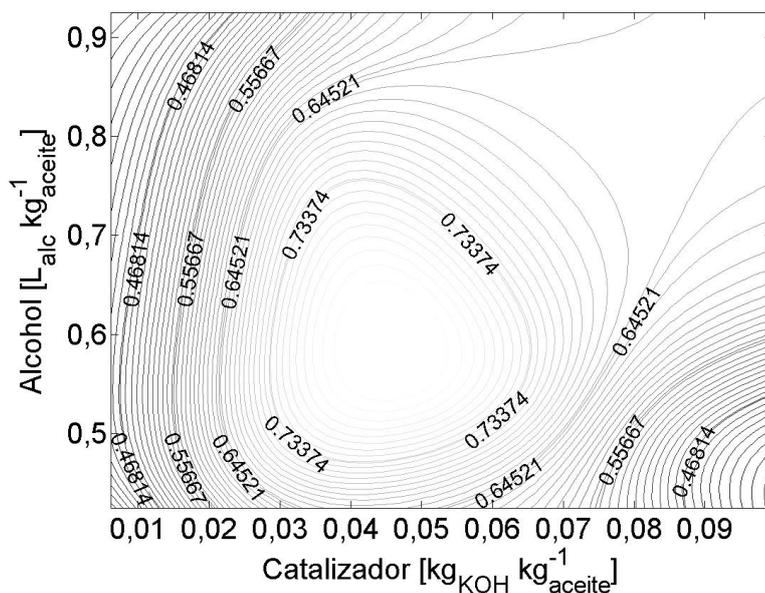


Figura 1.10: Contornos de fracción másica de ésteres en función de las relaciones de catalizador y de alcohol a partir del modelo RNA.

Boocock y otros (1996) trabajaron en la transesterificación básica del aceite de soja con metanol. Dichos autores encontraron que una alimentación estequiométrica entre triglicéridos y metanol no tuvo altos rendimientos, pero con una relación 6:1 se pudo obtener conversiones superiores al 90 %. En el caso estudiado, la relación estequiométrica óptima se encontró en valores cercanos a 10:1. Una observación importante de Boocock y otros (1996) fue que una alimentación excesiva de alcohol conlleva un incremento en el costo de la separación en la etapa siguiente, lo que lo hace menos atractivo a nivel comercial.

Mendow y otros (2011a) estudiaron la influencia de catalizadores básicos en la reacción de transesterificación del aceite de girasol con etanol. Se encontró que la disolución alcohol-base provoca la formación de agua y la posterior saponificación del aceite, donde el catalizador se convierte en reactivo y provoca una saponificación en la formación de ésteres, y este fenómeno ocurre en menos de 10 min de reacción. Rashid y Anwar (2008) trabajaron en la esterificación con KOH, y encontraron una concentración óptima de catalizador donde cantidades superiores provocaron una disminución en la conversión. Este resultado es acorde a lo obtenido en el presente trabajo, donde se observó que un aumento excesivo en la dosificación del catalizador provocó una caída en la formación de ésteres.

Ambos trabajos, Mendow y otros (2011b) y Rashid y Anwar (2008), informaron que el catalizador que obtuvo mayores conversiones fue el KOH, a su vez, que la temperatura

óptima de trabajo es la cercana a la ebullición del alcohol. En este mismo trabajo se encontró una conversión máxima, este resultado coincidió con lo obtenido por Velosa y Gomez (2008) en la esterificación de aceite de palma. En base a estos resultados se pudo concluir que la elección del catalizador y la temperatura de operación fue la apropiada para realizar la transesterificación.

1.4. Conclusiones

El proceso de concentración de los ácidos grasos omega-3 del aceite de pescado requiere, en una etapa previa, la conversión de los triglicéridos en ésteres etílicos de ácidos grasos. En este capítulo se describió el estudio experimental del proceso de transesterificación del aceite FLO.

Las condiciones más favorables se lograron trabajando a altas temperaturas, siendo en este caso la temperatura de ebullición del etanol (78 °C). Por otra parte, las variables que afectaron positivamente al rendimiento de la reacción fueron: la concentración del catalizador (hidróxido de potasio) y la cantidad de alcohol en relación al aceite utilizado. Sin embargo, un aumento excesivo de dichas variables provocó una disminución en el rendimiento. Una cantidad excesiva de catalizador puede traer aparejado la aparición de reacciones no deseadas.

Los resultados de la optimización del proceso utilizando el modelo con RNA indicaron un valor máximo cercano al 79 % kg kg^{-1} de ésteres etílicos, utilizando una relación de catalizador de $0,045 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$ y una relación de alcohol de $0,60 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$.

Capítulo 2

Destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos

*Arribo, ahora, al inefable centro de mi relato,
empieza aquí, mi desesperación de escritor.*

El Aleph

Jorge Luis Borges

2.1. Introducción

El objetivo planteado en este capítulo fue desarrollar el procedimiento a nivel laboratorio de la destilación molecular de los ésteres etílicos de los ácidos grasos del aceite FLO con el propósito de obtener fracciones concentradas en ácidos grasos omega-3.

El proceso de destilación se realiza con el fin de separar una mezcla líquida de sustancias miscibles y volátiles en sus componentes individuales o en un grupo de componentes mediante vaporización. Presenta la ventaja de que para obtener la segunda fase no se debe introducir una nueva sustancia en la mezcla (como se hace en la absorción o desorción de gases), sino que la nueva fase se crea por evaporación o condensación a partir de la solución original (Treybal, 1989). La separación se logra debido a la diferencia de volatilidades de los componentes que forman dicha mezcla, debiéndose seleccionar la temperatura y la presión de tal manera, que la fase líquida y vapor que se forman tengan concentraciones relativas diferentes. La separación de una mezcla de líquidos mediante destilación depende de la diferencia de volatilidades entre los componentes. A mayores volatilidades relativas, más sencilla resultará la separación (Towler y Sinnott, 2013).

Cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades entre los componentes de la mezcla, mayor será la diferencia entre la composición del líquido y del vapor que se generan. Así, la mezcla líquida a su punto de ebullición desprenderá vapores más ricos en componentes volátiles.

2.1.1. Destilación molecular

La destilación molecular o de camino corto es generalmente aceptada como la operación más segura para separar y purificar compuestos térmicamente inestables y sustancias con baja volatilidad (Lutisan y Cvengros, 1995; Linan y otros, 2012). Se trata de una forma de destilación a presión muy reducida, que se lleva a cabo industrialmente a presiones absolutas del orden de 10^{-3} a 10^{-7} atm (Treybal, 1989).

La destilación molecular se caracteriza por una corta exposición del líquido a destilar a altas temperaturas, elevado vacío en el espacio de destilación y pequeña distancia entre el evaporador y el condensador. El bajo tiempo de residencia del líquido en el cilindro evaporador, del orden de segundos, se garantiza por la distribución del líquido en la forma de una película muy delgada y de consistencia pareja. La descomposición térmica es esencialmente una reacción química, y su extensión depende de la temperatura de reacción y el tiempo de acuerdo a las reglas de la cinética química (Cvengros, 1995). Mediante la considerable reducción de la presión de gases incondensables dentro del evaporador, se puede obtener una reducción de la temperatura de destilación de hasta 250 °C con respecto a la temperatura que sería necesaria a presión atmosférica. La combinación de una pequeña distancia entre el evaporador y el condensador (2 – 7 cm en equipos de pequeña y mediana escala) con el alto vacío en el espacio de destilación da como resultado un mecanismo de transferencia de masa con alta tasa de evaporación. Bajo estas condiciones de bajo tiempo de residencia y baja temperatura de operación, la destilación de materiales sensibles al calor conlleva una descomposición térmica despreciable y procede a velocidades tecnológicamente aceptables (Lutisan y Cvengros, 1995; Hu y otros, 2013).

2.1.2. Mezclado de la película delgada

La evaporación del líquido sobre la superficie del cilindro evaporador es un paso clave en la destilación molecular. El líquido destilado fluye sobre el cilindro como una delgada película “rascada” de un espesor de 0,05 a 2 mm dependiendo de la carga de líquido y de su viscosidad, mientras es distribuido en forma pareja y agitada por la acción de rodillos mezcladores. Como resultado de la evaporación intensiva en la superficie de la película, se forman considerables gradientes de temperatura y concentración en la película dando como resultado que las capas de líquido cercanas a la superficie de calentamiento estén sujetas a mayor riesgo de descomposición térmica. El contenido de compuestos más volátiles en la

superficie de la película decrece y la superficie de la película se encuentra más fría respecto al promedio de temperaturas de la misma.

La función de los rodillos mezcladores es compensar estas condiciones, agitando intensivamente la película y de esta manera renovando las capas inferiores más calientes ricas en compuestos más volátiles desde la superficie calefaccionada hacia la superficie de evaporación de la película. Mezclar el líquido en la película mejora la transferencia de calor y de masa en ella. A través del mezclado, los gradientes de temperatura y concentración disminuyen, siendo la calidad del mezclado un factor que influencia el proceso de destilación. El diseño de los rodillos y las condiciones de mezclado afectan sustancialmente la hidráulica de la película sobre el cilindro evaporador (Cvengros y otros, 2001; Lutisan y otros, 2002).

2.1.3. Temperatura de la alimentación

La temperatura del líquido que ingresa a la periferia del cilindro evaporador de un destilador molecular es un importante parámetro operacional, demostrándose que la temperatura óptima de ingreso para el líquido desgasificado debe ser lo más cercana posible a la temperatura de operación dentro del evaporador. Esto evita que se reduzca la velocidad de evaporación, actuando así la zona de entrada como evaporador y no como calentador previo (Cvengros y otros, 2000; Linan y otros, 2012).

2.1.4. Temperatura del condensador

Hay una sustancial influencia en la eficiencia del proceso por la reevaporación de las moléculas desde la superficie de condensación. La eficiencia del proceso es alta si la temperatura del fluido en la superficie de condensación es tal que su presión de vapor saturado es despreciable comparada con la presión de vapor saturado a la temperatura de evaporación (Cvengros, 1995).

2.1.5. Camino libre medio entre las moléculas evaporadas

Una condición de la destilación molecular frecuentemente planteada en la literatura es que el espacio entre el evaporador y el condensador debe ser menor o comparable con el camino libre medio entre las moléculas evaporadas. El pasaje de las moléculas evaporadas a través del espacio de destilación debe ser libre de colisiones de modo de evitar que los

equilibrios líquido-vapor retarden el proceso y aumente el tiempo de exposición de las moléculas a la temperatura de evaporación utilizada (Lutisan y Cvengros, 1995; Linan y otros, 2012).

2.1.6. Presión y temperatura de operación

La principal característica de esta operación es su baja presión de trabajo, usualmente del orden de 10^{-4} a 10^{-7} atm. En estas condiciones, la volatilidad relativa de los componentes se incrementa y la temperatura de operación se reduce comparada con la de trabajo a presión normal (Micov y otros, 1997), permitiendo la separación de compuestos que a mayores temperaturas se degradarían o desnaturalizarían.

Los destiladores moleculares requieren de bombas de alto vacío para operar eficientemente, de forma que las moléculas evaporadas no retornen a la fase líquida a causa de colisiones entre ellas. Es habitual emplear dos o más bombas de vacío en serie, cada una operando a una presión determinada. En una primera etapa de vacío se usan bombas rotativas mecánicas selladas al aceite, que operan a presiones de 10^{-4} atm. A escala de laboratorio se suele obtener el vacío final con bombas de difusión de Langmuir, siendo suficientes estas dos etapas para una operación eficiente. Para una escala industrial se utiliza generalmente un sistema de eyectores a vapor o bombas de vacío de lóbulos, tipo roots. Dado que las sustancias destiladas son arrastradas por el sistema de vacío, dependiendo del material destilado, se pueden presentar problemas mecánicos como corrosión o contaminación del medio ambiente. Por ello, la utilización de eyectores de vapor en el sistema de vacío proporciona un medio de evacuación de los compuestos no deseados para su posterior tratamiento. En destiladores moleculares de gran tamaño se suelen combinar tres eyectores de vapor, dos bombas de sello de aceite y una bomba de difusión.

Los recipientes de recolección pueden estar también sometidos al vacío; en ese caso, las corrientes de destilado y residuo fluyen directamente a los reservorios. Si los recipientes están a presión normal entonces es indispensable el uso de bombas succionadoras para retirar las corrientes del destilador.

2.1.7. Flujo de alimentación

Se ha demostrado que el caudal de alimentación tiene influencia en los resultados de la destilación molecular ya que al aumentar el flujo de alimentación, el tiempo de

residencia de las moléculas en la superficie de evaporación disminuye y esto conduce a una disminución en la velocidad de evaporación por no proporcionar el tiempo suficiente de exposición térmica (Liang y Hwang, 2000).

2.1.8. Ventajas de la formación de una película delgada

La formación de una película delgada del líquido a destilar favorece el proceso de destilación molecular por varias razones:

- La turbulencia creada por los rodillos que se mueven rápidamente colabora ampliamente con la transmisión de calor, razón por la cual se requieren menores temperaturas en las paredes internas del evaporador para una dada presión de operación.
- Se genera una superficie máxima por unidad de volumen de fluido, facilitando una rápida evaporación.
- El tiempo de exposición del líquido a las elevadas temperaturas de pared puede ser reducido a segundos o menos minimizando la degradación de materiales sensibles al calor.
- Los materiales de alta viscosidad pueden ser transportados a través del sistema de destilación.
- Los rodillos ranurados promueven el flujo tapón con poco retromezclado. Esto minimiza el tiempo de distribución, asegurando que el material fluya expuesto a condiciones de proceso uniformes.

2.2. Materiales y metodología

2.2.1. Materiales

La materia prima utilizada en las experiencias fue aceite desodorizado de hígado de raya (FLO), provisto por la empresa Gihon Lab S.A. (2012, Mar del Plata - Argentina), detallado en el Capítulo 1.

2.2.2. Procedimiento experimental

El proceso global de concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 consistió en una etapa de transesterificación, una etapa de separación por decantación y dos etapas

de concentración con destilación molecular. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del proceso.

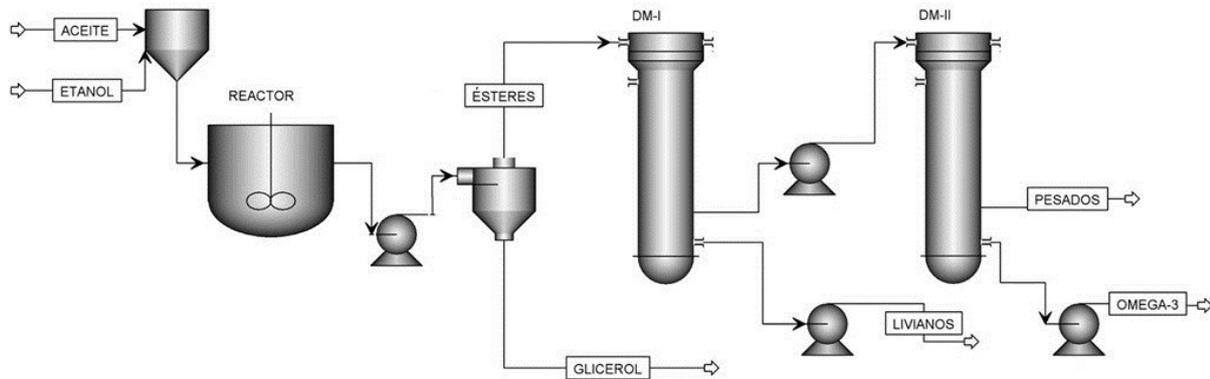


Figura 2.1: Diagrama de flujo para la obtención de concentrados de omega-3. DM-I: Etapa I de destilación molecular, DM-II: Etapa II de destilación molecular.

2.2.2.1. Transesterificación

En la etapa inicial se mezclaron los reactivos, es decir, el aceite y el etanol con una relación de alcohol/aceite de $0,60 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$; en esta mezcla también se agregó la cantidad correspondiente de catalizador KOH en solución alcohólica para transesterificar con una relación de catalizador/aceite de $0,045 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$. Posteriormente se acondicionó la mezcla por medio de calefacción hasta alcanzar una temperatura de $78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a reflujo total y presión atmosférica. Cuando se alcanzaron las condiciones de operación adecuadas se comenzó la reacción de transesterificación. Finalizada la reacción, se obtuvieron dos fases: 1) una lipídica, que consistió esencialmente en ésteres etílicos de ácidos grasos, y 2) una fase acuosa, compuesta por glicerol y etanol sin reaccionar. Por consiguiente, a dicha mezcla se la sometió a separación por medio de un proceso de decantación. La fase lipídica de la decantación fue sometida a dos etapas de destilación molecular, cada una de ellas a una condición de operación diferente.

2.2.2.2. Destilación molecular

Descripción del equipamiento

Para la destilación molecular se utilizó un destilador molecular prototipo escala banco o semipiloto modelo DCC4 diseñado y elaborado en conjunto por la empresa de Argentina

Bernoulli SRL y el grupo SIMAP del Dpto. Tec. Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto (ver Figura 2.2). Un esquema general de este equipo se muestra en la Figura 2.3, este equipo posee las siguientes características:

- Cuerpo del destilador: consistente en un evaporador de película descendente con superficie rascada (ver Figura 2.4); el mismo posee una superficie de evaporación de 4 dm^2 y una superficie de condensación de 2 dm^2 . El destilador está equipado con rodillos giratorios de velocidad variable. El destilado y el residuo se recogen en dos balones de vidrio borosilicato de 0,5 L (ver Figura 2.5).
- Alimentador de 0,5 L de capacidad, con camisa para calefacción con agua y escala graduada de 0 a 0,5 L (ver Figura 2.6). En la parte superior tiene un dispositivo, con una rueda graduada en 100 divisiones, cada una de las cuales corresponde a una elevación de 0,005 mm del tapón que regula la descarga. Tomando el tiempo en el que el nivel baja un determinado número de divisiones de la escala en volumen se puede determinar el caudal.
- Calefactor de acero inoxidable, con resistencia eléctrica variable para hacer circular, por termosifón, agua caliente en el alimentador (ver Figura 2.5). Posee una resistencia calefactora de 250 W.
- Tanque contenedor de fluido térmico, con fuente de calor eléctrica monofásica de 220 V, potencia 1 kW, comandado automáticamente por un Triac y una termorresistencia (ver Figura 2.6). Cuenta con un termómetro y una válvula de seguridad. El indicador de temperatura del fluido térmico permite apreciar la temperatura de destilación. Capacidad del recipiente: 7 L.
- Trampa fría, para 0,35 L de refrigerante (ver Figura 2.6). Material acero inoxidable AISI 304. El refrigerante utilizado fue ser nitrógeno líquido. La trampa debe permanecer tapada para mayor duración del refrigerante, pero no herméticamente para permitir su evaporación. El grifo inferior permite retirar el refrigerante y la tapa con O-ring, y así remover el condensado.
- Bomba difusora de $40 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de capacidad, presión de aspiración mayor a 0,1 Pa. Contrapresión crítica de 30 Pa. La potencia (a 220 V) es de 1 W (ver Figura 2.5).

Requiere un tiempo de calefacción de unos 10 a 15 min. Carga de silicona Dow Corning 704.

- Bomba de sello de aceite de dos etapas, capacidad $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, presión de aspiración: 3 Pa, potencia absorbida por el motor: 0,18 kW .Válvula de gas de balasto: Incorporada. Verificación de nivel de aceite en indicador de nivel.
- Indicador de presión absoluta, presómetro analógico, circuito puente, con sensor a termopila.
- Válvula micrométrica de ajuste de la presión.
- Bomba de recirculación de aceite térmico, de hierro fundido tipo a engranaje, empaquetadura de vitón, caudal $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, altura de impulsión: 5 m.



Figura 2.2: Equipo de destilación molecular DCC4.

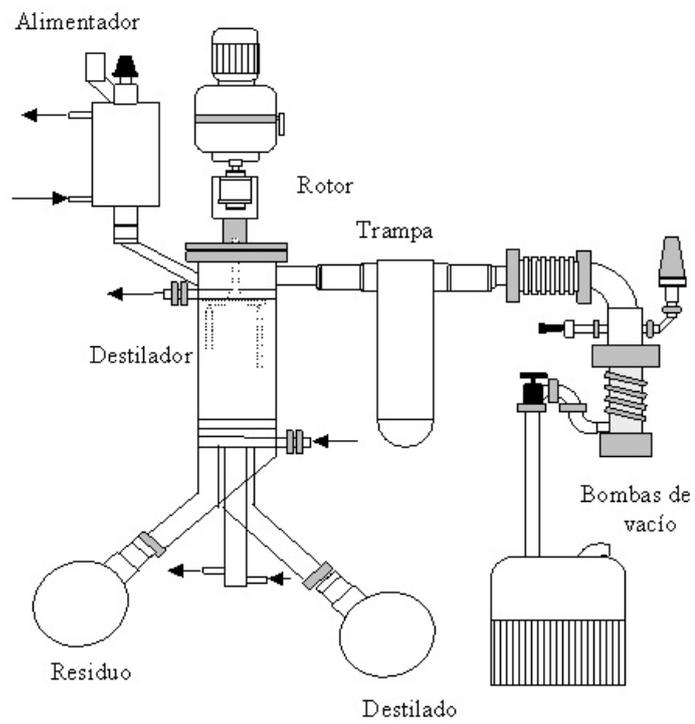


Figura 2.3: Esquema del equipo de destilación molecular.



Figura 2.4: Cuerpo del equipo.

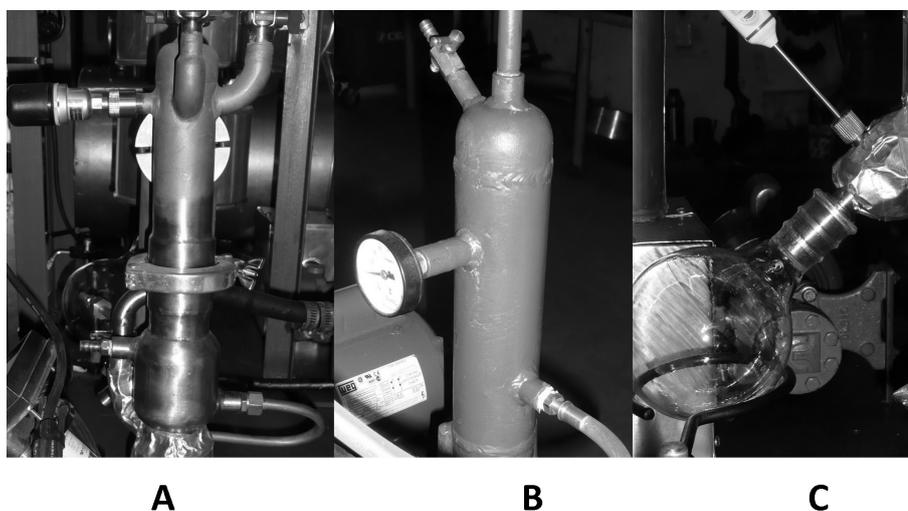


Figura 2.5: A: bomba difusora; B: calefactor termosifón; C: balón de recolección.

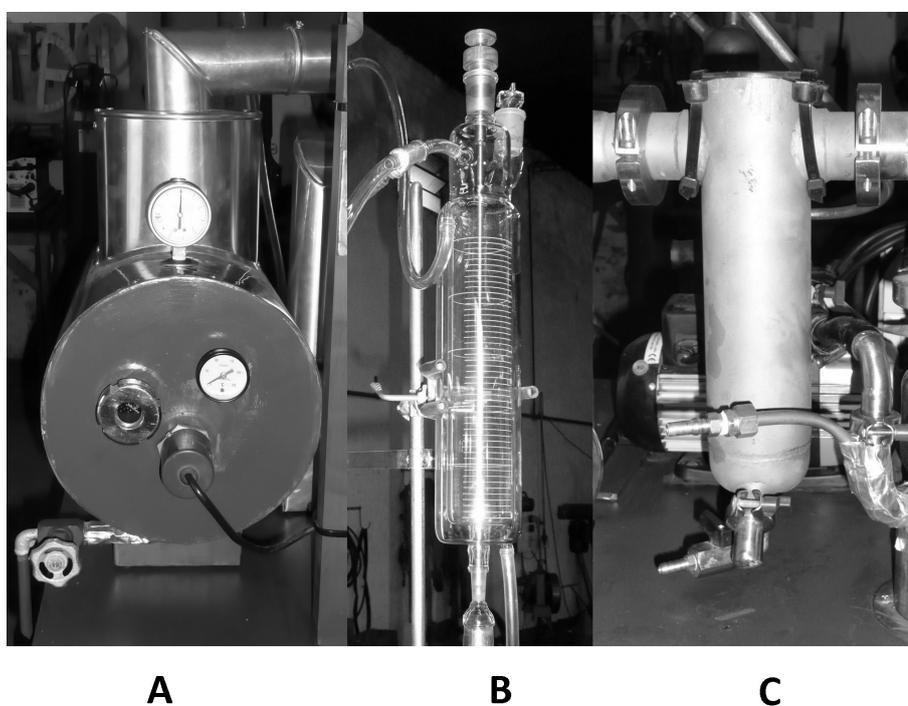


Figura 2.6: A: tanque de aceite térmico; B: alimentador; C: trampa fría.

En la Figura 2.7 se muestra un esquema del destilador molecular de película descendente. Este consiste en un evaporador cilíndrico cerrado envuelto por una camisa calefactora y un condensador interno mostrado en la Figura 2.8. El flujo de líquido desciende por el cilindro en forma de película, evaporándose parcialmente; las moléculas evaporadas condensan en la superficie interna (Cvengros y otros, 2000).



Figura 2.7: Esquema externo del equipo.

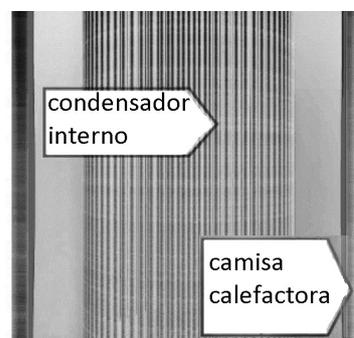


Figura 2.8: Esquema interno del equipo.

El *roller-wiper* o rodillo mostrado en las Figuras 2.9 y 2.10 de una película líquida sobre el área de evaporación, es la clave de la eficiencia de operación, y la correcta destilación de una sustancia termosensible sin que sufra riesgos térmicos. En un evaporador de superficie agitada con rodillos, el líquido en la película de la superficie evaporada es continuamente mezclado y distribuido sobre la superficie cilíndrica del evaporador. Este proceso proporciona mejores condiciones para la transferencia de masa y calor.

En la película se forman gradientes térmicos como resultado de la intensa evaporación, y el agitado compensa este efecto. En la superficie de evaporación se forman depósitos de sustancias resinosas o más viscosas y el rodillo asegura una correcta distribución de estos.

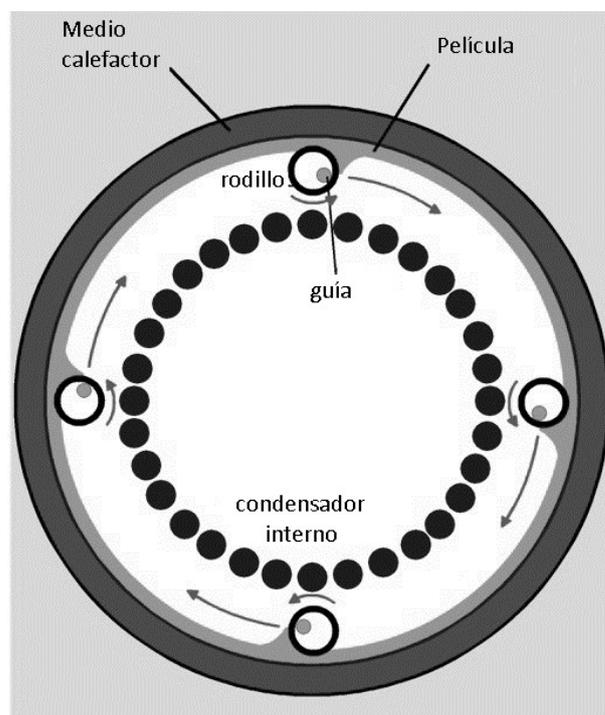


Figura 2.9: Funcionamiento del rodillo en el equipo.

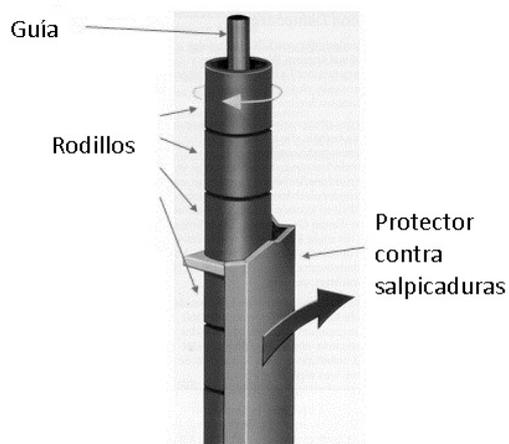


Figura 2.10: Esquema del rodillo.

De esta manera es posible procesar compuestos altamente viscosos (Cvengros y otros, 2001).

En el fondo del equipo se separan las corrientes de la película descendente y condensado como se puede apreciar en la Figura 2.11.

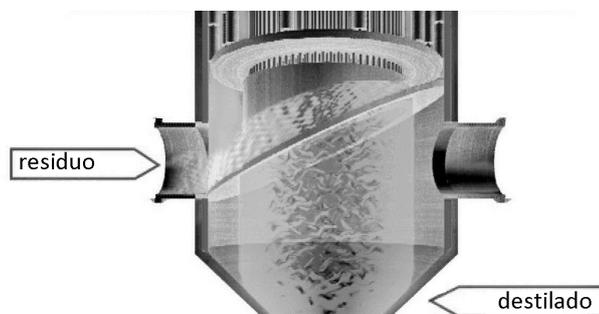


Figura 2.11: Separación de corrientes.

Ensayos de destilación molecular

La Figura 2.12 muestra los valores de la presión de vapor de diferentes ésteres etílicos de ácidos grasos calculados a partir del método de Ceriani y Meirelles (2004). Cabe señalar que, a mayor presión de vapor de un compuesto, mayor será la facilidad con la que se evapore.

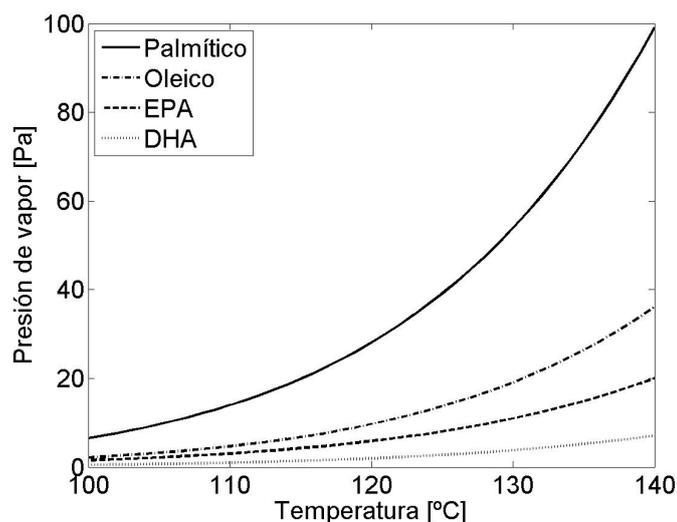


Figura 2.12: Comparación de la presión de vapor de los ésteres etílicos obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004).

A partir del máximo vacío con que se puede trabajar en el equipo de destilación molecular, fue posible deducir un rango de temperatura de operación para comenzar los

ensayos experimentales.

La separación es eficiente cuando la relación de volatilidades molecular relativas es alta. Las volatilidades relativas moleculares se expresan mediante (Douglas, 1988; Micov y otros, 1997):

$$\alpha_{ij} = \frac{pv_i}{pv_j} \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (2.1)$$

donde:

α_{ij} es la volatilidad relativa molecular de i respecto a j , siendo i el más volátil;

pv_i y pv_j es la presión de vapor de i y j respectivamente;

y M_i y M_j es el peso molecular de i y j respectivamente.

En la Figura 2.13 se muestran las volatilidades moleculares relativas entre los compuestos de volatilidades consecutivas calculados a partir del método de Ceriani y Meirelles (2004). En la gráfica se puede apreciar que la combinación de ésteres etílicos de Palmítico-Oleico y EPA-DHA muestran una volatilidad relativa molecular superior a la combinación de ésteres etílicos Oleico-EPA, lo que evidencia una mayor dificultad para separar los ésteres etílicos de ácido oleico sobre los ésteres etílicos de EPA respecto a las demás combinaciones.

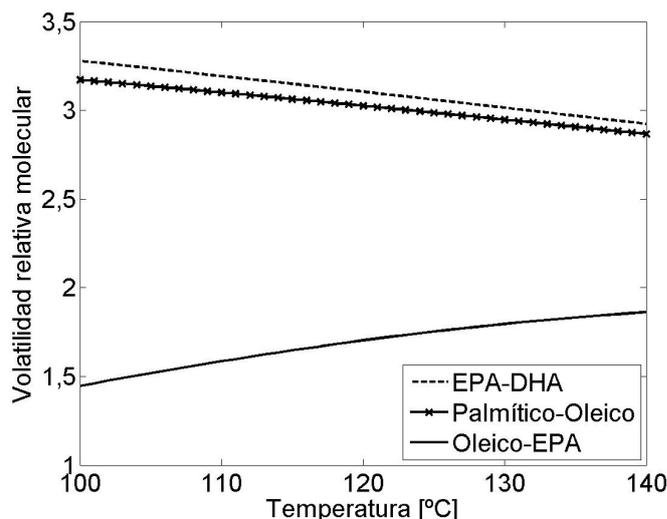


Figura 2.13: Volatilidad molecular relativa entre los ésteres etílicos de los ácidos grasos obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004).

En la Tabla II.1 se muestran los puntos de ebullición de los compuestos mayoritarios de la mezcla a procesar en la destilación molecular a 10 Pa; en la misma tabla aparecen los

compuestos pesados (CP) que representan aquellas moléculas de triglicéridos que quedaron sin reaccionar en la etapa de transesterificación. Se observa que los ésteres etílicos de los ácidos grasos omega-3 son compuestos con puntos de ebullición intermedios respecto de los restantes compuestos de la mezcla. Por esto, se utilizaron dos etapas de destilación, separando los ésteres etílicos de ácidos grasos más volátiles en la primera etapa y los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la segunda.

Tabla II.1: Temperaturas de ebullición de los ésteres etílicos a 10 Pa obtenidos a partir del trabajo de Ceriani y Meirelles (2004).

Compuesto	T_{ebul} [°C]
Éster etílico de ácido palmítico (EE-AP)	105,3
Éster etílico de ácido oleico (EE-AO)	120,3
Éster etílico de EPA (EE-EPA)	128,3
Éster etílico de DHA (EE-DHA)	145,4
Compuestos pesados (CP)	mayor a 300

La separación por destilación se logra cuando la temperatura de operación se encuentra entre las temperatura de ebullición de los compuestos claves. En la primer etapa se pretende separar el éster etílico de ácido oleico del éster etílico del EPA. Observando la Tabla II.1 se puede apreciar que las temperaturas a operar deben ser inferiores a 128,3 °C. Por otro lado, en la segunda etapa se pretende separar el éster etílico de DHA de los compuestos pesado. Observando la Tabla II.1 se puede apreciar que las temperaturas a operar deben ser superior a 145,5 °C. Con este criterio se decidió realizar las experiencias a 85, 100 y 125 °C para la primera etapa del proceso y, a 100, 115, 140 y 150 °C para la segunda etapa (Treybal, 1989).

La fracción alimentada al destilador molecular fue la obtenida de la transesterificación. En el destilador molecular se trabajó a 10 Pa de presión, con 200 rpm de velocidad del rotor y un caudal de alimentación de 2,75 mL min⁻¹. La temperatura de alimentación fue de 60 °C a presión atmosférica de modo de precalentar la mezcla de ingreso. Se analizaron temperaturas de evaporación comprendidas entre 85 y 125 °C para la primera etapa del proceso y entre 110 y 150 °C para la segunda etapa. Se determinó en todos los casos la composición química de las fracciones obtenidas mediante cromatografía gaseosa. Todas las experiencias se realizaron por duplicado.

2.2.2.3. Puesta en marcha del destilador molecular

Muchas características del funcionamiento de este prototipo no fueron especificadas por el fabricante que lo construyó sino que debieron ser obtenidas experimentalmente luego de su ensamblaje en la UNRC. Por tal motivo se realizaron una serie de ensayos de prueba para completar la información sobre el correcto funcionamiento para la destilación molecular en general y en particular para procesar los ésteres etílicos.

El destilador molecular utilizado fue diseñado para operar de una manera continua y en estado estacionario donde las variables no cambian con el tiempo. Este mecanismo es el más adecuado cuando se proyecta una instalación a escala piloto o industrial ya que hace posible trabajar con un gran volumen de materia prima. No obstante, este mecanismo presentó variabilidad en los primeros resultados experimentales ya que las variables de proceso cambiaron según la metodología utilizada, por lo tanto, fue de gran importancia establecer el comportamiento del equipamiento y su sensibilidad a cambios en el procedimiento.

El funcionamiento del equipo se dividió en tres etapas: puesta en marcha, operación en estado estacionario y parada. A continuación se describen las implicancias de cada etapa aplicada en las experiencias realizadas:

- Puesta en marcha: para cada experiencia se requirió una puesta en marcha del destilador molecular; en esta etapa se inició el funcionamiento de todas las partes mostradas en la Sección 2.2.2.2 (Destilación molecular) y se debió esperar a que todas las variables alcancen el valor especificado para llevar a cabo las experiencias. Estas variables fueron: temperatura del evaporador, temperatura del alimentador, velocidad de agitación y presión de trabajo. Una vez que las variables alcanzaron el valor especificado se inició la operación en estado estacionario.
- Estado estacionario: en esta etapa se abrió la válvula para que ingrese la alimentación y se vigiló atentamente que ninguna de las variables cambie de valor; es en esta etapa donde se obtienen los productos a ser analizados.
- Parada: Una vez finalizada la etapa en estado estacionario se procedió a realizar la etapa de parada donde se apagan todas las funciones del equipo.

2.2.3. Determinaciones analíticas

La materia prima utilizada (aceite FLO) y los ésteres etílicos fraccionados obtenidos de la etapa I y de la etapa II de la destilación molecular fueron analizados mediante cromatografía gaseosa (CG) para determinar su composición de ácidos grasos y obtener el contenido de ácidos grasos omega-3 poliinsaturados (EPA y DHA). Se utilizaron las determinaciones analíticas normalizadas según las AOCS (*American Oil Chemists Society*) (AOCS, 1994).

Para elaborar el perfil de ácidos grasos en la muestra de aceite FLO, previamente se realizó la transesterificación utilizando una solución metanólica de KOH 4 M. Posteriormente se separaron las fases alcohólicas y lipídicas, y sobre la fase lipídica se realizó el análisis mediante CG.

En el caso de las muestras de ésteres etílicos de ácidos grasos fraccionados por destilación molecular se realizó el análisis mediante CG sin tratamiento previo.

Los ésteres (etílicos o metílicos según el origen de la muestra) de los ácidos grasos fueron analizados en un cromatógrafo gas-líquido Agilent modelo 7820A (Santa Clara, USA) equipado con un detector de ionización de llama (FID) usando una columna capilar (HP-INNO-Wax, 30 m \times 0,32 mm \times 0,5 μ m). La temperatura del inyector fue de 220 °C. El programa de temperatura fue 150 °C por un minuto, aumentando la temperatura a 15 °C min⁻¹ hasta los 225 °C, y luego con aumento de 5 °C min⁻¹ y una temperatura final de 260 °C por 15 min. La temperatura de trabajo del detector fue de 275 °C. El gas carrier fue nitrógeno y se operó con un flujo de columna de 1 mL min⁻¹. Los ésteres (etílicos y metílicos) de los ácidos grasos fueron identificados por comparación de sus tiempos de retención con muestras patrón (Sigma Chemical Co, St Louis, MO, USA).

Las masas de lo alimentado inicialmente y de lo obtenido en las etapas de destilación molecular (destilados y residuos) se obtuvieron a partir de sus pesos en balanza.

2.2.4. Análisis de los resultados

Los ensayos fueron realizados por duplicado. Se calcularon medias y desvíos estándar. Los resultados experimentales permitieron calcular la eficiencia de separación, definida como:

$$S = \log_{10} \left(\frac{R_{D^2}}{R_{F^1}} \right) \quad (2.2)$$

$$R_{D^2} = \frac{w_{\omega 3}^{D^2}}{w_{Liv}^{D^2}} \quad (2.3)$$

$$R_{F^1} = \frac{w_{\omega 3}^{F^1}}{w_{Liv}^{F^1}} \quad (2.4)$$

donde:

S es la eficiencia de separación;

R_{D^2} es una relación de fracción másica en el destilado de la Etapa II;

R_{F^1} es una relación de fracción másica en la alimentación;

$w_{\omega 3}^{D^2}$ es la fracción másica de omega-3 (determinada por CG) en el destilado de la Etapa II;

$w_{Liv}^{D^2}$ es la fracción másica de los compuestos más livianos que los omega-3 (determinada por CG) en el destilado de la Etapa II;

$w_{\omega 3}^{F^1}$ es la fracción másica de omega-3 (determinada por CG) en la alimentación;

$w_{Liv}^{F^1}$ es la fracción másica de los compuestos más livianos que los omega-3 (determinada por CG) en la alimentación.

También se calculó el rendimiento del proceso definido como:

$$\eta = \frac{w_{\omega 3}^{D^2}}{w_{\omega 3}^{F^1}} \frac{D^2}{F^1} \quad (2.5)$$

El rendimiento se acota entre 0-100 %, donde el 100 % representa una separación ideal.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Perfil de ácidos grasos de la materia prima

Por cromatografía gaseosa se han detectado 18 diferentes compuestos en el aceite FLO. El cromatograma presentado en la Figura 2.14 muestra la ubicación de once ácidos grasos mayoritarios, los cuales conformaron aproximadamente el 86 % del total de la mezcla. En la Tabla II.2 se muestran las fracciones másicas de los compuestos principales. El aceite FLO contuvo elevado contenido de ácidos palmítico (17,2 %) y oleico (15,8 %), y un total

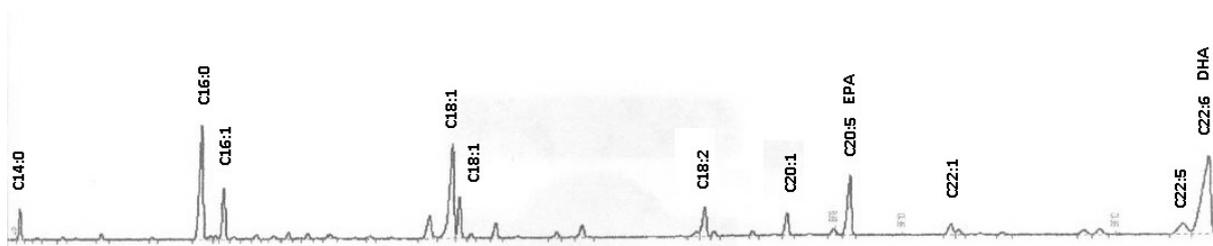


Figura 2.14: Cromatograma de la mezcla de la alimentación (FLO) a la destilación molecular.

de 27,6 % de los ácidos grasos poliinsaturados omega-3 EPA y DHA. Estos últimos fueron los que se buscaron purificar mediante el proceso de destilación molecular.

Tabla II.2: Promedio \pm desviación estándar ($n=4$) de la fracción másica porcentual de los principales ácidos grasos en el aceite de pescado (FLO).

Compuesto (esterificado)	C:D ¹	[% kg kg ⁻¹]
Ácido Mirístico	C14:0	3,0 \pm 0,1
Ácido Palmítico	C16:0	17,2 \pm 0,4
Ácido Palmitoleico	C16:1	6,6 \pm 0,1
Ácido Oleico	C18:1	15,8 \pm 1,0
Ácido Vacénico	C18:1	5,3 \pm 0,3
Ácido Linoleico	C18:2	1,7 \pm 0,8
Ácido Eicosenóico	C20:1	3,9 \pm 0,8
EPA	C20:5	7,7 \pm 0,8
Ácido Erúcico	C22:1	1,8 \pm 0,1
DPA	C22:5	3,0 \pm 0,2
DHA	C22:6	19,9 \pm 0,9

¹C:D = número de carbonos del ácido graso: número de dobles enlaces en la cadena carbonada

2.3.2. Puesta en marcha del destilador molecular prototipo

Después de varias pruebas con el destilador molecular se pudo observar que el mayor tiempo requerido fue el de la etapa de puesta en marcha; también se pudo apreciar que el correcto funcionamiento de esta etapa fue fundamental para evitar variabilidad en las diferentes experiencias. A continuación se muestran diferentes puntos críticos los cuales deben ser cuidados al momento de realizar cada experiencia:

1. El principal agente que perjudicó la correcta puesta en marcha del equipo fue la presencia de compuestos livianos como agua, etanol, glicerol, etc. A las presiones de trabajo del destilador molecular estos compuestos se comportan como gases incondensables, y esto causa una caída en el vacío perjudicando el funcionamiento adecuado del destilador. Para solucionar este problema se sometió a la alimentación del destilador molecular a una preevaporación en un rotavapor marca Figmay (Córdoba-Argentina) trabajando a una temperatura de 60 °C y una presión de 9500 Pa durante 15 min. Con esta etapa adicional se lograron eliminar los compuestos livianos presentes en la materia prima y así la presión de trabajo no varió a lo largo de las experiencias.
2. Requisitos de mantenimiento de la bomba difusora. La bomba difusora es la responsable directa de alcanzar los altos niveles de vacío, y fue bastante lenta la puesta en marcha por lo que se decidió trabajar a la máxima potencia posible para poder lograr el vacío especificado. Por otra parte, se pudo apreciar una disminución en la eficiencia de trabajo con el tiempo de uso, llegando en algunos casos a no lograr alcanzar el valor especificado de la presión final. Este fenómeno se debió a una pérdida notoria en la calidad del aceite siliconado ubicado en el interior de la bomba (ver Figura 2.15). Por tal motivo, se incluyó un mantenimiento preventivo que consistió en realizar un cambio completo del aceite siliconado cada aproximadamente cuatro horas de uso.
3. Cambio de aceite de la bomba mecánica. Como se mencionó anteriormente, la presencia de compuestos livianos fue un problema muy importante al momento de alcanzar las condiciones operativas necesarias. Por tal motivo el equipamiento cuenta con una trampa de vapor ubicada antes de la aspiración de las bombas. A dicha trampa se le agregó nitrógeno líquido como refrigerante y así se lograron contener estos compuestos no deseados en las bombas de vacío. A pesar de esta medida de precaución, algunos compuestos livianos lograron atravesar el sistema de refrigeración y terminaron alojándose en la bomba mecánica. Estos compuestos livianos se alojaron específicamente en el reservorio de aceite lubricante de la bomba provocando un cambio importante en la eficiencia de la bomba mecánica. Al cabo de un tiempo (aproximadamente unas siete puestas en marcha) la bomba mecánica no lo-

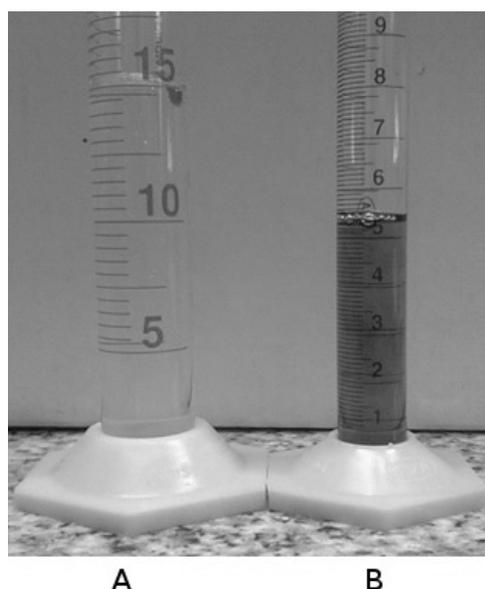


Figura 2.15: A) aceite siliconado nuevo. B) aceite siliconado usado.

gró alcanzar los niveles de vacío exigidos en la puesta en marcha. Por este motivo, se incluyó un mantenimiento preventivo que consiste en un cambio completo de aceite cada vez que se evidencia esta situación.

4. Limpieza del evaporador. Luego de la parada del proceso se debió realizar una limpieza rigurosa del equipo, principalmente en el interior del cuerpo del destilador ya que es ahí donde el equipo evapora y condensa el aceite. El problema de este proceso residió en el hecho de que el equipamiento no es desarmable para realizar una limpieza mecánica, por lo que se debió utilizar una limpieza química. El mecanismo de limpieza adoptado consistió en introducir acetona por la zona de la alimentación pero sin vacío y con el equipo en frío; la acetona incorporada fue recolectada en las salidas y el proceso se repitió hasta que la acetona no mostró turbidez o cambios de color. Es de suma importancia que el equipo esté frío, ya que si está caliente se evapora la acetona y puede alojarse en la zona de aspiración de la bomba mecánica y la bomba difusora lo que traería el problema de contaminar los aceites de alto vacío con posterior pérdida de sus propiedades. También es muy importante analizar el estado de todas las juntas de goma de las uniones antes de realizar las experiencias y si es necesario reemplazarlas, ya que la acetona puede degradarlas haciendo que se filtre aire y así romper el sistema de vacío cuando esté funcionando.

2.3.3. Experiencias de destilación molecular

En la Tabla II.3 se muestran los resultados experimentales de las Etapa I y II de destilación molecular, donde D^k/F es el flujo de destilado de la etapa k respecto a la alimentación del proceso. Los mayores valores de eficiencia de separación (S) se observaron para las temperaturas $T^1 = 125$ °C y $T^2 = 140$ °C y 150 °C. Los valores negativos de la eficiencia de separación (S) evidencian una condición operativa desventajosa, donde el producto final estuvo más diluido en ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 que en la alimentación.

Tabla II.3: Resultados experimentales de las dos etapas de destilación molecular del aceite FLO transesterificado.

T^1 [°C]	T^2 [°C]	D^1/F [%]	$w_{\omega 3}^{D^1}$ [%]	D^2/F [%]	$w_{\omega 3}^{D^2}$ [%]	R_{D^2}	S
85	100	14,7	9,1	40,9	16,7	0,201	-0,279
85	115	14,7	9,1	79,9	28,6	0,401	0,022
85	140	8,9	9,4	84,0	28,8	0,405	0,026
100	100	15,2	10,4	24,8	20,0	0,250	-0,184
100	115	15,2	10,4	50,4	26,6	0,363	-0,021
100	140	17,7	12,0	54,7	40,5	0,682	0,252
100	150	15,2	14,6	56,6	38,4	0,622	0,213
125	140	48,8	23,5	10,3	46,9	0,884	0,365
125	150	48,8	22,7	11,2	46,2	0,858	0,352

T^1 : temperatura de trabajo de la Etapa I

T^2 : temperatura de trabajo de la Etapa II

D^1/F : flujo de destilado de la Etapa I respecto a la alimentación del proceso

$w_{\omega 3}^{D^1}$: fracción másica de omega-3 (determinada por CG) en el destilado de la Etapa I

D^2/F : flujo de destilado de la Etapa II respecto a la alimentación del proceso

$w_{\omega 3}^{D^2}$: fracción másica de omega-3 (determinada por CG) en el destilado de la Etapa II

R_{D^2} : relación de fracción másica en el destilado de la Etapa II

S : eficiencia de separación

En la Tabla II.4 se comparan la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la corriente de destilado de la segunda etapa.

El aumento de la temperatura de operación de la Etapa I produjo un incremento de la

fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, pero provocó una disminución en el rendimiento, lo que llevó a una pérdida de los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3. Por otro lado se observa que el aumento de la temperatura de operación de la Etapa II provocó un incremento de la fracción másica de los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 y un aumento del rendimiento del proceso. Sin embargo existe un límite práctico, ya que trabajar por encima de 140 – 150 °C provoca cambios térmicos no deseados en las moléculas de omega-3 (Liang y Hwang, 2000).

Tabla II.4: Comparación entre fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la segunda etapa y el rendimiento del proceso de destilación molecular.

T^1 [°C]	T^2 [°C]	$w_{\omega_3}^{D^2}$ [%]	η [%]
85	100	16,7	24,7
85	115	28,6	82,9
85	140	28,8	87,7
100	100	20,0	18,0
100	115	26,6	48,6
100	140	40,5	80,3
100	150	38,4	78,6
125	140	46,9	17,5
125	150	46,2	18,7

T^1 : temperatura de trabajo de la Etapa I

T^2 : temperatura de trabajo de la Etapa II

$w_{\omega_3}^{D^2}$: fracción másica de omega-3 (determinada por CG) en el destilado de la Etapa II

η : rendimiento del proceso

De la Tabla II.3 se pudo observar que trabajar a bajas temperaturas en ambas etapas implicó una eficiencia de separación negativa. Utilizar una temperatura menor a la de ebullición implicó una pérdida de omega-3 como residuo en la segunda etapa. Como ya fue mencionado en la Sección 2.2.2.2, la separación no pudo lograrse ya que no se alcanzó la temperatura suficiente para lograr la evaporación de los ésteres etílicos. También puede observarse que cuando se trabajó a mayores temperaturas en la primera etapa se logró una eficiencia de separación positiva (Tabla II.3), pero el rendimiento cayó notoriamente (Tabla II.4). Por este motivo no sería recomendable trabajar a temperaturas superiores a los 125 °C. En las Tablas II.3 y II.4 también se puede observar que trabajando a altas temperaturas en la etapa II se lograron valores de eficiencia y rendimiento prácticamente constantes, por lo cual no sería necesario trabajar más allá de los 140 – 150 °C, evitando también las transformaciones química que los omega-3 pueden sufrir a altas temperaturas (Liang y Hwang, 2000).

Por otra lado, se pudo deducir que lo más conveniente fue trabajar a las presiones más bajas posible, debido a dos motivos: en primer lugar cuando más alta es la presión más alta es la temperatura de trabajo necesaria, esto significa trabajar a temperaturas superiores a los 140 – 150 °C lo que conlleva a exponer los omega-3 a condiciones deteriorantes (Liang y Hwang, 2000). En segundo lugar, a medida que aumenta la presión disminuye la diferencia de presión de vapor y la volatilidad relativa, lo que conlleva una disminución en la eficiencia de evaporación. La principal desventaja de trabajar a muy altos vacíos es el costo para alcanzar dichas condiciones.

2.4. Conclusión

El proceso de destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos del aceite de pescado se realizó en dos etapas debido a la volatilidad intermedia de los omega-3, entre los éteres etílicos de ácidos grasos livianos y los compuestos pesados. En las experiencias se encontró que trabajando en ambas etapas a bajas temperaturas se obtuvo una eficiencia de separación negativa, lo que representó una condición desfavorable. Por otro lado, trabajando a altas temperaturas la eficiencia de separación fue favorable, pero el rendimiento de destilado de la segunda etapa fue bajo respecto a las demás condiciones, por lo que se presupone la presencia de un máximo en el rendimiento del proceso. Además, no se recomienda superar las temperaturas de 140 – 150 °C durante el proceso debido a

posibles reacciones de deterioro de estos ácidos grasos.

Capítulo 3

Modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular

– Only a mind free of impediments is capable of grasping the chaotic beauty of the world. This is our greatest asset.

The Secret Crusade (III,39)

Oliver Bowden

3.1. Introducción

El objetivo en el presente capítulo fue desarrollar y validar el modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular de los ésteres etílicos de aceite marino y realizar la optimización del proceso utilizando el modelo obtenido.

Las ecuaciones de transporte que describen el proceso de evaporación molecular en la película son obtenidas usando los correspondientes balances de masa global y para cada componente. Las ecuaciones constitutivas completan el modelado fenomenológico; en este caso se utiliza la ecuación de Langmuir-Knudsen (ecuación 3.2 presentada en el posterior desarrollo) para predecir la velocidad de evaporación de cada componente en la superficie pelicular. Esta ecuación ha sido deducida a partir de la teoría cinética de los gases (Weissberger, 1951; Mills, 1998).

Micov y otros (1997) propusieron el modelo de película turbulenta que representa el comportamiento de una película descendente homogéneamente mezclada donde la composición de la película es constante en la dirección radial y la temperatura es constante en todas las direcciones e igual a la temperatura de la superficie de calefacción. Dicho modelo utiliza las siguientes suposiciones:

1. Condición de estado estacionario en todo el proceso;

2. Temperatura de condensación baja para evitar la reevaporación desde la superficie de condensación;
3. Sistema de coordenadas rectangulares para describir el comportamiento de las variables de la película, ya que el espesor de película es muy pequeño en comparación con el radio de la superficie de evaporación cilíndrica;
4. Gradientes de temperatura y composición radiales despreciables a lo largo del equipo;
5. Influencia de la temperatura de alimentación despreciable.

Con estas consideraciones se puede elaborar un modelo de película descendente, con coordenadas definidas como se muestra en la Figura 3.1, donde además se evidencia el movimiento de un perfil de velocidades que va desde la pared calefactora del equipo hasta la superficie de evaporación.

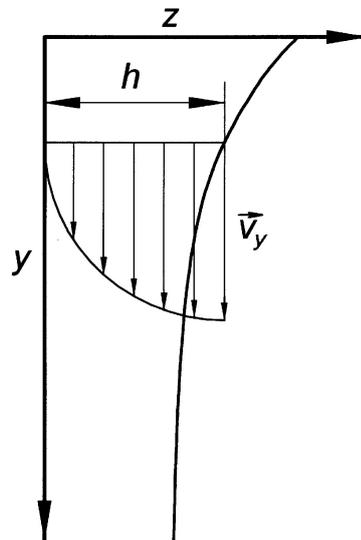


Figura 3.1: Esquema de una película descendente, con perfil de velocidades.

Según el trabajo de Micov y otros (1997), la densidad de flujo molar, N_j , para los componentes es expresada como una función de la velocidad de evaporación, k_j , según:

$$N_j = x_j^S \cdot k_j \quad (3.1)$$

donde:

N_j es la densidad de flujo molar del componente j ;

x_j^S es la fracción molar del componente j en la superficie de evaporación;

k_j es la velocidad de evaporación del componente j .

Como la destilación molecular ocurre a muy alto vacío y la distancia que las moléculas deben recorrer entre la evaporación y la condensación es más pequeña que su camino libre medio, para obtener la velocidad de evaporación por unidad de área de superficie de evaporación (k_j) se puede utilizar la expresión de Langmuir-Knudsen (Weissberger, 1951; Mills, 1998):

$$k_j = \frac{Pv_j}{\sqrt{2\pi RM_j T^S}} \quad (3.2)$$

donde:

T^S es la temperatura absoluta de la superficie de evaporación;

Pv_j es la presión de vapor del componente j en función de la temperatura absoluta de la superficie de evaporación (T^S);

M_j es el peso molecular del componente j ;

R es la constante universal de los gases.

Como resultado de la aplicación de balances de masa diferenciales para cada componente, se obtienen las respectivas ecuaciones de variación de flujo molar con la posición vertical y :

$$\frac{dI_j}{dy} = -2\pi R_c k_j x_j^S \quad (3.3)$$

donde:

I_j es el flujo molar del componente j ;

R_c es el radio de la superficie cilíndrica por la que desciende la película.

La suma de los aportes de flujo molar de los distintos componentes permite el cálculo del flujo total descendente:

$$I = \sum_{j=1}^n I_j \quad (3.4)$$

donde:

n es el número total de compuestos de la mezcla;

I es el flujo molar total.

La condición de borde relacionada con el sistema de ecuaciones diferenciales originado es formulada como se presenta a continuación:

$$y = 0 \quad I_j = I_j^0 \quad j = 1 \dots n \quad (3.5)$$

donde I_j^0 es el flujo molar en la alimentación del compuesto j .

Dado que $x_j = I_j/I$ este modelo demanda la resolución simultánea de tantas ecuaciones diferenciales ordinarias como el número de compuestos que están presentes en la mezcla.

3.2. Materiales y metodología

3.2.1. Modelado matemático de la destilación molecular para una mezcla multicomponentes

Para poder describir el comportamiento de una destilación molecular multicomponentes se desarrolló un modelo matemático partiendo del estudio de la destilación binaria antes presentada. A continuación se muestran las expresiones obtenidas y su respectiva deducción:

A partir de un balance de masa para dos compuestos: i y j respectivamente, se tiene el siguiente sistema (Lutisan y otros, 2002):

$$\frac{dI_i}{dy} = -2\pi R_c k_i \frac{I_i}{\sum_{k=1}^n I_k} \quad y = 0 \quad I_i = I_i^0 \quad (3.6)$$

$$\frac{dI_j}{dy} = -2\pi R_c k_j \frac{I_j}{\sum_{k=1}^n I_k} \quad y = 0 \quad I_j = I_j^0 \quad (3.7)$$

Dividiendo las ecuaciones miembro a miembro se obtuvo la expresión:

$$\frac{dI_j}{dI_i} = \frac{k_j I_j}{k_i I_i} \quad I_j = I_j^0 \quad I_i = I_i^0 \quad (3.8)$$

Se define α_{ji} como la Volatilidad Relativa Molecular del compuesto j respecto al compuesto i (Lutisan y otros, 2002) de la siguiente manera:

$$\alpha_{ji} = \frac{k_j}{k_i} \quad (3.9)$$

Utilizando la ecuación (3.2) se calculó la siguiente relación:

$$\alpha_{ji} = \frac{\frac{Pv_j}{\sqrt{2\pi RM_j T^S}}}{\frac{Pv_i}{\sqrt{2\pi RM_i T^S}}} = \frac{Pv_j}{Pv_i} \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \quad (3.10)$$

donde las presiones de vapor Pv_j y Pv_i dependen de la temperatura absoluta de la superficie de evaporación (T^S).

En la ecuación (3.10) se aprecia que α_{ji} varía con la temperatura absoluta de la superficie de evaporación y depende del peso molecular y la presión de vapor de los compuestos. Reemplazando la ecuación (3.9) en la (3.8) se obtuvo:

$$\frac{dI_j}{dI_i} = \alpha_{ji} \frac{I_j}{I_i} \quad I_j = I_j^0 \quad I_i = I_i^0 \quad (3.11)$$

Resolviendo la ecuación diferencial (3.11) se obtuvo:

$$\frac{I_j}{I_j^0} = \left(\frac{I_i}{I_i^0} \right)^{1/\alpha_{ji}} \quad (3.12)$$

Finalmente, la expresión (3.4) pudo ser escrita como:

$$I = \sum_{j=1}^n I_j^0 \left(\frac{I_i}{I_i^0} \right)^{1/\alpha_{ji}} \quad (3.13)$$

3.2.2. Deducción del modelo turbulento multicomponentes

Para poder utilizar las expresiones 3.12 y 3.13 se debe conocer el comportamiento del compuesto i ante la influencia de las condiciones operativas de la destilación molecular y las características del sistema, para lograr esto se desarrollaron las siguientes expresiones y sus correspondientes demostraciones:

Se analizó en primera instancia el desempeño del modelo turbulento de destilación molecular aplicado a la evaporación molecular de un compuesto puro (Lutisan y otros, 2002).

El balance de masa para un compuesto puro es:

$$\frac{dI}{dy} = -2\pi R_c k \quad y = 0 \quad I = I^0 \quad (3.14)$$

Se procedió a definir el número adimensional θ como la posición relativa en la película descendente y se expresó como $\theta = \frac{y}{L}$, e \hat{I} como el flujo relativo del compuesto en la película

descendente (respecto del flujo de alimentación) y se expresó como $\hat{I} = \frac{I}{I^0}$. Reemplazando estas variables en la ecuación (3.14) se llegó a:

$$\frac{d\hat{I}}{d\theta} = -\frac{2\pi R_c L k}{I^0} \quad \theta = 0 \quad \hat{I} = 1 \quad (3.15)$$

donde:

\hat{I} es el flujo molar adimensional del compuesto relativo al flujo molar alimentado;

I^0 es el flujo molar del compuesto puro en la alimentación;

L es la longitud de la película descendente;

θ es la posición adimensional de la película descendente.

El área de calefacción se pudo calcular como $A^S = 2\pi R_c L$, por lo tanto;

$$\frac{d\hat{I}}{d\theta} = -\frac{A^S k}{I^0} \quad \theta = 0 \quad \hat{I} = 1 \quad (3.16)$$

Se define \hat{K} como el Coeficiente de Evaporación Molecular del compuesto puro y se lo expresó como $\hat{K} = \frac{A^S k}{I^0}$, donde la velocidad de evaporación (k) depende de la temperatura absoluta de la película descendente (T^S). Este coeficiente relaciona el flujo del compuesto evaporado respecto al alimentado, para una dada geometría y temperatura específica de trabajo. Con esto, la expresión (3.16) quedó:

$$\frac{d\hat{I}}{d\theta} = -\hat{K} \quad \theta = 0 \quad \hat{I} = 1 \quad (3.17)$$

Como se puede apreciar, \hat{K} depende de temperatura absoluta de la película descendente (T^S); como el modelo turbulento supone que el proceso se comporta de una manera isotérmica \hat{K} es constante respecto a la posición relativa de la película descendente y no es necesario acoplar al sistema un balance de energía.

Resolviendo la ecuación (3.17) se obtuvo el flujo relativo del compuesto puro a lo largo de la película descendente:

$$\hat{I} = 1 - \hat{K}\theta \quad (3.18)$$

En las ecuaciones (3.17) y (3.18) se observó que para una dada temperatura de operación y en presencia de un compuesto puro, el flujo tuvo un comportamiento lineal respecto a la posición de la película descendente.

Para una mezcla de componentes múltiples, se retomó la ecuación (3.3) para un compuesto i .

$$\frac{dI_i}{dy} = -2\pi R_c k_i x_i^S = -2\pi R_c k_i \frac{I_i}{\sum_{j=1}^n I_j} \quad (3.19)$$

Utilizando la ecuación (3.12), se obtuvo:

$$\frac{dI_i}{dy} = -2\pi R_c k_i \frac{I_i}{\sum_{j=1}^n I_j^0 \left(\frac{I_i}{I_i^0}\right)^{1/\alpha_{ji}}} \quad (3.20)$$

Utilizando las variables adimensionales ya definidas se llegó a:

$$\frac{d\hat{I}_i}{d\theta} = -2\pi R_c L k_i \frac{\hat{I}_i}{\sum_{j=1}^n I_j^0 \left(\hat{I}_i\right)^{1/\alpha_{ji}}} \quad (3.21)$$

Utilizando la variable A^S ya definida y siendo A^S y k_i constantes con j , pueden ingresar dentro de la sumatoria del denominador de la ecuación (3.21), dando:

$$\frac{d\hat{I}_i}{d\theta} = - \frac{\hat{I}_i}{\sum_{j=1}^n \frac{I_j^0}{A^S k_i} \left(\hat{I}_i\right)^{1/\alpha_{ji}}} \quad (3.22)$$

Dado que $\hat{K}_j = \frac{A^S k_j}{I_j^0}$ y $\alpha_{ji} = \frac{k_j}{k_i}$, el cociente entre el Coeficiente de Vaporización Molecular propia del compuesto j y la Volatilidad Relativa Molecular entre i y j , resultó igual a:

$$\frac{\hat{K}_j}{\alpha_{ji}} = \frac{A^S k_j}{I_j^0} \frac{k_i}{k_j} \quad (3.23)$$

Reemplazando la ecuación (3.23) en la ecuación (3.22):

$$\frac{d\hat{I}_i}{d\theta} = - \frac{\hat{I}_i}{\sum_{j=1}^n \frac{\alpha_{ji}}{\hat{K}_j} \left(\hat{I}_i\right)^{1/\alpha_{ji}}} \quad \theta = 0 \quad \hat{I}_i = 1 \quad (3.24)$$

Para resolver analíticamente la ecuación (3.24) se empleó el método mostrado en Perko (2001), y se obtuvo la siguiente expresión:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\left(1 - \hat{I}_i^{1/\alpha_{ji}}\right)}{\hat{K}_j} = \theta \quad (3.25)$$

Aplicando la expresión (3.12), se obtuvo el comportamiento para los restantes compuestos j de la mezcla:

$$\hat{I}_j = \hat{I}_i^{1/\alpha_{ji}} \quad j = 1 \dots n \quad (3.26)$$

En el modelo se destaca la influencia de la temperatura de la superficie de evaporación (T^S) como variable operativa. Se pudo comprobar que para un dado valor de θ , un incremento en la temperatura de operación acarrea una disminución en el flujo molar en la película descendente del compuesto en cuestión, es decir representa un aumento en el flujo de evaporación.

Otra variable de gran interés es la composición de los compuestos i en la película descendente, ya que esta variable es importante al momento de analizar el nivel de pureza que alcanza un proceso. Su valor depende directamente de los flujos de la película descendente.

El presente modelo, por ser adimensional, es independiente de los flujos involucrados y de la dimensión del equipamiento a emplear, haciendo que sólo dependa de las variables intensivas. Esto hace posible utilizar el modelo para analizar el proceso de una manera independiente de la escala estudiada, y a su vez, utilizar dicho análisis para llevar a cabo un cambio de escala.

El modelo dio como resultado analítico una función implícita entre la relación de flujo del compuesto i y la posición relativa en la película descendente θ , por lo tanto requiere una resolución numérica. Existen métodos híbridos de resolución de ecuaciones no lineales en los cuales se combinan las características favorables de varios métodos individuales. En muchos casos, por problemas de convergencia de estos métodos, es preferible la resolución numérica de la ecuación diferencial ordinaria (3.24) utilizando los robustos métodos de Runge-Kutta (Heath, 2002). En particular en la aplicación que se estudió se observó esta característica.

3.2.3. Cálculos de parámetros complementarios

El modelo turbulento pudo ser complementado con el cálculo de parámetros característicos de esta operación. El tiempo de residencia medio del fluido dentro del equipo, el espesor de la película, el calor necesario para lograr el caudal de evaporación requerido y la presión de vapor media de la mezcla que determina el orden de magnitud de la presión de trabajo, son variables de interés al momento de analizar y optimizar esta operación.

El **tiempo de residencia medio** se obtuvo aplicando la ecuación de continuidad (Bird y otros, 1992; Deen, 1998):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho v = 0 \quad (3.27)$$

donde:

ρ es la densidad másica del fluido;

v es la velocidad con la que se desplaza el fluido.

Como la película se encuentra en fase líquida, se supuso que la densidad ρ es constante; por consiguiente:

$$\nabla v = 0 \Rightarrow v = \text{constante} \quad (3.28)$$

La velocidad se define como el cambio de la posición del frente de la película respecto al tiempo:

$$v = \frac{\partial y}{\partial t} \quad t = 0 \quad y = 0 \quad (3.29)$$

Integrando la ecuación (3.29) y suponiendo que la película se mueve con una velocidad media \bar{v} se obtuvo:

$$\bar{v} = \frac{y}{t} \quad (3.30)$$

Se define el tiempo de residencia medio (t_r) como:

$$t_r = \frac{V_f}{Fv_f} = \frac{2\pi R_c h L}{\bar{v} 2\pi R_c h} = \frac{L}{\bar{v}} \quad (3.31)$$

donde:

V_f es el volumen de la película descendente;

Fv_f es el flujo volumétrico de la película descendente.

La **velocidad media** de una película descendente se pudo obtener a partir de la respectiva ecuación de cantidad de movimiento (Bird y otros, 1992; Deen, 1998). El resultado fue el siguiente:

$$\bar{v} = \frac{\rho g h^2}{3\mu} \quad (3.32)$$

donde:

\bar{v} es la velocidad media con la que se desplaza el fluido;

ρ es la densidad másica del fluido;

g es la aceleración de la gravedad;

h es el espesor de la película;

μ es la viscosidad del fluido.

Además, el flujo másico para cada posición y de la película descendente se pudo expresar como:

$$W_y = \rho \bar{v} 2\pi R_c h M_M \quad (3.33)$$

donde:

W_y es el flujo másico de la corriente de residuo;

M_M es el peso molecular de la mezcla;

I_i es el flujo molar de cada compuesto i es la película descendente.

R_c es el radio de la película.

Reemplazando (3.32) en (3.33), se obtuvo el espesor de la película descendente del interior del equipo calculado de la siguiente manera:

$$h = \sqrt[3]{\frac{3\nu M_M W}{2\pi g R_c \rho}} \quad (3.34)$$

donde ν es la viscosidad cinemática definida como $\nu = \mu/\rho$.

El **calor de evaporación** se calculó realizando un balance de energía (Modell y Reid, 1983; Reklaitis y Schneider, 1983);

$$\dot{Q} = \Delta H \quad (3.35)$$

donde:

\dot{Q} es el calor que recibe la película;

ΔH es el cambio de entalpía del sistema.

A pesar de que el modelo turbulento no contempla la temperatura de alimentación, el balance de energía macroscópico incluye el calor necesario para calentar la alimentación

hasta la temperatura de trabajo. Tomando como sistema la película descendente, se obtuvo que:

$$\dot{Q} = D\hat{H}_D + W\hat{H}_W - F\hat{H}_F \quad (3.36)$$

donde:

D , W y F son los flujos molares de destilado, residuo y alimentación respectivamente:

\hat{H}_D , \hat{H}_W y \hat{H}_F son las entalpías específicas de cada corriente.

Para un estado de referencia líquido a la temperatura de alimentación, se obtuvo que:

$$\hat{H}_D = C_p^D(T - T_f) + \Delta\bar{H}_v^M \quad (3.37)$$

$$\hat{H}_W = C_p^W(T - T_f) \quad (3.38)$$

$$\hat{H}_F = 0 \quad (3.39)$$

donde:

C_p^k es la capacidad calorífica de la mezcla de la corriente k ;

ΔH_v^M es el calor latente de la mezcla.

Con esto se obtuvo que:

$$\dot{Q} = D \cdot (C_p^D(T - T_f) + \Delta H_v^M) + R \cdot C_p^R(T - T_f) \quad (3.40)$$

Se pudo hacer una estimación de la **presión ideal de trabajo**. Partiendo del cálculo de flujo total:

$$N = \sum_{i=1}^n k_i x_i \quad (3.41)$$

donde N es la densidad de flujo de destilado.

Utilizando la ecuación de Langmuir-Knudsen:

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_{vi}}{\sqrt{2\pi RTM_i}} x_i = \frac{P_T}{\sqrt{2\pi RTM_M}} \quad (3.42)$$

donde:

P_{vi} es la presión de vapor del compuesto i ;

M_i y M_M es el peso molecular del compuesto i y de la mezcla respectivamente;

P_T es la presión de vapor que genera la mezcla, la que a su vez representa la presión de trabajo que se debe alcanzar.

Simplificando la ecuación (3.42):

$$P_T = \sum_{i=1}^n x_i P_{vi} \sqrt{\frac{M_M}{M_i}} \quad (3.43)$$

Para obtener una presión media con y se utilizó la siguiente expresión (Ruiz, 1995):

$$\bar{P}_y = \frac{\int_0^L P(y) dy}{\int_0^L dy} \quad (3.44)$$

3.2.4. Estimación de propiedades

Para obtener las propiedades reológicas y termodinámicas de los compuestos puros (ésteres etílicos de ácidos grasos), se emplearon correlaciones disponibles en bibliografía. Específicamente el modelo requiere para su resolución el conocimiento previo de las propiedades críticas, presiones de vapor, densidad de los componentes puros en fase líquida y densidad de la mezcla líquida. Para el cálculo de las densidades de los ésteres en función de la temperatura se empleó el procedimiento de Benson (Reid, 1987). Para el cálculo de la presión de vapor en función de la temperatura se empleó el método de Ceriani y Meirelles (2004). Se determinaron además las siguientes propiedades: calor de evaporación, conductividad térmica, capacidad calorífica y viscosidad; estas son útiles para el análisis energético y fenomenológico.

En el Anexo A se muestran valores numéricos de cada propiedad, dentro de los intervalos de temperatura en que se ha trabajado.

3.2.4.1. Propiedades críticas y normales

Para realizar el cálculo de propiedades críticas y normales de los compuestos puros deben definirse los grupos funcionales y la cantidad de ellos que constituyen cada molécula. Para el procedimiento de cálculo de las propiedades críticas se empleó el método de Fragmentación por Contribución de Grupos aplicado a compuestos orgánicos (Perry y otros, 2007). A continuación se presenta el cálculo de las siguientes propiedades:

- Temperatura de ebullición normal

Para el cálculo de la temperatura de ebullición normal se empleó el método Lydersen-Forman-Thodos (Reid, 1987). La siguiente ecuación proporcionó un método de cálculo para la temperatura de ebullición normal.

$$T_N = 198 + \sum \Delta_{T_N} \quad (3.45)$$

donde:

T_N es la temperatura absoluta de ebullición normal;

y Δ_{T_N} es el valor de contribución del grupo a la temperatura de ebullición.

- Temperatura crítica

La temperatura crítica se calculó con la siguiente ecuación:

$$T_c = \frac{T_N}{0,584 + 0,965 \sum \Delta_{T_c} - (\sum \Delta_{T_c})^2} \quad (3.46)$$

donde:

T_c es la temperatura crítica absoluta;

y Δ_{T_c} es el valor de contribución del grupo a la temperatura crítica.

- Presión crítica

La presión crítica se calculó con la siguiente ecuación:

$$P_c = \frac{10^{-5}}{(0,113 + 0,0032na - 10^{-5} \sum \Delta_{P_c}^2)} \quad (3.47)$$

donde:

P_c es la presión crítica;

Δ_{P_c} es el valor de contribución del grupo a la presión crítica;

y na es el número de átomos en la molécula.

- Volumen crítico

El volumen crítico se calculó con la ecuación:

$$V_c = 0,0175 + \sum \Delta_{V_c} \quad (3.48)$$

donde:

V_c es el volumen crítico;

y Δ_{V_c} es el valor de contribución del grupo al volumen crítico.

Para realizar los cálculos se utilizó el software ChemDraw 2002 de la empresa CambridgeSoft Corporation. El funcionamiento del software requiere componer la estructura de la molécula a partir de los elementos simples que la conforman. En la Figura 3.2 se muestra un *snapshot* del software a modo de representación de su empleo.

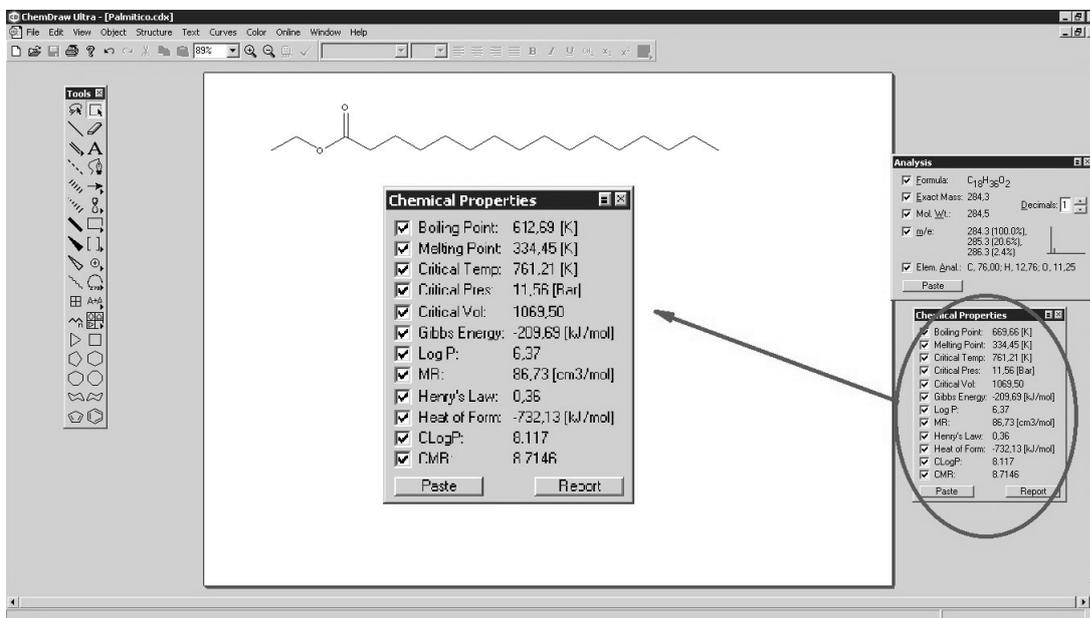


Figura 3.2: Snapshot del software ChemDraw.

A partir de estas correlaciones y del software se estimaron los valores mostrados en la Tabla III.1.

Para la estimación del peso molecular promedio se utilizó la siguiente ecuación:

$$M_M = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (3.49)$$

donde:

x_i es la fracción molar de los compuestos i ;

M_i es el peso molecular de cada compuesto i ;

M_M es el peso molecular de la mezcla de n compuestos.

Tabla III.1: Propiedades termodinámicas estimadas.

	T_c [°C]	P_c [Pa]	V_c [m ³ kmol ⁻¹]	T_N [°C]	M [kg kmol ⁻¹]
EE-AP	488,06	1156118,3	1,07	339,04	286,5
EE-AO	516,2	1053780,0	1,16	367,07	312,5
EE-EPA	562,84	1063912,5	1,19	407,51	332,5
EE-DHA	592,84	973733,3	1,29	434,11	358,5
CP	740,6	674824,5	1,71	636,85	927,6

3.2.4.2. Presión de vapor

Para el cálculo de la presión de vapor de los compuestos puros se utilizaron correlaciones que dependen de los grupos funcionales que conforman la estructura de la molécula (Ceriani y Meirelles, 2004). A continuación se muestra la expresión de la presión de vapor para un compuesto i :

$$\ln(Pv_i) = \sum_k N_k(A_{1k} + B_{1k}/T^{1,5} - C_{1k} \ln(T) - D_{1k}T) + [M_i \sum_k N_k(A_{2k} + B_{2k}/T^{1,5} - C_{2k} \ln(T) - D_{2k}T)] + Q \quad (3.50)$$

donde:

Pv_i es la presión de vapor del compuesto puro;

T es la temperatura absoluta de trabajo;

N_k es el número de elementos de un dado grupo funcional;

M_i es el peso molecular del compuesto;

A , B , C y D son constantes que se extraen de la Tabla III.2, según el grupo funcional que corresponda;

y Q se obtuvo de la aplicación de la siguiente correlación:

$$Q = \xi_1 q + \xi_2 \quad (3.51)$$

donde los parámetros q , ξ_1 y ξ_2 se calcularon según:

$$q = \alpha + \beta/T^{1,5} - \gamma \ln(T) - \delta T \quad (3.52)$$

$$\xi_1 = f_0 + N_c f_1 \quad (3.53)$$

$$\xi_2 = s_0 + N_c s_1 \quad (3.54)$$

donde:

las constantes α , β , γ , δ , f_0 , f_1 , s_0 y s_1 poseen los valores mostrados en la Tabla III.2, según el grupo funcional que corresponda;

N_c es el número de veces que aparece un dado grupo funcional.

Tabla III.2: Parámetros de ajustes del método para el cálculo de presión de vapor (Ceriani y Meirelles, 2004).

Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	D_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}	D_{2k}
CH3	-117,5	7232,3	-22,7939	0,0361	0,00338	-63,3963	-0,00106	0,000015
CH2	8,4816	-10987,8	1,4067	-0,00167	-0,00091	6,7157	0,000041	-0,00000126
COOH	8,0734	-20478,3	0,0359	-0,00207	0,00399	-63,9929	-0,00132	0,00001
CH=cis	2,4317	1410,3	0,7868	-0,004	0	0	0	0
CH=trans	1,843	526,5	0,6584	-0,00368	0	0	0	0
COO	7,116	49152,6	2,337	-0,00848	0,00279	10,0396	-0,00034	0,00000295
OH	28,4723	-16694	3,257	0	0,00485	0	0	0
CH2CHCH2	688,3	-349293	122,5	-0,1814	-0,00145	0	0	0
Compuesto	f_0	f_1	s_0	s_1				
Ester	0,2773	-0,00444	-0,4476	0,0751				
Acetilglicerol	0	0	0	0				
Ácido graso	0,001	0	0	0				
Alcohol	0,7522	-0,0203	0	0				
Coeficientes de correlación para q								
	α	β	γ	δ				
	3,4443	-499,3	0,6136	-0,00517				

3.2.4.3. Densidad en fase líquida

La expresión utilizada para el cálculo de las densidades en fase líquida para los componentes (ρ_i), fue la siguiente (Reid, 1987);

$$\rho_i = 2\rho_c + \frac{T_c - T}{T_c - T_N}(\rho_N - 2\rho_c) - \rho_v \quad (3.55)$$

donde:

ρ_i es la densidad del compuesto i ;

T es la temperatura absoluta a la que se encuentra el compuesto;

T_c es la temperatura crítica absoluta;

T_N es la temperatura normal de ebullición absoluta;

ρ_c es la densidad crítica y se calculó como $\rho_c = \frac{M}{\widehat{V}_c}$ donde M es el peso molecular del compuesto y \widehat{V}_c es el volumen crítico del compuesto;

ρ_v es la densidad del vapor y se supuso válida la Ley de Gas Ideal.

ρ_N es la densidad normal, se calculó como $\rho_N = \frac{M}{\widehat{V}_N}$ donde M es el peso molecular del compuesto;

El volumen normal \widehat{V}_N se calculó como:

$$\widehat{V}_N = \frac{\widehat{V}_c}{0,422 \log(P_c) + 4,09} \quad (3.56)$$

donde P_c es la presión crítica.

Para la densidad de la mezcla se utilizó la ecuación:

$$\frac{1}{\rho_M} = \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{\rho_i} \quad (3.57)$$

donde w_i es la fracción másica del compuesto.

3.2.4.4. Calor de vaporización

Para el cálculo del calor de vaporización se empleó el método modificado de Chen (Reid, 1987):

$$\Delta H_v = T \frac{7,9T_r - 7,82 - 7,11 \log Pvp_r}{1,07 - T_r} \quad (3.58)$$

donde:

ΔH_v es el calor de vaporización;

T es la temperatura absoluta a la que se encuentra el compuesto;

Pvp_r es la presión de vapor reducida y se calculó como $Pvp_r = Pvp/P_c$;

T_r es la temperatura reducida que se calculó como $T_r = T/T_c$.

Para el cálculo de los Calores de vaporización a condiciones normales, se empleó la Ecuación de Riedel-Plank-Miller (Reid, 1987):

$$\Delta H_{v_N} = 2,303GRT_c \Delta Z_{v_b} [1 + T_{b_r}^2 + k'(1 + 2T_{N_r})] \quad (3.59)$$

donde:

ΔH_{vN} es el calor de vaporización a la temperatura normal de ebullición;

T_{N_r} es la temperatura normal de ebullición reducida, se calculó como $T_{N_r} = T_N/T_c$;

ΔZ_{v_b} es el factor de compresibilidad en el punto de ebullición y se calculó según:

$$\Delta Z_{v_b} = 1 - \frac{0,97}{P_c T_{N_r}} \quad (3.60)$$

Los parámetros G y k' se determinaron de la siguiente manera:

$$G = 0,2471 + 0,1965\alpha \quad (3.61)$$

$$k' = \frac{\alpha}{2,303G} - (1 + T_{N_r}) \quad (3.62)$$

donde:

$$\alpha = \frac{T_{N_r} \ln P_c}{1 - T_{N_r}} \quad (3.63)$$

Para el calor de vaporización de la mezcla se utilizó la ecuación (Perry y otros, 2007):

$$\Delta H_v = \sum_{i=1}^n x_i \Delta H_i \quad (3.64)$$

donde x_i es la fracción molar del compuesto i .

3.2.4.5. Conductividad térmica en fase líquida

Para el cálculo de conductividad térmica para líquidos, se empleó el Método de Robbins y Kingrea (Reid, 1987):

$$k_T = \frac{(88,0 - 4,94H)10^{-3}}{\Delta S} \left(\frac{0,55}{T_r} \right)^N C_p \rho_{M_i}^{4/3} \quad (3.65)$$

donde:

k_T es la conductividad térmica;

H es un parámetro que depende del tipo de compuesto ($H = 0$ para ésteres);

N es un parámetro que depende de la densidad específica: para los ésteres $N = 1$ por tener un densidad específica por debajo de uno;

T_r es la temperatura reducida;

C_p es la capacidad calorífica en fase líquida;

ρ_{Mi} es la densidad molar en fase líquida;

ΔS es la entropía de vaporización, la cual se definió como:

$$\Delta S = \Delta H_{v_N}/T_N + R \ln(273/T_N) \quad (3.66)$$

donde :

R es la constante universal de los gases;

ΔH_{v_N} es el calor de vaporización a la temperatura normal de ebullición;

y T_N es la temperatura normal de ebullición absoluta.

Para la conductividad térmica de la mezcla en fase líquida, se utilizó la siguiente ecuación (Perry y otros, 2007):

$$k_{TM} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j \frac{2k_i k_j}{k_i + k_j} \quad (3.67)$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica de i y se calculó con la siguiente ecuación;

$$\phi_i = \frac{w_i \rho_i^{-1}}{\sum_{j=1}^n w_j \rho_j^{-1}} \quad (3.68)$$

donde w_i es la fracción másica del compuesto.

3.2.4.6. Capacidad calorífica en fase líquida

Para el cálculo de la capacidad calorífica de ésteres líquidos se empleó el método de contribución por grupos a 20 °C desarrollado por Chue y Swanson (Perry y otros, 2007):

$$C_p(20 \text{ °C}) = \sum n_i C_{p_i} + 10,46m + 18,83n \quad (3.69)$$

donde:

n_i es el número total de cada grupo funcional;

C_{p_i} es un valor que depende del grupo: 36,82 para metilos (CH_3), 30,38 para metilenos (CH_2), 22,18 para metinos ($CH=$), 60,67 para el grupo éster (COO);

m y n dependen del número de dobles enlaces.

Para el cálculo de la capacidad calorífica a otras temperaturas se utilizó la ecuación:

$$C_p = C_p(20 \text{ °C}) \left(\frac{A(20 \text{ °C})}{A} \right)^{2,8} \quad (3.70)$$

donde:

A es un parámetro y se calculó como $A = 0,1745 - 0,0838T_r$
y T_r es la temperatura reducida.

Para la capacidad calorífica de la mezcla se utilizó la ecuación (Perry y otros, 2007):

$$Cp_M = \sum_{i=1}^n x_i Cp_i \quad (3.71)$$

donde x_i es la fracción molar del compuesto i .

3.2.4.7. Viscosidad

Para el cálculo de la viscosidad de los compuestos en fase líquida se empleó el Método de Souders (Reid, 1987):

$$\log(\log(10\mu)) = m\rho_L - 2,9 \quad (3.72)$$

donde;

μ es la viscosidad en fase líquida;

ρ_L es la densidad másica en fase líquida;

m es un parámetro que se determinó de la siguiente manera:

$$m = i_v/M \quad (3.73)$$

donde

M es el peso molecular;

i_v depende de la contribución de los grupos (90 para ésteres, $-15,5$ para enlaces dobles, $50,2$ para metilos, $2,7$ para hidrógenos y -17 para compuestos con peso molecular mayor a 16).

Para la viscosidad de la mezcla se utilizó la siguiente ecuación:

$$\log(\log(\mu_M)) = \rho \frac{\sum_{i=1}^n x_i i_v}{\sum_{i=1}^n x_i M_M} - 2,9 \quad (3.74)$$

3.2.5. Elaboración de los programas

Para la escritura de los programas se utilizó el intérprete Matlab 8.3 en su lenguaje nativo. Dado el gran número de cálculos y costo computacional se realizó una programación en paralelo para computadoras de múltiples núcleos (Kepner, 2009).

3.2.6. Herramientas de análisis matemático

Para poder comparar los resultados experimentales con los valores obtenidos con el modelo, se calculó el error relativo de la variable en comparación ($w_{\omega_3}^{D^2}$ y D^2/F) según la ecuación:

$$Error = \frac{|valor\ experimental - valor\ modelado|}{|valor\ experimental|} \quad (3.75)$$

Para el análisis estadístico de los resultados se calculó el Coeficiente de Correlación (R-valor) definido como la cantidad de variabilidad en los datos explicada por el modelo de regresión (Moler, 2004), representada con la siguiente ecuación:

$$R = \sqrt{\frac{(\sum y_{i\ est} - \bar{y})^2}{(\sum y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.76)$$

donde:

R es el Coeficiente de Correlación;

$y_{i\ est}$ es el valor i predicho por el modelo;

y_i es el valor i experimental;

\bar{y} es el valor medio de los datos experimentales definido como:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

donde n es el número total de datos experimentales.

Para poder visualizar la calidad del ajuste se graficaron regresiones lineales entre los datos experimentales y las salidas del modelo. Para poder conocer la calidad de predicción de los modelos para nuevos valores se obtuvo el Intervalo de Predicción para resultados de simulaciones futuras (Montgomery y Runger, 2006), el cual se calculó según:

$$\hat{y}_0 - t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right]} \leq Y_0 \leq \hat{y}_0 + t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right]} \quad (3.77)$$

donde:

\hat{y}_0 es el valor resultante de la regresión lineal o Salida;

$t_{\alpha/2, n-2}$ es la función de distribución *t de Student* para un Nivel de Significancia (α) (elegido en esta caso un $\alpha = 0,95$), con $n - 2$ grados de libertad;

$\hat{\sigma}$ es la desviación estándar de los datos de entrada;

x_0 es el valor Objetivo para el cual se desea conocer la Salida y el Intervalo de Predicción;

\bar{x} es el promedio de los Objetivos definido como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

x_i son los valores de los Objetivos;

Y_0 es la predicción futura para un valor x_0 ;

S_{xx} se define como:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

3.2.7. Optimización del proceso

De acuerdo a los datos experimentales presentados en el Capítulo 2, el contenido de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la salida de la Etapa II ($w_{\omega 3}^{D^2}$) se incrementó con la temperatura en la Etapa I (T^1). Esto fue una consecuencia de la alta separación de los compuestos livianos en la Etapa I. Además, la cantidad de material destilado en la Etapa I se incrementó y el material destilado en la Etapa II decreció con el incremento de T^1 . Esto implicó un decrecimiento de la recuperación de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el material de destilado en la Etapa II (D^2/F). Con respecto a la temperatura de la Etapa II, los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 recuperados se incrementaron con la temperatura T^2 . Considerando este comportamiento y previendo la existencia de puntos óptimos de trabajo, se propuso la búsqueda de la condición óptima en pureza de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 y cantidad recuperada.

Para optimizar el proceso se planteó el objetivo de enriquecer los destilados en los compuestos de interés en dicha corriente. En el destilado de la Etapa I (D^1), se buscó obtener la mayor proporción y recuperación de compuestos livianos (Liv), en este caso los ésteres etílicos del ácido palmítico (EE-AP) y los ésteres etílicos de ácido oleico (EE-AO). En el destilado de la Etapa II (D^2) se buscó obtener la mayor proporción y recuperación de ésteres etílicos de los ácidos grasos omega-3, EE-EPA y EE-DHA. El esquema de la Figura 3.3 muestra la disposición de las corrientes en el proceso de destilación molecular de las dos etapas en estudio. Para esta optimización se planteó la optimización de una función objetivo que involucró estas variables de interés.

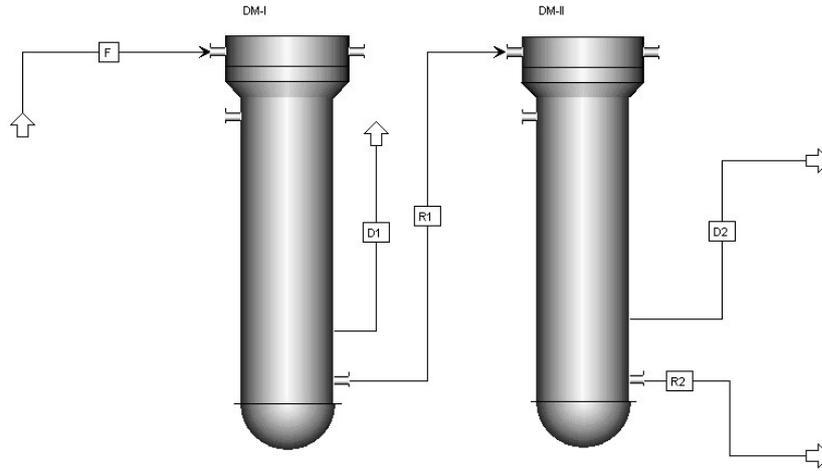


Figura 3.3: Esquema del proceso a optimizar.

La función objetivo (FO) de optimización propuesta fue la siguiente:

$$FO = u_1 Rec_{\omega 3} + u_2 w_{\omega 3}^{D^2} + u_3 Rec_{Liv} + u_4 w_{Liv}^{D^1} \quad (3.78)$$

donde:

u_i son los pesos que se le propone a cada variable involucrada;

w_i^k son las fracciones másicas del compuesto i en la corriente k ;

y Rec son las respectivas recuperaciones, calculadas según:

$$Rec_{\omega 3} = \frac{w_{\omega 3}^{D^2} D^2}{w_{\omega 3}^F F} \quad (3.79)$$

$$Rec_{Liv} = \frac{w_{Liv}^{D^1} D^1}{w_{Liv}^F F} \quad (3.80)$$

La optimización fue obtenida a través de la implementación de métodos numéricos para el problema multidimensional no lineal generado (Constantinides y Mostoufi, 1999). Por esta razón, se utilizó un método de optimización numérica como Gauss-Newton, Gradiente Conjugado, Levenberg-Marquardt, Nelder-Mead, entre otros. El método de optimización Nelder-Mead garantiza la convergencia y tiene la ventaja de ser más robusto y simple que los otros métodos. Durante la optimización se observó que el modelo no presentó problemas de convergencia, arribándose a resultados satisfactorios con bajo costo computacional.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Validación del modelo

La materia prima utilizada en la destilación molecular fue obtenida de la reacción de transesterificación con alcohol etílico. Como producto de dicha reacción se obtuvo una fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos de 79,4%. El restante 20,6% fue principalmente moléculas de triglicéridos que quedaron sin reaccionar.

A los fines de utilizar el modelo para un análisis global y posterior optimización del proceso, se consideró que la mezcla de ésteres de ácidos grasos estuvo compuesta por cuatro ésteres de ácidos grasos (éster etílico de ácido palmítico, éster etílico de ácido oleico, éster etílico de EPA y éster etílico de DHA), siendo estos representativos del resto no considerado, agrupándolos por su cercanía en el número de átomos de carbono de su molécula.

Con lo planteado se pudo definir una mezcla representativa de la alimentación como una mezcla de cuatro ésteres que conformaron el 79,3% de la mezcla, y el porcentaje restante se consideraron triglicéridos con propiedades semejantes a la materia prima original. La fracción másica de alimentación del proceso definida con este procedimiento se muestra en la Tabla III.3, donde en los compuestos pesados (CP) se agruparon los triglicéridos que no reaccionaron.

Tabla III.3: Fracción másica de la alimentación en el proceso de destilación molecular.

	Fracción másica [kg kg ⁻¹]
Éster etílico de ácido palmítico (EE-AP)	22,09
Éster etílico de ácido oléico (EE-AO)	29,70
Éster etílico de EPA (EE-EPA)	7,73
Éster etílico de DHA (EE-DHA)	19,88
Compuestos Pesados (CP)	20,60

Con el fin de validar el modelo propuesto, en la Tabla III.4 se compararon las medias de relación del flujo másico de destilado de la etapa II respecto al flujo de alimentación (D^2/F) y las medias de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la etapa II obtenidas experimentalmente con los valores fenomenológicos.

Los errores variaron entre un 0% y 15% mostrando una buena aproximación del

Tabla III.4: Comparación entre los resultados fenomenológicos y experimentales en la relación de flujo de la etapa II (D^2/F) y su respectiva fracción másica ($w_{\omega_3}^{D^2}$).

T^1 [°C]	T^2 [°C]	D^2/F [%]			$w_{\omega_3}^{D^2}$ [%]		
		Experimental	Teórico	Error	Experimental	Teórico	Error
85	100	40,9	34,2	16,4	16,7	14,8	11,2
85	115	79,9	72,5	9,3	28,6	27,5	4,0
85	140	84,0	76,1	9,4	28,8	30,7	6,4
100	100	24,8	27,6	11,3	20,0	16,9	15,3
100	115	50,4	58,7	16,3	26,6	30,0	12,6
100	140	54,7	62,5	14,2	40,5	34,0	16,1
100	150	56,6	62,5	10,5	38,4	34,0	11,3
125	140	10,3	8,7	15,7	46,9	42,5	9,3
125	150	11,2	8,7	22,4	46,2	42,5	7,9

modelo fenomenológico a los resultados experimentales. La Figura 3.4 muestra la regresión lineal entre los Objetivos (los datos experimentales) y las Salidas (resultados del modelo fenomenológico). El modelo tuvo un buen ajuste ($R = 0,971$), y un alto acercamiento entre el intervalo de predicción y la regresión, por lo que se puede estimar que las predicciones futuras del modelo serán de confianza.

Con estas comparaciones se puede concluir que el modelo fenomenológico se aproximó lo suficiente al comportamiento real del fenómeno en cuestión y reprodujo el desempeño del proceso de destilación molecular en dos etapas, como para ser utilizado en el análisis y optimización de este proceso.

En las Figuras 3.5 a la 3.6 se puede observar el comportamiento del modelo para la relación másica Destilado/Alimentación en la Etapa II y la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II.

En la Figura 3.5 se puede observar que la relación másica Destilado/Alimentación en la Etapa II va disminuyendo con los aumentos de temperatura en la Etapa I, esto se debe a que al aumentar la temperatura de la Etapa I se evapora una mayor cantidad de ésteres etílicos en dicha etapa y queda una menor cantidad de compuestos volátiles para que se evaporen en la Etapa II. También se puede observar que la relación másica aumenta con el aumento de la temperatura de la Etapa II, esto se debe a que un aumento de la

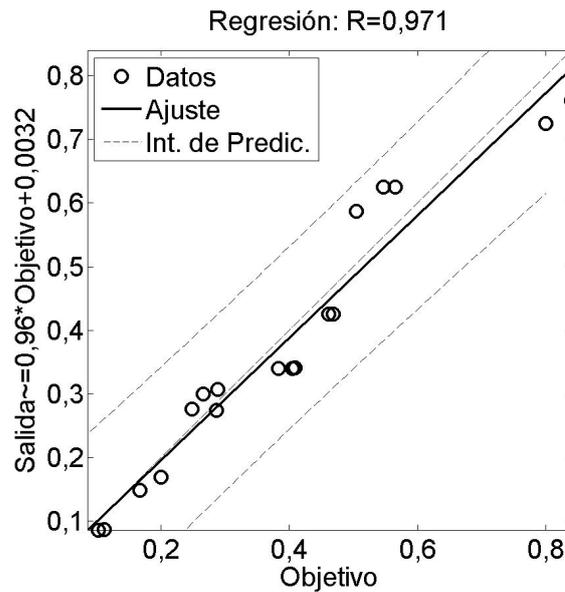


Figura 3.4: Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas, para el modelado fenomenológico del proceso de destilación molecular.

temperatura favorece la evaporación de los ésteres etílicos en dicha etapa.

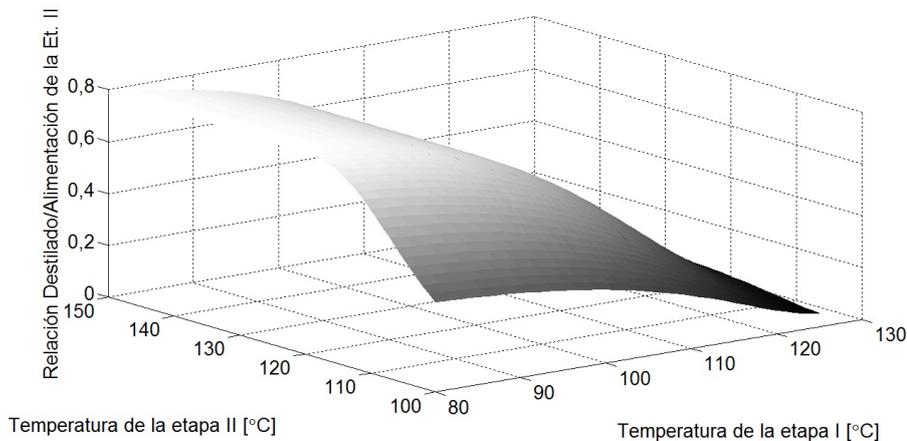


Figura 3.5: Representación de la relación másica Destilado/Alimentación en la Etapa II utilizando el modelado fenomenológico.

En la Figura 3.6 se puede observar que la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 aumenta con el aumento de la temperatura de ambas etapa. Se observó que el cambio de temperatura en la Etapa I presenta una gran influencia sobre la variable analizada, esto se debe a que un aumento de la temperatura en la Etapa I provoca un aumento en la destilación de ésteres etílicos más livianos que los omega-3, haciendo que la Etapa II tenga una alimentación más concentrada. Por otro lado, el aumento de la temperatura en la Etapa II tiene una influencia importante hasta aproximadamente los 135 °C, luego su influencia disminuye, esto se debe a que a esta temperatura ya se evapora

prácticamente todos los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3. Por último, se puede apreciar que a muy altas temperaturas de la Etapa I, el aumento de la fracción másica se detiene, esto se debe a que los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 comienzan a evaporarse en la Etapa I haciendo que disminuya la alimentación de omega-3 en la Etapa II.

Este comportamiento fue observado experimentalmente con la información proporcionada por las Tabla II.3 y II.4 de la Sección 2.3.3.

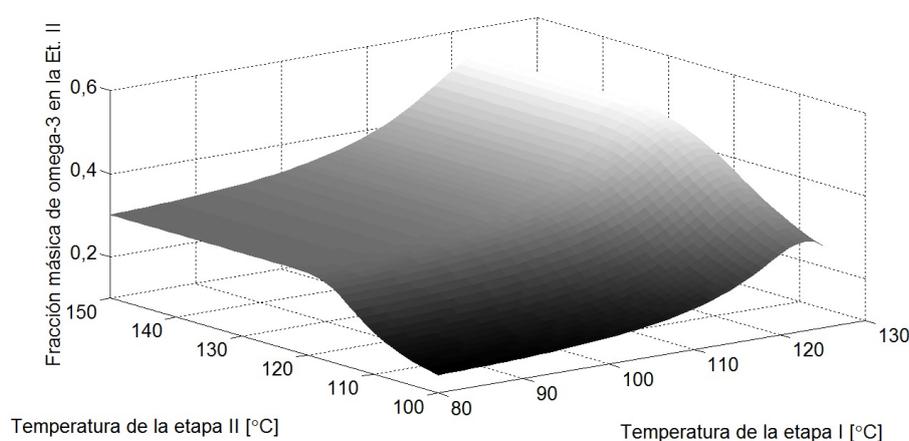


Figura 3.6: Fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II utilizando el modelado fenomenológico.

3.3.2. Resultados de la utilización del modelo matemático desarrollado

De la aplicación del modelo turbulento (Sección 3.2.2) a una mezcla de fracción másica definida en la Tabla III.3, se obtuvieron los perfiles de flujos y fracciones másicas a diferentes temperaturas de operación (Figura 3.7). Se aprecia la semejanza en el comportamiento entre ésteres etílicos de ácido palmítico y ésteres etílicos de ácido oleico, por un lado, y ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 (formados por los ésteres etílicos de EPA y de DHA por el otro lado.

Como se discutió anteriormente, la variable operativa de mayor importancia fue la temperatura de evaporación. Para determinar su influencia se analizó el comportamiento de los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, por tratarse de los compuestos de interés en la separación.

Empleando las ecuaciones del modelo turbulento se obtuvieron las Figuras 3.8 a la 3.11.

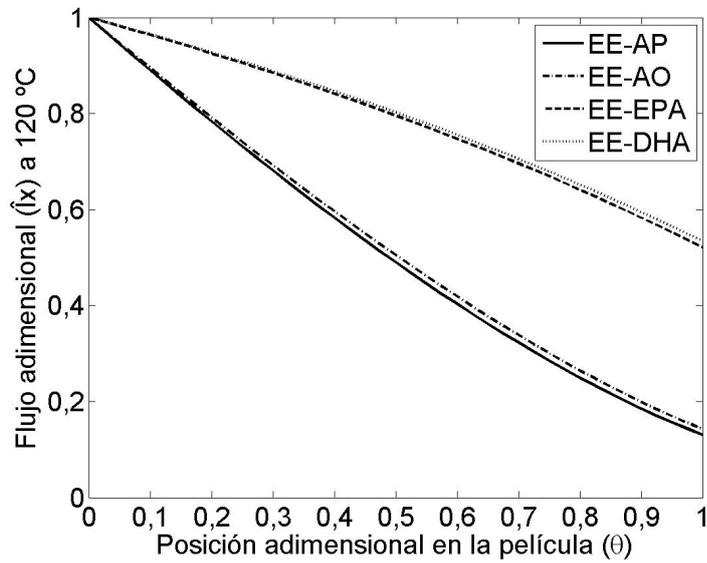


Figura 3.7: Perfil del flujo adimensional de la película descendente (\hat{x}) a lo largo de la posición (θ) a 120 °C para los diferentes ésteres etílicos de ácidos grasos (palámico, oleico, EPA y DHA), utilizando el modelo fenomenológico turbulento.

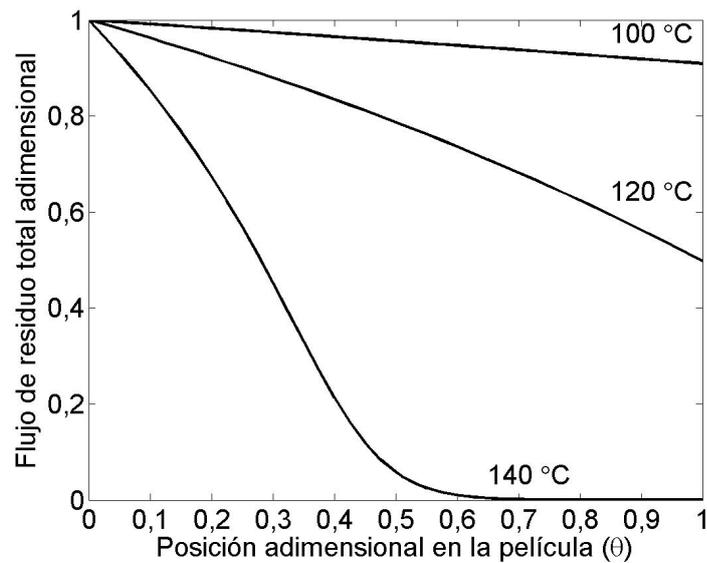


Figura 3.8: Perfil de flujo molar adimensional en el residuo.

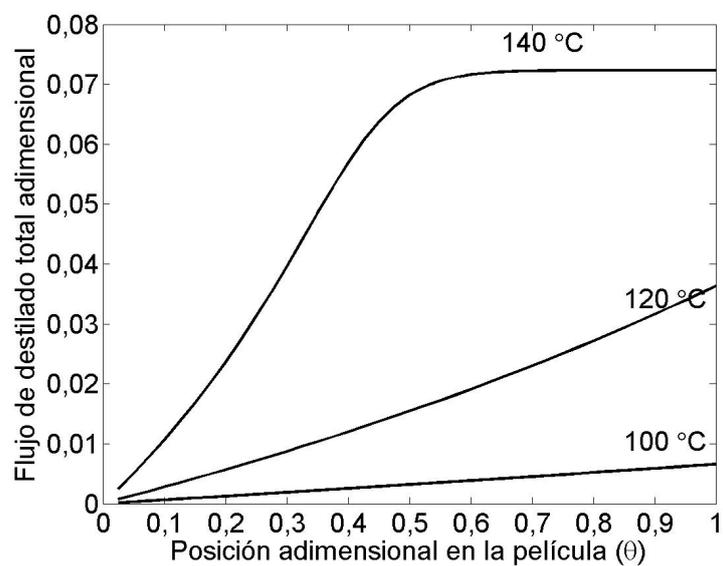


Figura 3.9: Perfil de flujo molar adimensional en el destilado.

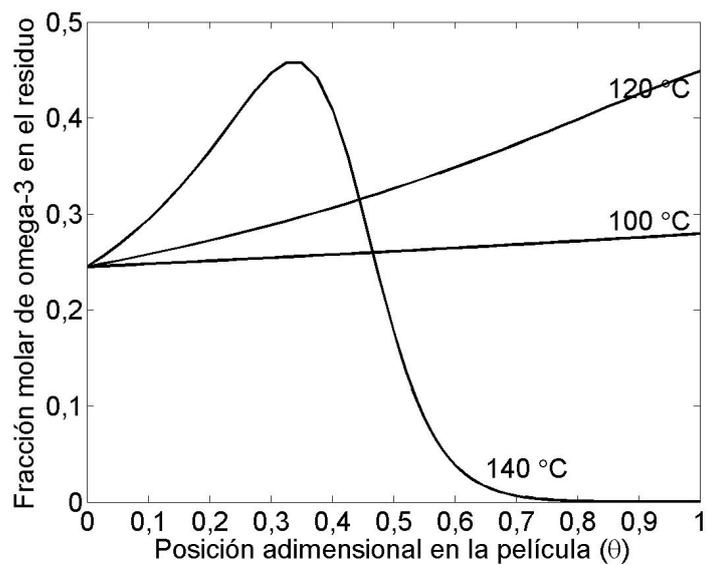


Figura 3.10: Fracción molar de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el residuo.

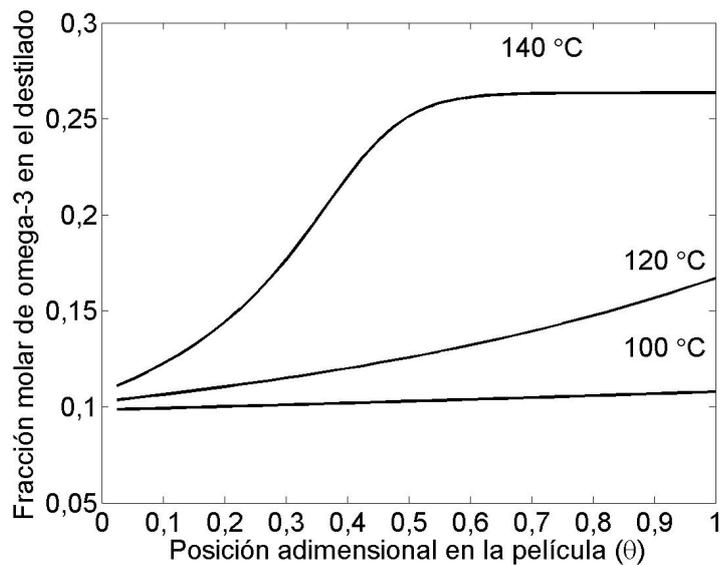


Figura 3.11: Fracción molar de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado.

Como se observó en las Figuras 3.8 y 3.9, los flujos molares de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 aumentaron en el destilado y disminuyeron en el residuo a medida que aumentó la posición θ . Al aumentar la temperatura, disminuyó el flujo de residuo a expensas del aumento del flujo de destilado. Esto se debió a que, a medida que aumentó la temperatura, aumentó la volatilidad de los compuestos, resultando en una mayor fuerza impulsora para pasar a la fase vapor (Modell y Reid, 1983).

En la Figura 3.10 se observó que la fracción molar de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 aumentó en los residuos a medida que aumentó la temperatura, esto se debió a que los primeros compuestos en evaporarse fueron los compuestos más livianos que los ésteres etílicos de EPA y DHA, como los ésteres etílicos del ácido palmítico y oleico, esto conllevó a un aumento de la fracción molar de los más pesados. En la misma figura puede observarse como a 140 °C la fracción molar de los ésteres etílicos de omega-3 cayó abruptamente, debido a que a esa temperatura los ésteres etílicos de EPA y DHA comenzaron a evaporarse quedando un residuo rico en los compuestos pesados, este fenómeno cobró gran importancia en la Etapa II de destilación ya que en esa etapa fue donde se obtuvo el concentrado de omega-3.

En la Figura 3.11 puede apreciarse como a bajas temperaturas de trabajo no hubo una gran fracción molar de ésteres etílicos de omega-3, pero esta fue aumentado con el aumento de la temperatura, esto se debió a que a bajas temperaturas solo se evaporaron

los compuestos más livianos, como los ésteres etílicos del ácido palmítico y oleico, y solo a altas temperaturas comienzan a evaporarse los ésteres etílicos de EPA y DHA.

En la Figura 3.11 también se observó que la diferencia de fracción molar entre la entrada y salida del destilador molecular se aproximó a un 15 % (a 140 °C) y esta diferencia no pudo ser superada con ningún cambio de temperatura, por lo tanto, si se pretende obtener altas concentraciones de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 será necesario plantear un proceso con más de una etapa de destilación molecular.

3.3.3. Análisis de la influencia del flujo de alimentación

Una de las variables operativas de mayor interés en el proceso en estudio fue el flujo de alimentación. Para conocer su influencia en el fenómeno se realizó un análisis de sensibilidad.

En las Figuras 3.12 y 3.13 se observaron cambios de $\pm 10\%$ en el flujo volumétrico de alimentación (Fv) respecto al flujo volumétrico de alimentación empleado en las experiencias (Fv^*) siendo este de $1,77 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Como se observa, los cambios del caudal de alimentación no presentaron una gran influencia en el comportamiento final del sistema.

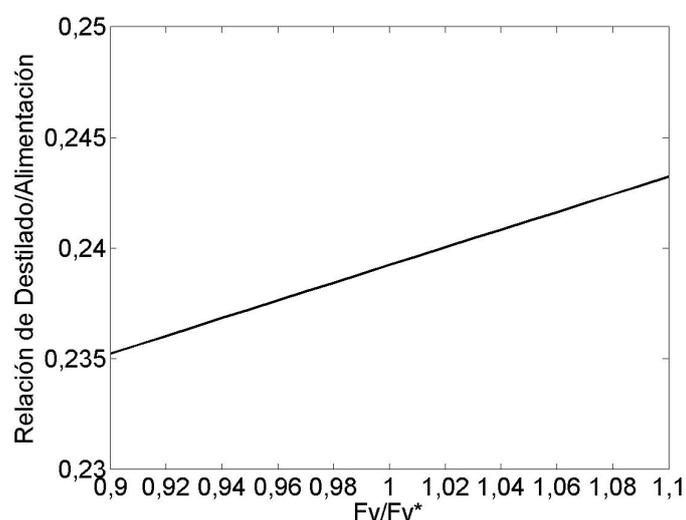


Figura 3.12: Análisis de sensibilidad de la relación Destilado/Alimentación.

3.3.4. Resultados de la optimización

El resultado de la optimización dependió de los pesos de la función objetivo. El valor de estos pesos se eligió según el nivel de importancia que se le quiso otorgar a cada variable.

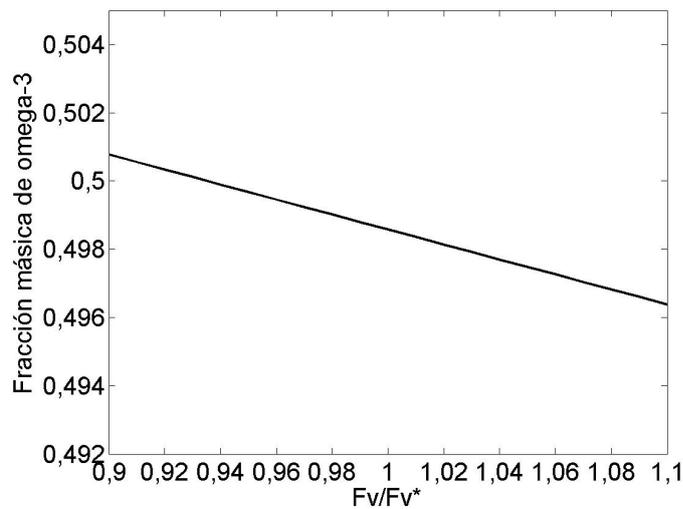


Figura 3.13: Análisis de sensibilidad de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3.

Esta importancia radicó en las exigencias de mercados y requerimientos económicos del momento, por lo cual, estos pesos no pudieron ser prefijados en el marco de esta tesis. Con el objetivo de analizar la influencia de estos pesos, se le asignó igual peso en la fracción másica y en la recuperación tanto en las variables de D^1 como en D^2 . Por este motivo se analizó la situación para $u_1 = u_2 = u_3 = u_4 = 0,25$. Los resultados de la optimización del proceso mostraron un punto óptimo en $T^1 = 119,4$ °C y $T^2 = 140$ °C. La gráfica de superficie presentada en la Figura 3.14 muestra este punto máximo restringido en $T^2 = 140$ °C. Los respectivos contornos de nivel de la superficie que evidencian el punto óptimo se muestran en la Figura 3.15.

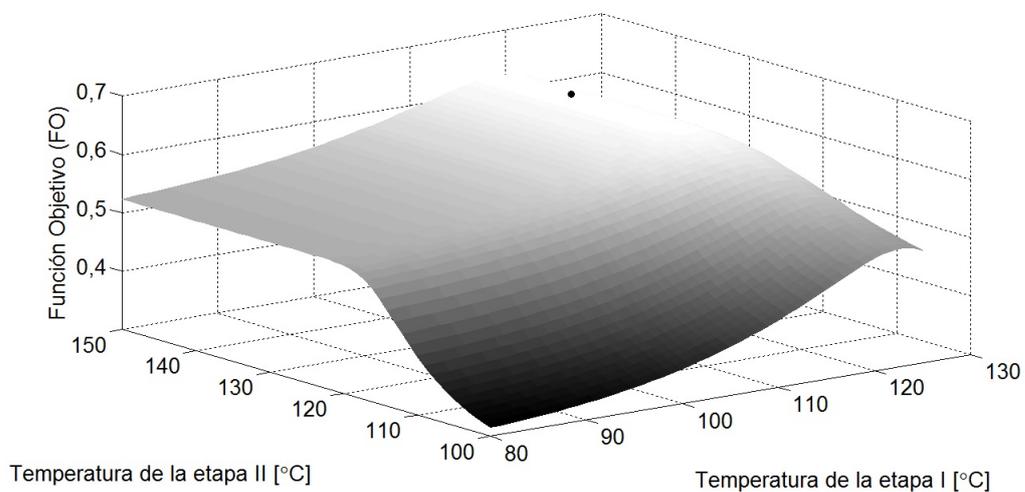


Figura 3.14: Superficie de la función objetivo (FO) a optimizar en función de las temperaturas de evaporación de las Etapas I y II.

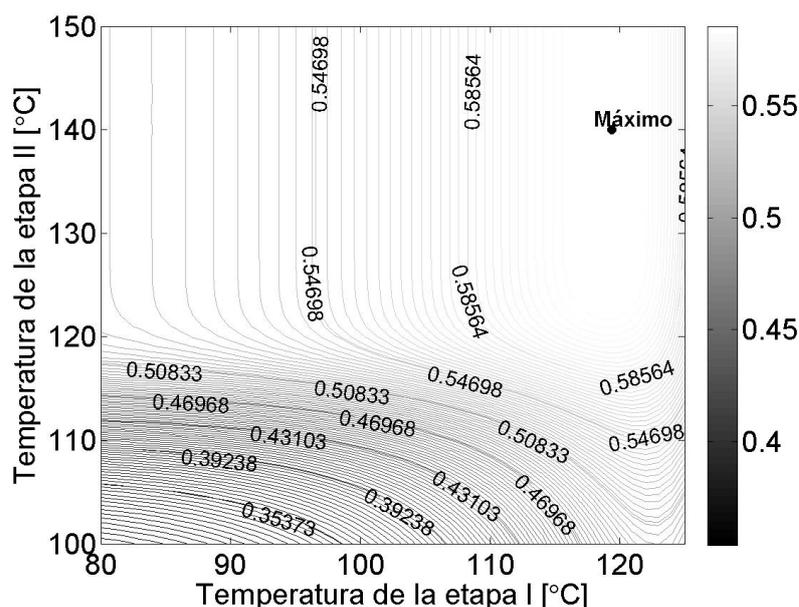


Figura 3.15: Contornos de nivel de la función objetivo (FO) en función de las temperaturas de evaporación de las Etapas I y II.

En la Tabla III.5 se muestran los resultados finales de la optimización expresados en variables de interés a optimizar, incorporadas en la función objetivo planteada para optimizar.

Tabla III.5: Resultados de la optimización del proceso de destilación molecular utilizando el modelo fenomenológico.

Variable	Magnitud
Recuperación de livianos de la Etapa I, Rec_{Liv} [%]	75,3
Fracción másica de livianos en la Etapa I, $w_{Liv}^{D^1}$	81,5
Relación porcentual Destilado Etapa I / Alimentación, D^1/F	41,0
Recuperación de EPA+DHA de la Etapa II, $Rec_{\omega 3}$ [%],	43,0
Fracción másica de EPA+DHA en la Etapa II, $w_{\omega 3}^{D^2}$	49,9
Relación porcentual Destilado Etapa II / Alimentación, D^2/F	23,8

El punto de optimización de la función objetivo condujo al valor más alto de fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II, 49,9 %, sin embargo también se debe destacar que la cantidad de producto obtenido fue del 43,0 % respecto de la alimentación al proceso. Estas mermas fueron producidas por los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 destilados en la Etapa I. Si bien este producto altamente concentrado en ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 fue factible de obtener

tecnológicamente, la factibilidad económica debe analizarse cuidadosamente por el alto valor agregado que le imprimen no solo los costos operativos de la tecnología empleada, sino las mermas producidas en dicho proceso.

3.3.5. Cálculos de parámetros complementarios

La Tabla III.6 muestra los parámetros característicos del punto óptimo. Se puede apreciar que el tiempo de residencia de la película fue menor a un minuto; esta característica fue deseada para evitar una alta exposición a condiciones deteriorantes. El calor necesario proporciona información sobre el consumo energético del proceso. El orden de magnitud de la presión de la mezcla fue cercano a la presión de trabajo, la cual fue de 10 Pa (máximo vacío posible en los ensayos experimentales).

Tabla III.6: Caracterización de la condición óptima del proceso de destilación molecular de los ésteres etílicos de ácidos grasos de aceite de pescado.

	Etapa I	Etapa II
Tiempo de residencia [s]	41,0	98,5
Calor necesario [J s^{-1}]	15,0	8,2
Presión media de la mezcla [Pa]	20,2	10,9

La Figura 3.16 muestra los flujos molares de cada compuesto a lo largo del equipo en la Etapa I. Se observó que el flujo molar de Oleico y Palmítico decrecieron más rápido que el de EPA y DHA, acorde a lo esperado ya que el objetivo fue separar los ésteres etílicos de ácidos grasos más livianos de los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en dicha etapa.

La Figura 3.17 muestra el espesor de película a lo largo del equipo. Se observó que el espesor fue disminuyendo a lo largo del recorrido; esto se debió a la evaporación de ésteres etílicos de los ácidos oleico y palmítico principalmente. Se puede apreciar que el espesor varió, aproximadamente, desde 0,55 mm a 0,40 mm. Estos se consideran valores normales dentro del campo de la destilación molecular.

La Figura 3.18 muestra los flujos molares de cada compuesto a lo largo del equipo en la Etapa II. Se puede apreciar cómo el flujo de EPA y DHA se redujo notablemente, esto concuerda con el objetivo de obtener los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la segunda etapa.

La Figura 3.19 muestra el espesor de película a lo largo del equipo. Comparando con

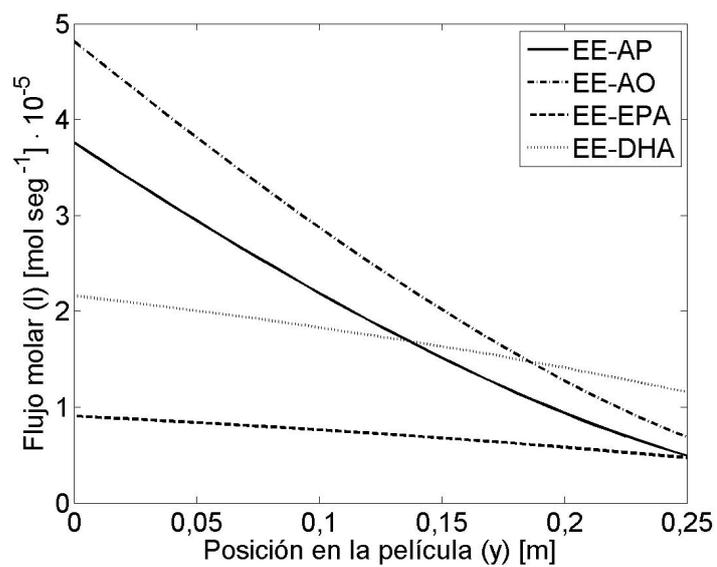


Figura 3.16: Variación del flujo molar sobre la película en la Etapa I.

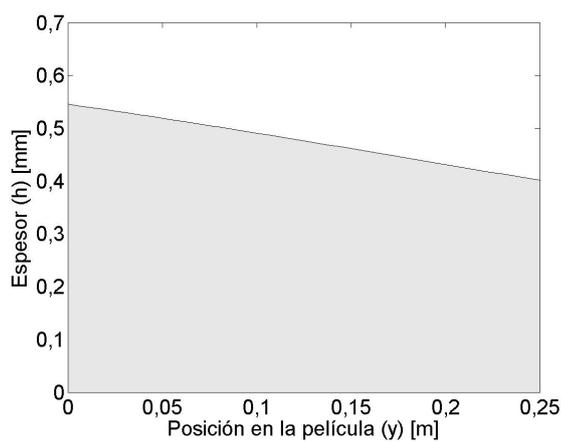


Figura 3.17: Espesor de la película en la Etapa I.

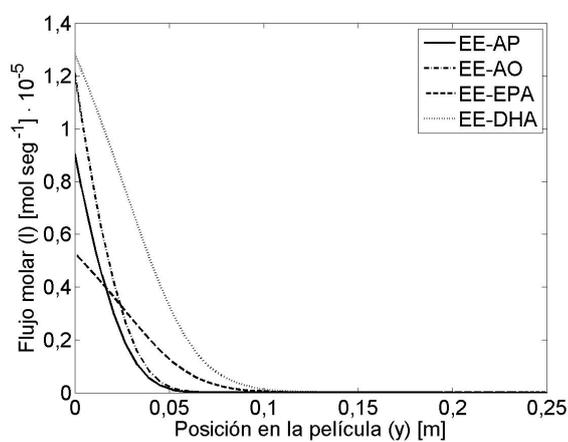


Figura 3.18: Variación del flujo molar sobre la película en la Etapa II.

la Figura 3.17, se puede apreciar una disminución en el espesor de la película debido a la evaporación de los ésteres etílicos quedando solo los compuestos pesados.

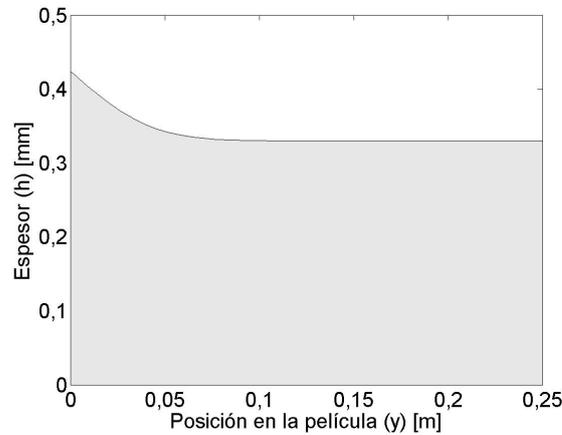


Figura 3.19: Espesor de la película en la Etapa II.

3.3.6. Verificación de las hipótesis del modelo turbulento

El modelo turbulento está basado en suposiciones que no necesariamente se cumplen en el proceso real, por lo tanto, se analizó la influencia de cada una de las suposiciones en el resultado final. Para lograr esto, se verificó el comportamiento del proceso de destilación molecular en una de las etapas (Etapa II), analizando dicha etapa en condiciones operativas óptimas (caso base).

3.3.6.1. Análisis de la condición de estado estacionario en el proceso

Se ha considerado que el proceso opera sin que se produzcan cambios de las variables respecto al tiempo, pero en los ensayos experimentales realizados en equipos a escala laboratorio fue inevitable un período inicial que involucró una puesta en marcha, donde algunas variables sufrieron cambios con el tiempo.

La puesta en marcha representa el tiempo que demanda la formación de la película descendente dentro del equipo.

Se pudo estimar el tiempo que demora la película en recorrer el largo del equipo L , utilizando las ecuaciones (3.31) y (3.32):

$$t_r = L \frac{3\mu}{\rho gh^2} \quad (3.81)$$

Realizados los cálculos para el caso base en ambas etapas se pudo apreciar que el tiempo fue menor a dos minutos; por lo tanto, el tiempo en que el equipo operó en estado no estacionario fue despreciable frente al tiempo en que trabajó en estado estacionario (normalmente dos horas de ensayo). Con esto se puede concluir que la suposición fue válida.

3.3.6.2. Análisis del efecto de la temperatura de condensación

Como se explicó anteriormente, el vapor generado en la superficie de calefacción fue recolectado en la superficie de condensación. Como el flujo de evaporación depende de la temperatura, en la superficie de condensación ocurre una reevaporación no deseada y el modelo desarrollado no contempló este fenómeno. El esquema mostrado en la Figura 3.20 sitúa en el proceso este efecto de reevaporación.

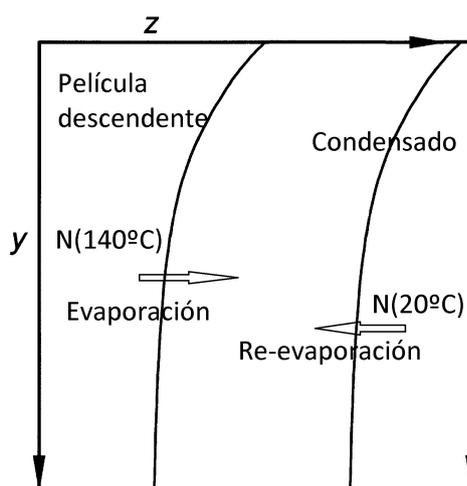


Figura 3.20: Re-evaporación del condensado

A partir de los resultados obtenidos se procedió a calcular una aproximación del flujo de reevaporación y a compararlo con el generado por la superficie de calefacción.

Anteriormente se definió al flujo molar total como:

$$N(T) = \sum_{j=1}^n k_j(T)x_j \quad (3.82)$$

Del modelo se obtuvo un flujo molar para la superficie de evaporación igual a $N(140\text{ °C}) = 0,29 \text{ kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

En los ensayos, el condensador operó a $T_c = 20\text{ °C}$. Aplicando el mismo procedimiento de cálculo, el flujo de reevaporación fue de $N(20\text{ °C}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

La relación entre ellos fue de $5,5 \cdot 10^{-5}$. Por lo que el flujo de reevaporación fue despreciable frente al logrado por la superficie de calefacción. Con esto se puede concluir que la hipótesis planteada fue aceptable.

3.3.6.3. Análisis del sistema de coordenadas elegido

Una suposición muy común en el modelado de esta operación fue la de elegir un sistema de coordenadas rectangulares para describir las variables de la película, ya que el espesor de película fue muy pequeño en comparación con el radio de la superficie de evaporación cilíndrica.

El radio del equipo fue de $R_c = 25$ mm, y el espesor medio de la película para el caso base fue de aproximadamente $h = 0,4$ mm. Como se aprecia, el radio fue 60 veces superior al espesor de la película ($R_c \gg h$), y se puede considerar aceptable la elección del sistema de coordenadas rectangular.

3.3.6.4. Análisis de la influencia de gradientes de composición radial

Dada la presencia de un gradiente radial de composición, se propuso considerar que la composición obtenida en el modelo turbulento corresponde a la composición de la superficie donde ocurre la evaporación, ubicada a una distancia de la pared de calefacción igual al espesor de la película (h). Con este valor de frontera se hizo una aproximación del perfil de composición radial.

Partiendo de la ecuación de la conservación de las especies químicas (Deen, 1998):

$$\frac{DC_i}{Dt} = CD_i \nabla^2 C_i + R_{vi} \quad (3.83)$$

donde:

C_i y C es la concentración molar del compuesto i y total respectivamente;

D_i es la difusividad másica del compuesto i en el medio;

R_{vi} es la velocidad de reacción del compuesto i .

Desarrollando la ecuación (3.83) se obtuvo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = CD_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_{vi} \quad (3.84)$$

Como se supuso estado estacionario, $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$. La película descendente se movió en dirección al eje y , por lo que $v_x = v_z = 0$. El transporte difusivo sólo ocurre en dirección

z , por lo que $\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} = 0$. No existió reacción química, por lo tanto R_{vi} es nula. La fracción molar fue $x_i = C_i/C$. Dadas estas simplificaciones, la ecuación (3.84) se redujo a:

$$\bar{v}_y \frac{\partial x_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} \quad (3.85)$$

la cual puede ser resuelta con las siguientes condiciones de borde:

$$\begin{aligned} y = 0 \quad \forall z \quad x_i &= x_i^0 \\ z = 0 \quad \forall y \quad \left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_0 &= 0 \\ z = h \quad \forall y \quad x_i|_h &= x(h) \end{aligned}$$

En el Anexo (B.1) se muestra la resolución de la ecuación (3.85) utilizando el método de Integración Integral (Deen, 1998).

Para este caso se analizó el comportamiento de la etapa I del proceso a $119,4^\circ\text{C}$ ya que fue en esta etapa donde se localizan los mayores gradientes de composición. De lo antes mencionado se obtuvo el perfil de composición de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 a lo largo del equipo, esto se muestra en la Figura 3.21. En dicha figura se observó que ambas composiciones fueron similares, con diferencias apenas apreciables en posición cercana a la salida del equipo.

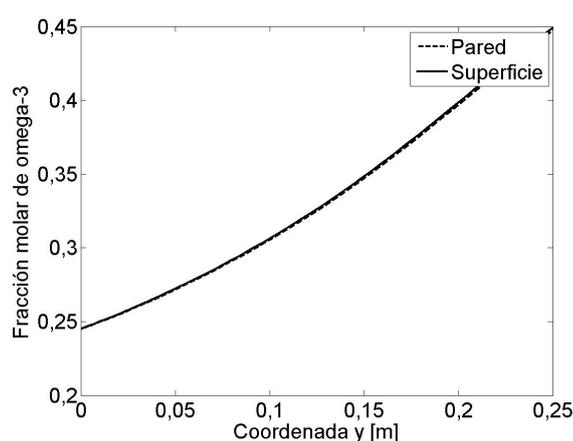


Figura 3.21: Perfil de composición de omega-3 en la película descendente en el proceso de destilación molecular.

En la Figura 3.22 se aprecia la variable de composición molar de omega-3 desde la pared a la superficie de evaporación. La variación relativa entre la fracción molar en la superficie de calefacción y la de evaporación fue calculada como:

$$\frac{\Delta x_{\omega_3}(h)}{x_{\omega_3}(h)} = \left| \frac{x_{\omega_3}(h) - x_{\omega_3}(0)}{x_{\omega_3}(h)} \right| \quad (3.86)$$

donde x_{ω_3} es la suma de la fracción molar de EE-EPA y EE-DHA.

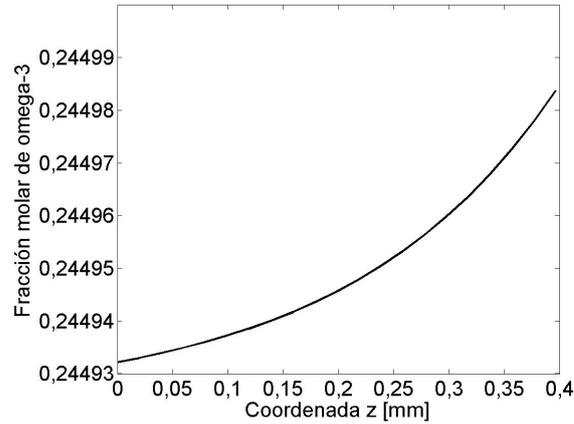


Figura 3.22: Perfil de temperatura en la película descendente en el proceso de destilación molecular a $y = L/2$

Con esto se obtuvo una diferencia promedio según y de $\Delta x_{\omega_3}/x(h)_{\omega_3} = 0,1\%$, esta variación ocurrió en un espesor de 0,47 mm. Por consiguiente, el gradiente de concentración para los compuestos omega-3 pudo ser considerado despreciable frente a la concentración en que se trabajó. Con esto se puede concluir que la hipótesis planteada fue aceptable.

3.3.6.5. Análisis de la influencia de la temperatura de alimentación y de gradientes de temperatura radiales

Ambas consideraciones se analizan simultáneamente, ya que responden al fenómeno de transferencia de calor. Para demostrar esto se partió de la ecuación de la conservación de la energía (Deen, 1998):

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = \nabla q + H_v \quad (3.87)$$

donde:

T es la temperatura absoluta de la película;

q es la densidad de flujo de calor;

y H_v es el calor generado en el seno de la película.

Se plantea la Ley de Fourier para la transferencia de calor en un fluido (Deen, 1998):

$$-k_{TM}\nabla T|_h = q \quad (3.88)$$

donde k_{TM} es la conductividad térmica de la mezcla.

Reemplazando la ecuación (3.88) en la ecuación (3.87) y expandiendo la expresión:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} = -\alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{H_v}{\rho C_p} \quad (3.89)$$

donde α es la difusividad térmica y se definió como:

$$\alpha = \frac{k_{TM}}{\rho C_p} \quad (3.90)$$

Como se supuso en estado estacionario, $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. La película descendente se mueve en dirección al eje y , por lo que $v_x = v_z = 0$. La difusión de calor ocurre en dirección z , por lo que $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$. No existe generación de calor en la película, por lo que $H_v = 0$. La ecuación (3.89) se redujo:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\frac{\alpha}{\bar{v}_y} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (3.91)$$

Esta ecuación pudo ser resuelta utilizando las siguientes condiciones de borde:

$$z = 0 \quad \forall y \quad T = T_W \quad (3.92)$$

$$z = h \quad \forall y \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_h = -\frac{q}{k_{TM}} \quad (3.93)$$

$$y = 0 \quad \forall z \quad T = T_0 \quad (3.94)$$

donde:

T_W es la temperatura absoluta de pared de la superficie de evaporación;

T_0 es la temperatura absoluta de alimentación.

La resolución de la ecuación (3.91) se muestra en el Anexo B.2. De la resolución se observó que cuando la temperatura de la película descendente se aproximó a la temperatura de la pared, se cumplió que:

$$-\frac{\alpha}{\bar{v}_y} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (3.95)$$

Se propuso resolver esta ecuación para las siguientes condiciones de borde:

$$z = 0 \quad T = T_W \quad (3.96)$$

$$z = h \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_h = -\frac{q}{k_{TM}} \quad (3.97)$$

Por lo tanto se encontró que el perfil de temperatura tuvo un comportamiento lineal decreciente como el mostrado en la siguiente ecuación:

$$T = T_W - \frac{q}{k_{TM}}z \quad (3.98)$$

En la Figura 3.23 se observó el perfil de temperatura a lo largo del equipo desde la zona de alimentación ($y = 0$) hasta la zona de salida de residuo ($y = L$). La curva inició 50 °C, correspondiente a la temperatura de alimentación, y aumentó hasta hacerse casi asintótica (140 °C). Para lograr un cambio del 98 % de la temperatura se necesitó emplear aproximadamente el 0,21 % del largo del equipo. Esta primera sección representó una zona de menor eficiencia de separación. Sin embargo como fue pequeña respecto de la total, se puede concluir que la influencia de la temperatura de alimentación fue despreciable.

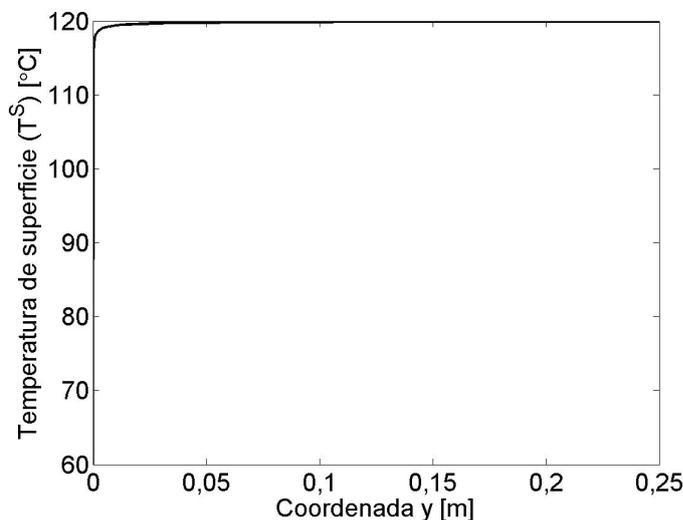


Figura 3.23: Perfil de temperatura en la película descendente

En la zona posterior al precalentamiento, la diferencia media entre la temperatura de la pared y la de superficie de evaporación, respecto de la temperatura de pared, fue de aproximadamente un 1,5 %. En la Figura 3.24 se aprecia la variable temperatura desde la pared a la superficie de evaporación en $y = L$. Se observó que el gradiente de temperatura radial fue despreciable frente a la temperatura a la que se trabajó. Con esto

se pudo concluir que la hipótesis de despreciar los gradientes de temperatura radiales fue aceptable.

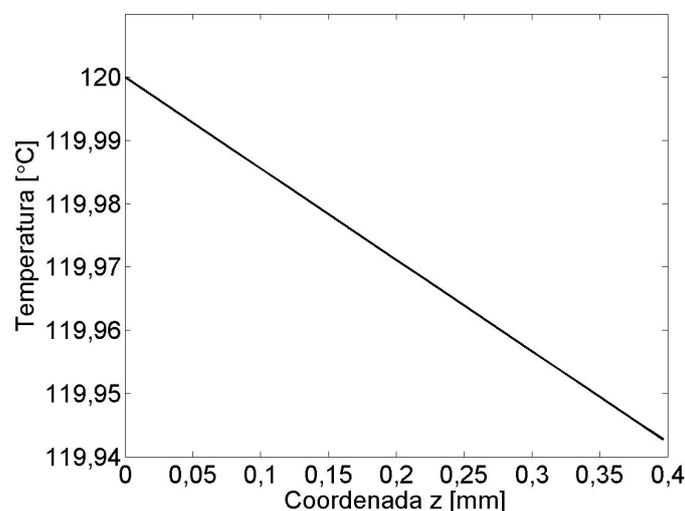


Figura 3.24: Perfil de temperatura en la película descendente a $y = L$

Los resultados de diferentes estudios (Cvengros y otros, 2000; Lutisan y otros, 2002; Batistella y Maciel, 1996) señalaron las ventajas y la eficacia del precalentador de la alimentación para temperaturas cercanas a las de la superficie de la película bajo condiciones de estado estacionario. En caso contrario, una porción de la superficie de evaporación fue usada de post-calentador, y la temperatura de evaporación en esta zona fue menor a la temperatura de ebullición de la superficie de la película. Dentro de un cierto rango, más allá del valor de la temperatura de entrada, el perfil de temperatura desarrollado alcanzó un valor asintótico; esto ocurrió cualquiera sea el modelo empleado, aproximado y no-aproximado. Hubo un gradiente de temperatura entre la temperatura de la pared y la temperatura superficial de la película, cuando se alcanzó la temperatura asintótica. El gradiente representó unos 10 K mm^{-1} y fue determinado principalmente por los parámetros físicos del líquido (conductividad térmica, viscosidad).

La temperatura superficial de la película fue un factor crucial para la tasa de evaporación, y representa la temperatura de operación en el evaporador. No existe razón para precalentar la alimentación más allá de esa temperatura. Precalentar la alimentación tiene la importancia tecnológica adicional que permite la desgasificación intensiva de los elementos inertes de la alimentación antes de llegar a la superficie de la evaporación, y reduce el riesgo de arrastre. Se debe tener en cuenta que el precalentador de la alimentación

tiene que ser económico, sin que genere daño térmico y trabajar en ausencia de oxígeno (en vacío) (Cvengros y otros, 2000).

Como se observa, todas las suposiciones hechas en el modelo fueron aceptables al momento de aplicarlas al modelo turbulento. Aun así, en la parte de modelado y validación apareció un error entre lo predicho por el modelo y los valores experimentales (Ver Sección 3.3.1). Esta diferencia no se debió necesariamente a la falta de bondad de predicción del modelo; en este caso, la principal causa pudo ser la definición de la mezcla representativa. Como se explicó en la Sección 3.3.1, se definió una combinación de cinco compuestos de un total de 17 compuestos detectados y puede ser que la aproximación no haya sido del todo exacta. Una forma de disminuir el error puede ser aumentando la cantidad de compuestos de la mezcla representativa, pero esto implica varios inconvenientes: el modelo se hace mucho más complejo a medida que se suman más compuestos, lo que a su vez, dificulta la resolución y optimización de los resultados, haciendo más difícil su utilización y aplicación; otro problema fue que la mezcla representativa depende ampliamente de las características de la materia prima, haciendo que el número de compuestos y las características reológicas cambien drásticamente a lo largo del tiempo, lo que significa tener que redefinir la mezcla representativa continuamente, y a su vez, adaptarlo para ser aplicable en el modelo.

3.4. Conclusión

Se ha desarrollado un modelo matemático del tipo fenomenológico que describió el proceso de destilación molecular basado en la ecuación de Langmuir-Knudsen y en trabajos previos ya mencionados. Este modelo permite trabajar con mezclas multicomponentes.

Con este modelo se pudo analizar la influencia de las diferentes variables operativas, destacando las variables de mayor sensibilidad en el proceso. El modelo también permitió describir el comportamiento de los fluidos dentro del equipo, estimar el tiempo de residencia, el orden de magnitud de la presión de trabajo y el consumo energético del proceso por unidad de tiempo.

Se implementó un procedimiento de estimación de propiedades termodinámicas y fenomenológicas para los diferentes ésteres etílicos de los ácidos grasos involucrados en la mezcla.

El modelo matemático desarrollado fue experimentalmente verificado, obteniendo una

buena concordancia con los valores predichos. Dicha verificación, no sólo corroboró la validez del modelo fenomenológico desarrollado, sino que también corroboró la buena estimación realizada en la predicción de las propiedades físico-químicas utilizadas.

Se ha aplicado el modelo matemático para optimizar el proceso de destilación molecular, buscando las condiciones que permitan una buena recuperación de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, con un alto grado de pureza. El modelo también permitió analizar la influencia de las diferentes variables operativas.

Dado que el modelo constó de simplificaciones que posibilitaron el análisis de varios compuestos simultáneamente, se comprobó que dichas simplificaciones presentan un buen ajuste con la realidad del fenómeno en cuestión.

Como resultado de la optimización, de los dos parámetros considerados como más importantes, las temperaturas de evaporación de ambas etapas, sólo una de dichas variables presentó un óptimo, la temperatura de la Etapa I con un valor de $T^1 = 119,4$ °C. Mientras que la temperatura de la Etapa II evidenció un comportamiento asintótico a partir de los $T^2 = 140$ °C, el cual fue restringido en $T^2 = 150$ °C a partir de datos de bibliografía como los adecuados para evitar la descomposición de estos compuestos altamente termolábiles.

Capítulo 4

Modelado del proceso de destilación molecular con redes neuronales artificiales

Intelligence is sometimes defined as the capacity of individual to adjust himself successfully to his environment – or to adjust the environment to his needs.

Tao of Jeet Kune Do (128)

Bruce Lee

4.1. Introducción

El objetivo en el presente capítulo fue describir el modelado con Redes Neuronales Artificiales (RNA). Así también, analizar el desempeño de las RNA para el proceso en dos etapas de destilación molecular, comparar con el modelo fenomenológico y realizar la optimización del proceso con este nuevo modelo.

Una red neuronal artificial simula una red neuronal biológica; es una nueva arquitectura de computación y una nueva arquitectura de algoritmización relativas a la computación convencional. Permite, usando operaciones computacionales simples (adiciones, multiplicaciones y elementos lógicos fundamentales), resolver problemas complejos, no lineales y estocásticos. Un algoritmo convencional para la resolución de estos problemas utiliza un complejo conjunto de ecuaciones, y su aplicación es restringida al caso particular en estudio. Una RNA, en cambio, es computacional y algorítmicamente muy simple y tiene características de autoorganización que le permite ser aplicada a un amplio rango de problemas (Graupe, 2007).

Para modelar con RNA se necesita contar con:

- Selección de la arquitectura de redes neuronales, de los métodos de aprendizaje y

de las funciones de transferencia posibles;

- Software que permita el manejo de los datos y resultados de manera adecuados;
- Conjunto de datos experimentales que cubran el rango mínimo y máximo de los valores que se usaran para entrenar la red y para comprobar la capacidad de la red.

Una RNA consiste en un conjunto de elementos simples conectados entre sí, los cuales intercambian información a través de las conexiones. Los principales elementos de las RNA son: elemento de procesamiento o neurona, entradas a la neurona, pesos de la conexiones entre las neuronas, función de activación y función de transferencia.

Existen más de 50 tipos de redes neuronales. Unas son más eficientes en optimización, otras se desempeñan mejor en el reconocimiento de patrones o en la minería de datos. La aplicación de una RNA está limitada por el tipo de red que se utiliza.

Los tipos de redes fundamentales usados en la actualidad son:

- La red que aplica *Backpropagation* es una RNA basada en la red perceptrón multicapa (MLP) que da una adecuada solución al aprendizaje de las capas ocultas (Rumelhart y otros, 1988).
- La red Hopfield es diferente en varios aspectos a la anterior, en especial en su característica de retroalimentación de señales entre neuronas.
- La red Counter-Propagation, que utiliza un método de entrenamiento no supervisado.

Existen nuevos tipos de redes que incorporan elementos de las anteriores, o las usan como base, pero los combinan con otros elementos de decisión, ya sean estadísticos o determinísticos.

El modelo más empleado en procesos como el estudiado en este trabajo es el Perceptrón Multicapa (MLP) con corrección de error utilizando el algoritmo *backpropagation*. Un diagrama ejemplo de un sistema de perceptrón multicapa se muestra en la Figura 4.1. En dicha figura se distinguen tres capas.

- Capa de entrada: las neuronas están conectadas con el exterior y reciben las variables de entrada.

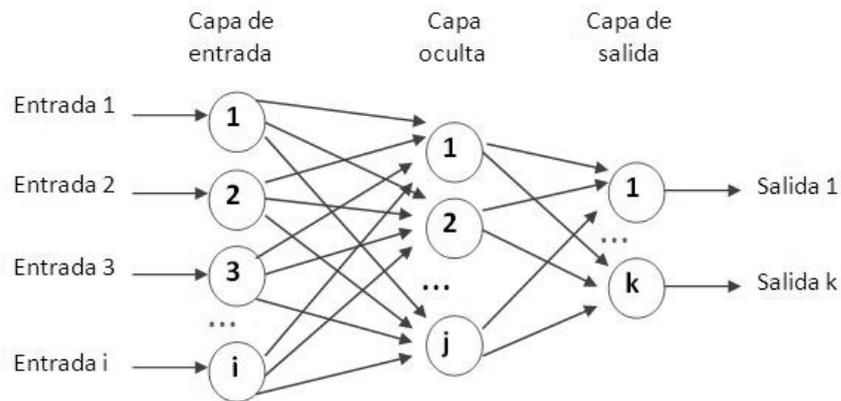


Figura 4.1: Ejemplo de arquitectura MLP.

- Capa oculta: En las capas ocultas las neuronas no tienen contacto con elementos externos, sino que se conectan solo a otras neuronas.
- Capa de salida: se recibe la información procesada por las neuronas de las otras capas y se transmite la señal de salida de la red.

Para comprender el funcionamiento de una red MLP es necesario conocer los principios de entrada y salida de una sola neurona o perceptrón.

Si se observa la Figura 4.2, se pueden distinguir los siguientes elementos:

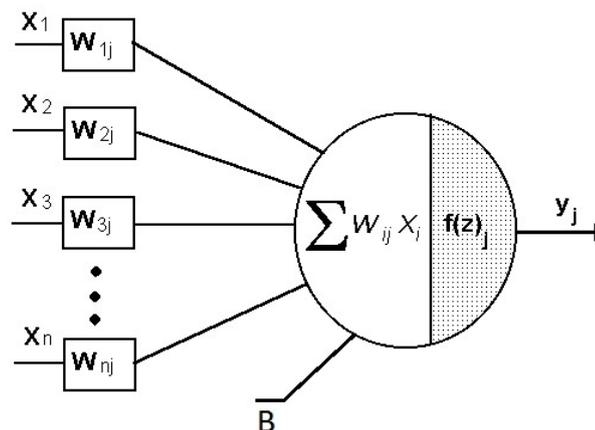


Figura 4.2: Ejemplo de perceptrón.

1. Entrada (X): Son los valores numéricos escalares de las variables de entrada;
2. Salida (Y): Son los valores numéricos escalares de las variables de salida;

3. Pesos (W): Es un valor escalar que refleja cuánto afecta una determinada variable a la neurona en cuestión;
4. Bias (B): El *bias* u *offset* es un escalar similar a un peso cuya entrada siempre es la unidad, este es un valor constante que se obtiene durante el entrenamiento;
5. Función de propagación: normalmente la función de propagación (también llamada de excitación o activación) es la suma de los valores de entrada a la neurona multiplicados por los pesos. Si el valor de la suma supera un valor específico (umbral), la neurona se activa y el número obtenido se introduce en la función de transferencia. La expresión matemática más comúnmente usada es la mostrada en la ecuación (4.1).

$$Z = \sum_i X_i \cdot W_i + B \quad (4.1)$$

donde:

W_i es el peso de las entradas (X_i);

Z es la salida nodal;

y B es el *bias*. Esto puede extenderse a redes de múltiples perceptrones, simplemente dando un valor Z_i a cada neurona.

$$Z_i = \sum X_{ij} \cdot W_{ij} + B \quad (4.2)$$

6. Función de activación:

Modifica el resultado de la función de propagación; puede existir o no dependiendo del modelo de la red.

7. Función de transferencia:

Se aplica al resultado de las funciones anteriores. Sirve para acotar la salida en los valores deseados. Los ejemplos más comunes son la sigmoidea, para acotar entre 0 y 1, y la tangente hiperbólica para acotar entre -1 y 1 . Su expresión matemática se muestra en la ecuación (4.3), donde F es un operador no lineal aplicado a Z que genera la salida Y .

$$Y = F(Z) \tag{4.3}$$

Para múltiples entradas y salidas:

$$Y_i = F(Z_i) \tag{4.4}$$

La función de transferencia más comúnmente usada es la sigmoidea, la cual es una función continua que satisface la ecuación:

$$Y_i = \frac{1}{(1 + e^{-Z_i})} = F(Z_i) \tag{4.5}$$

Cabe aclarar que las ecuaciones anteriores pueden ser expresadas de forma matricial, para simplificar su notación y trabajo si el software utilizado permite el cálculo matricial.

El modelo de perceptrón de una capa posee serias limitaciones en los problemas que puede resolver. Para superar estas limitaciones se desarrolló el modelo de perceptrón multicapa.

Una RNA de una sola capa puede resolver problemas de clasificación de puntos que existen en una región convexa abierta o cerrada; es decir una región donde dos puntos cualesquiera de esa región pueden ser conectados a través de una línea recta que pertenece completamente a esa región (Graupe, 2007). Se ha demostrado que una red de dos capas puede resolver problemas no convexos y que de tres o más capas prácticamente no hay límites definidos a los problemas que puede resolver.

4.1.1. Diseño de una Red Perceptrón Multicapa

Volviendo a la Figura 4.1 podemos ver que existen como mínimo dos capas, la de entrada y de salida. El número de neuronas asociado a cada una de estas capas está fijado por las variables de entrada y salida del problema a tratar.

Saber el número de neuronas de la capa oculta es motivo del diseño de la red e incluso un área de investigación en el actual desarrollo de redes neuronales. Existen pocos problemas donde uno puede predecir el número de neuronas para cada una de las capas ocultas.

El número de capas ocultas normalmente es 0, 1 o 2. En los problemas de optimización orientados a procesos, una capa oculta es suficiente para representar la no linealidad de la mayoría de los procesos involucrados.

Diseñar una RNA implica como mínimo realizar tres pasos:

1. Seleccionar la arquitectura y topología de la RNA;
2. Entrenar la RNA con datos experimentales;
3. Validar la capacidad de la RNA para predecir resultados.

4.1.1.1. Selección de la arquitectura

Luego de especificar el número de entradas a la red y el número de neuronas de la capa de salida, se determina la función de transferencia de la capa de salida con las especificaciones de las salidas del problema.

El número de neuronas de la capa oculta es un parámetro que debe ser propuesto y corroborado en la etapa de validación.

4.1.1.2. Entrenamiento de la red

El aprendizaje de una red es un proceso por el cual los parámetros libres de una RNA (los pesos y los bias) son ajustados a través de un proceso continuo de estimulación por parte del entorno donde se sitúa el sistema. Para una misma topología de RNA se puede trabajar con diferentes formas de aprendizaje; esto permite aumentar el área de aplicación de las RNA. La red utilizada en la simulación de este proceso es la red perceptrón multicapa (MLP) con el método de aprendizaje supervisado *backpropagation* (retro-propagación) (Simpson, 1992; Haykin, 2009). El algoritmo de *backpropagation* consiste en minimizar un error (usualmente el error cuadrático medio) por medio del gradiente descendiente.

Si el entrenamiento es satisfactorio, la RNA permitirá aproximar las relaciones no lineales presentes entre los datos de entrada y salida para los cuales fue entrenada.

Al comenzar el entrenamiento, los valores de los pesos son inicializados con valores aleatorios. A medida que el mismo avanza, estos valores se van modificando hasta encontrar el conjunto que consigue obtener los resultados deseados de la red (García, 2005; Haykin, 2009).

Para comprobar la evolución del entrenamiento se selecciona un criterio de performance, de entre varios criterios posibles propuestos.

Una vez entrenada la red, se presentan datos nuevos (de los cuales se conoce tanto la entrada y la salida) y se hace un test para comprobar la calidad del conjunto de pesos. En caso de no ser satisfactorio, se debe entrenar nuevamente la red, mientras que si ofrece un rendimiento óptimo, la red ya puede usarse para la tarea requerida.

Las redes que son entrenadas de la manera anteriormente descrita son redes supervisadas, ya que el entrenamiento ocurre frente a datos de salida que controlan la calidad del mismo. Durante esta fase, se puede calcular el error y modificar los pesos con el fin de disminuirlo (García, 2005; Haykin, 2009).

La regla *backpropagation* puede ocurrir por lotes o en serie. El aprendizaje por lotes acumula las variaciones de los pesos y al final de cada ciclo, actualiza a la vez todos los pesos. El aprendizaje en serie va actualizando los pesos cada vez que se presenta un dato. Una desventaja del aprendizaje en serie es que se debe respetar el orden de presentación de las entradas, mientras que en el aprendizaje por lotes el orden no tiene importancia. La ventaja del aprendizaje en serie es su velocidad mientras que la ventaja del aprendizaje por lotes es que se puede aplicar a la mayoría de los problemas.

Existen diferentes programas informáticos que permiten manejar redes neuronales de manera sencilla. Uno de los más potentes, es el *Toolbox* de Redes Neuronales de MatLab o *toolbox neuralnetwork* de MatLab 8.3 (Mathworks, 2014) de la empresa *MathWorks*. Una de las decisiones que debe realizar el analista a la hora de diseñar una red neuronal es elegir el algoritmo de aprendizaje. El *Toolbox* de MatLab ofrece diferentes algoritmos. Un algoritmo que es rápido y consigue soluciones satisfactorias para un problema puede no ser eficaz para otro, o se vuelve muy lento. Hay veces que es preferible un algoritmo que trabaje de manera lenta, debido al resultado que se quiere obtener, y otras veces se necesita rapidez y la precisión de los datos no es tan importante. El algoritmo Levenberg-Marquardt es uno de los más utilizados.

4.1.1.3. Validación y Prueba

Normalmente cuando se entrena una red neuronal, se ingresan datos extras de validación, los cuales sirven para realizar una parada temprana del entrenamiento. Una de las causas de la detención del entrenamiento es debido a que el error en los datos de validación

aumenta a medida que el error en los datos de entrenamiento disminuye; en este caso el entrenamiento falla y es necesario reiniciarlo.

La validación durante el entrenamiento es opcional pero la fase de prueba es algo necesario a la hora de utilizar redes neuronales. Esta etapa puede incluirse en el entrenamiento o realizarse luego del mismo. Básicamente se utiliza la red ya entrenada para simular datos conocidos que no estuvieron presentes en el conjunto de entrenamiento y se observa el error de la misma. A fines prácticos podemos considerar que el error de la red neuronal será el presente en esta fase, siempre que sea el mayor error presente.

La existencia de estas dos etapas es una de las razones por la cual se hace necesario un número importante de datos experimentales para asegurar que la red trabaja correctamente.

4.2. Materiales y metodología

Se desarrolló un modelo predictivo usando técnicas de redes neuronales artificiales para representar el proceso de concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 por destilación molecular. Para el desarrollo del modelo se utilizaron datos experimentales obtenidos en los ensayos presentados en el Capítulo 3. Además, se analizaron dos alternativas de modelado RNA diferentes. Por un lado, se analizó un modelo que representa todas las variables (internas y globales) en el proceso, y por otro lado, un modelo simulando solamente las variables de entrada y salida del proceso. Finalmente, se utilizó el modelo para obtener las condiciones óptimas de trabajo

La Alternativa A (modelo global) modela el proceso global de las dos etapas como un solo proceso, sin intervenir variables de corrientes internas. La Alternativa B (modelo por etapas), consistió en el desarrollo de un modelo de RNA para cada etapa de destilación molecular, las cuales fueron simuladas según una estructura secuencial de modelado.

En ambas alternativas se trabajó con una red multicapa, compuesta por una capa de entrada, una de salida y una capa oculta. La capa oculta fue agregada para que sus neuronas permitan un mapeo no lineal del sistema.

En la Tabla IV.1 se muestra los parámetros involucrados en la construcción de las RNA para cada alternativa, en el esquema de la Figura 4.3 se muestra la disposición de las corrientes en el proceso de destilación molecular de las dos etapas en estudio. Se puede apreciar que en las variables de salida solo se especificaron las involucradas con las

corrientes de destilado; esto se debió a que las variables de las corrientes de residuo son linealmente dependientes con las demás corrientes y pueden ser calculadas posteriormente con una balance de masa. Esto mismo ocurrió con la cantidad de composiciones especificadas por corriente; se deben especificar todas las composiciones menos una ya que el total debe sumar uno.

Tabla IV.1: Variables y parámetros involucrados en la red neuronal artificial utilizada en el proceso de destilación molecular.

	Alternativa A: Modelo global		Alternativa B: Modelo por etapas	
	Etapa I	Etapa II	Etapa I	Etapa II
Entrada	T^1	$T^1 T^2$	T^1	$T^2 w_{\omega 3}^{R^1}$ R^1/F
Salida	$w_{\omega 3}^{D^1}$ D^1/F	$w_{\omega 3}^{D^1} w_{\omega 3}^{D^2}$ $D^1/F D^2/F$	$w_{\omega 3}^{D^1}$ D^1/F	$w_{\omega 3}^{D^2}$ D^2/R^1
Neuronas de la capa oculta	3	4	3	5

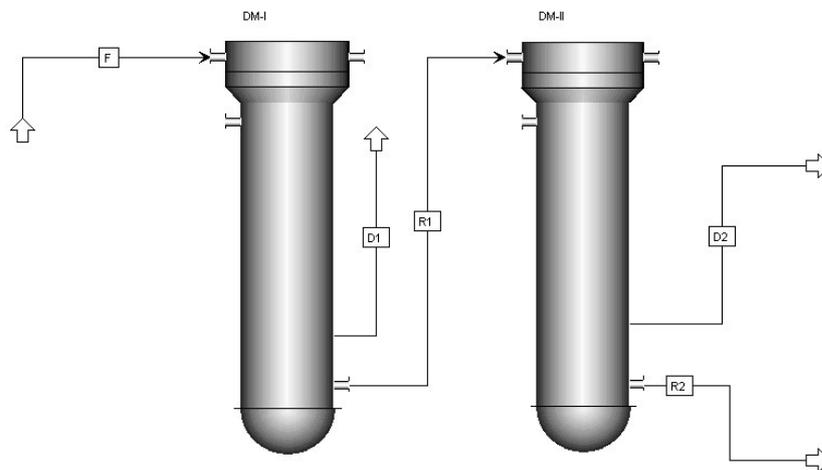


Figura 4.3: Esquema de las etapas de destilación molecular.

- Modelo global (A):** Este modelo abarcó la operación de las dos etapas simultáneamente, considerando como variable de entrada únicamente las temperaturas de operación de cada etapa, y como variable de salida, las relaciones de las corrientes de Destilado/Alimentación y las respectivas fracciones másicas de la corriente de destilado.

- **Modelo por etapas (B):** El modelo por etapas simuló cada etapa en forma individual y secuencial. Para la Etapa I, se ingresó la temperatura de operación, y la salida es la relación másica de Destilado/Alimentación y las respectivas fracciones másicas de la corriente de destilado. El modelo de la Etapa II tomó la salida del modelo de la Etapa I, por lo que las entradas de este modelo fueron las fracciones másicas de entrada y la temperatura de operación de la Etapa II, y las salidas fueron la relación másica de Destilado/Alimentación y las respectivas fracciones másicas de la corriente de destilado.

Las especificaciones del entrenamiento se encuentran en el Anexo C. Por otro lado, a causa de que no todos los entrenamientos y topologías de redes lograban describir satisfactoriamente el proceso estudiado, debido a la alta no linealidad del proceso analizado, se ha desarrollado un algoritmo que busca aquellas redes que lograron el mejor desempeño, el diagrama de flujo de dicho algoritmo se encuentran en la Sección C.2 del Anexo C.

4.2.1. Herramientas de análisis matemático

Para analizar los modelos se recurrió a las herramientas presentadas en la Sección 3.2.6, con esta metodología se obtuvo la bondad de ajuste de los modelos y el intervalo de predicción para valores futuros.

Para comparar la precisión de cada modelo se utilizó el método de la Elipse (Riu y Rius, 1996). Este modelo realiza una regresión lineal entre los datos experimentales y las salidas de los modelos. A partir de las ordenadas al origen y pendientes de las regresiones obtenidas construye una elipse por cada modelo, donde el punto ideal representa los datos experimentales y los semiejes de las elipses son proporcionales al error cometido por los modelos. Un modelo es más exacto que otro cuando la distancia de los semiejes a su centro es menor que otro, un modelo es más preciso que otro cuando el punto ideal se acerca al centro de la elipse. Un modelo deja de representar un fenómeno cuando este no contiene el punto ideal.

4.2.2. Elaboración de los programas

Para la escritura de los programas se utilizó el intérprete MatLab 8.3 en su lenguaje nativo. Dado el gran número de cálculos y costo computacional se realizó una programación en paralelo para computadoras de múltiples núcleos (Kepner, 2009).

4.3. Resultados y discusión

Con los resultados experimentales se entrenaron los dos modelos de RNA empleando como entrada los datos de la Tabla IV.1. Siguiendo la metodología presentada en la Sección 3.2.6 se obtuvieron las Figuras 4.4 y 4.5, donde muestran la regresión lineal entre los Objetivos (los datos experimentales utilizados para entrenar la red) y las Salidas (resultados del modelo RNA para las dos alternativas).

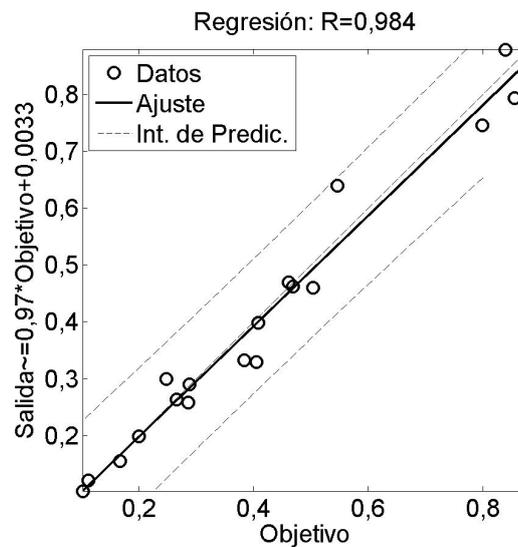


Figura 4.4: Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas para la Alternativa A del modelo con RNA del proceso de destilación molecular.

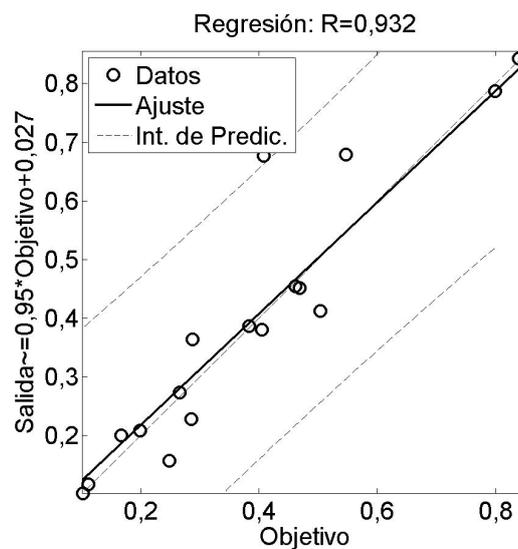


Figura 4.5: Regresión lineal entre los Objetivos y las Salidas para la Alternativa B del modelo con RNA del proceso de destilación molecular.

De las dos alternativas de modelos RNA propuestas, la Alternativa A resultó con

$R = 0,984$, mientras que la Alternativa B con un $R = 0,932$. El modelo que mejor representó el proceso de destilación molecular de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 fue la Alternativa A.

Se puede observar en la Figura 4.4 que hubo un alto acercamiento entre el intervalo de predicción y la regresión, por lo que se puede asegurar que las predicciones futuras del modelo serán de confianza. Por otro, lado se observa que en la Figura 4.5 el intervalo de predicción fue más amplio que en el caso anterior, lo que se correspondió con un valor de R menor para la alternativa B.

En la Tabla IV.2 se muestran los resultados comparativos de la relación de flujo de destilado de la Etapa II respecto al flujo de alimentación al proceso para la Alternativa A, donde se comparan los resultados obtenidos experimentalmente, con el modelo matemático planteado a partir de los conceptos fenomenológicos, y los resultados del modelado con RNA. Se muestran además los errores de ambos modelados respecto de los datos experimentales. En la Figura 4.6 puede observar cómo se comportó la Alternativa A para valores intermedios a los experimentales. En general, la Alternativa A resultó con menor error que el modelo fenomenológico, excepto para las temperaturas $T^1 = 100\text{ °C}$ y $T^2 = 100\text{ °C}$, y para $T^1 = 110\text{ °C}$ y $T^2 = 140\text{ °C}$.

Tabla IV.2: Comparación de la relación Destilado/Alimentación en la Etapa II entre el modelo fenomenológico (Fenom.), la alternativa A del modelo RNA y datos experimentales (Exp.).

		D^2/F [%]				
T^1 [°C]	T^2 [°C]	Experimental	Fenomenológico	Error	RNA alt. A	Error
85	100	40,9	34,2	16,4	39,9	2,5
85	115	79,9	72,5	9,3	74,5	6,8
85	140	84,0	76,1	9,4	87,9	4,7
100	100	24,8	27,6	11,3	30,0	20,7
100	115	50,4	58,7	16,3	46,0	8,7
100	140	54,7	62,5	14,2	64,0	17,0
100	150	56,6	62,5	10,5	79,3	7,3
125	140	10,3	8,7	15,7	10,2	0,3
125	150	11,2	8,7	22,4	12,1	8,8

En la Tabla IV.3 se muestran los resultados de la fracción másica de ésteres etílicos de

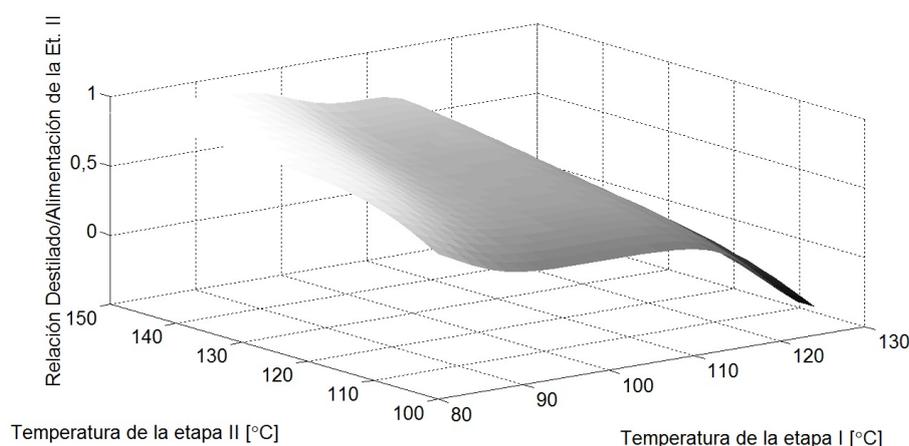


Figura 4.6: Relación Destilado/Alimentación en la Etapa II para la Alternativa A del modelo con RNA del proceso de destilación molecular..

ácidos grasos omega-3 en la corriente de destilado de la Etapa II, donde se comparan los resultados obtenidos con los modelos y los datos experimentales y se muestra el error de ambos modelos. En la Figura 4.7 se puede apreciar cómo se comporta la Alternativa A para valores intermedios a los experimentales. En este caso, nuevamente el modelo RNA Alternativa A resultó con menor error en comparación con el modelo fenomenológico, excepto para las temperaturas $T^1 = 85 \text{ °C}$ y $T^2 = 115 \text{ °C}$, $T^1 = 100 \text{ °C}$ y $T^2 = 140 \text{ °C}$, y $T^1 = 100 \text{ °C}$ y $T^2 = 150 \text{ °C}$.

Tabla IV.3: Comparación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la Etapa II entre el modelo fenomenológico (Fenom.), la alternativa A del modelo RNA y datos experimentales (Exp.).

T^1 [°C]	T^2 [°C]	$w_{\omega_3}^{D^2}$ [%]				
		Experimental	Fenomenológico	Error	RNA alt. A	Error
85	100	16,7	14,8	11,2	15,5	7,2
85	115	28,6	27,5	4,0	25,8	9,8
85	140	28,8	30,7	6,4	29,0	0,6
100	100	20,0	16,9	15,3	19,8	0,8
100	115	26,6	30,0	12,6	26,4	1,0
100	140	40,5	34,0	16,1	32,9	18,8
100	150	38,4	34,0	11,3	33,3	13,2
125	140	46,9	42,5	9,3	46,2	1,6
125	150	46,2	42,5	7,9	46,9	1,6

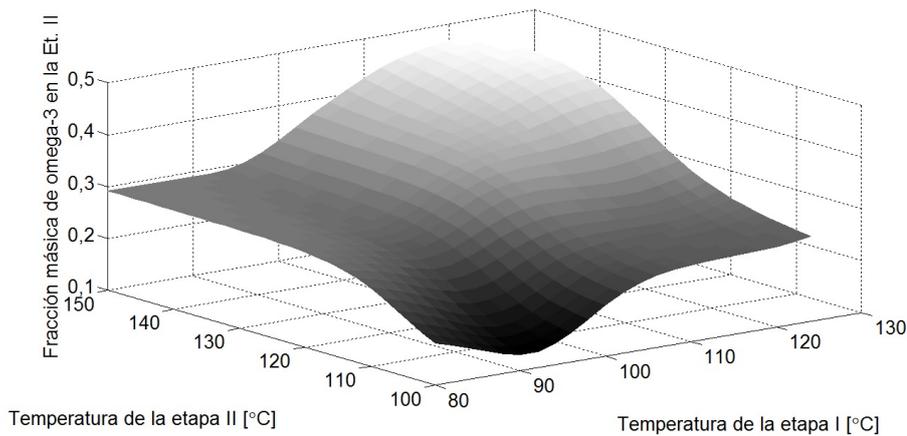


Figura 4.7: Fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II.

Un gran número de trabajos (Cvengros y otros, 2000; Batistella y Maciel, 1996; Prampero y otros, 2008) demostraron que el fenómeno de destilación molecular presenta un comportamiento uniforme y homogéneo para todas las variables operativas, en las cuales no existe un comportamiento oscilante o errático. Este análisis fue de gran valor al momento de buscar una arquitectura de RNA propicia para el problema en cuestión. Por ejemplo, se observó que al aumentar el número de neuronas de la capa oculta, es frecuente la aparición de *overfitting* (o sobreajuste), efecto por el cual el modelo realiza un buen ajuste a los datos de entrada, pero no representa el comportamiento real del sistema para valores intermedios de los datos experimentales. Mediante el conocimiento fenomenológico del problema, fue posible descartar arquitecturas que condujeron a resultados no factibles. Por lo tanto, con pocos datos experimentales se puede obtener un buen modelo de RNA para representar el fenómeno de destilación molecular y sin grandes complicaciones matemáticas, pero un conocimiento fenomenológico es de gran utilidad para entender el fenómeno que ocurre y así poder controlar el correcto entrenamiento del modelo RNA.

A continuación se presenta un análisis del efecto de algunas variables operativas sobre los objetivos buscados. A medida que aumentó la temperatura de evaporación de la Etapa I, la cantidad evaporada de mezcla se incrementó por cuanto se produjo un aumento de la transferencia de calor a través de las paredes de la película de evaporación. Este aumento de la cantidad de destilado total, sin embargo, fue acompañado con un aumento en la cantidad de los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 que se estarían perdiendo por una corriente de destilado por la cual se espera eliminar principalmente los compuestos

más livianos que los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3. Este efecto no deseado evidencia la existencia de un límite óptimo en la temperatura de evaporación de esta etapa.

En la Figura 4.8 se presenta la influencia de la temperatura de evaporación de la Etapa I (T^1), sobre la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II ($w_{\omega_3}^{D^2}$) y sobre la cantidad másica de destilado de la Etapa II respecto de la alimentación al proceso, D^2/F . En este caso la temperatura de la Etapa II (T^2), se fijó en 140 °C. Dado que un aumento de la temperatura de evaporación de la Etapa I produjo mayor cantidad de destilado en dicha etapa y por ende, menor cantidad de residuo alimentado a la etapa II, entonces el destilado en la Etapa II disminuyó. No obstante, la consecuencia en la concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II fue beneficiosa, por cuanto dicha concentración aumentó. Esto evidencia la posibilidad de una situación de punto óptimo de trabajo, en el cual se obtenga una alta concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el producto deseado, pero conservando un buen rendimiento de dichos componentes.

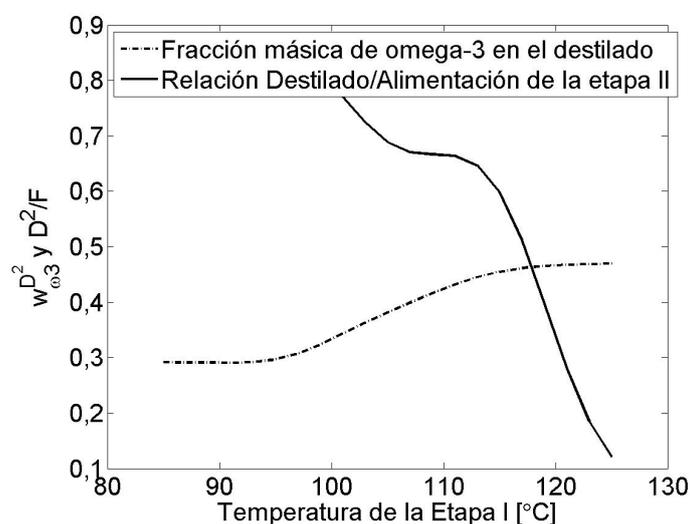


Figura 4.8: Variación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II ($w_{\omega_3}^{D^2}$) y en la cantidad másica relativa de destilado, D^2/F , en función de la temperatura de evaporación de la Etapa I para cuando $T^2 = 140$ °C, utilizando la Alternativa A.

El efecto de la temperatura de evaporación de la Etapa II (T^2) sobre la composición de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II y sobre la cantidad másica de destilado de dicha etapa respecto de la alimentación al proceso (D^2/F) se presenta en la Figura 4.9. En este caso la temperatura de la Etapa I se fijó en 120 °C.

El aumento de T^2 ocasionó un aumento en la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en la corriente de destilado de la Etapa II tomando un valor asintótico en la fracción máxima alcanzable. La relación de destilado/alimentación mostró el comportamiento esperado en que a mayor temperatura mayor fue la cantidad de destilado obtenido.

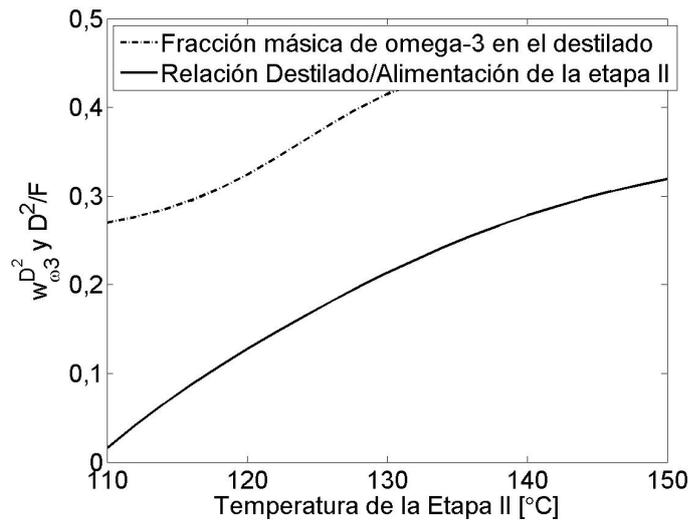


Figura 4.9: Variación de la fracción másica de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 en el destilado de la Etapa II ($w_{\omega_3}^{D^2}$) y en la cantidad másica relativa de destilado, D^2/F , en función de la temperatura de evaporación de la Etapa II para cuando $T^1 = 120$ °C, utilizando la Alternativa A.

El modelado fenomenológico riguroso de la destilación molecular aporta importante información acerca del desempeño de la operación y de los fenómenos físicos que tienen lugar (Batistella y Maciel, 1996; Lima y otros, 2011). Sin embargo, como se demostró en las diferentes situaciones de aplicación de este trabajo, el modelado con RNA resultó una herramienta muy útil para modelar un proceso de destilación molecular, obteniendo modelos de gran precisión y evitando la complejidad matemática de un modelo fenomenológico complejo. El uso de métodos combinados de modelados en la operación de destilación molecular está siendo cada vez más estudiado para aprovechar las ventajas de diferentes técnica (Lima y otros, 2011; Hui y otros, 2011).

4.3.1. Comparación de modelos en la optimización

Siguiendo el planteo mostrado en las Secciones 3.2.7 y 3.2.7 se procedió a optimizar el proceso de destilación molecular de ésteres etílicos en dos etapas. Se obtuvo que para la Alternativa A (modelo RNA global) el punto óptimo de temperatura de la Etapa I fue

a una temperatura de 120,3 °C, mientras que para la Alternativa B (modelo RNA por partes) el punto óptimo de temperatura de la Etapa I fue a 113,4 °C. Los resultados de la optimización obtenidos tanto para el modelo fenomenológico simplificado como para la Alternativa A se muestran en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4: Comparación de modelos en el punto óptimo de operación entre el modelo fenomenológico y la Alternativa A.

	Modelo fenomenológico	Modelo RNA global (Alternativa A)
Rec. de livianos (EE-AP y EE-AO) de la Etapa I [%]	75,3	79,2
Frac. másica de livianos (EE-AP y EE-AO) en la Etapa I	81,5	83,5
Rec. de EE-EPA más EE-DHA de la Etapa II [%]	43,0	45,9
Frac. másica de EE-EPA más EE-DHA en la Etapa II	49,9	45,6

La alternativa B del modelo RNA mostró desviaciones superiores al 30 % respecto a lo obtenido con los demás modelos. La alternativa A ajustó al fenómeno en forma muy cercana a como lo hace el modelo fenomenológico simplificado, pero la Alternativa A presentó un mejor ajuste en el punto óptimo. En la Figura 4.10 se puede apreciar la comparación de los diferentes modelos por medio del método de la Elipse (Riu y Rius, 1996). En dicha figura se puede apreciar que los tres modelos contuvieron los datos experimentales representados por el punto ideal, esto quiere decir que los tres modelos pudieron predecir el comportamiento del fenómeno estudiado, pero la Alternativa A del modelado RNA y el modelo fenomenológico predijeron los resultados experimentales (punto ideal) con una precisión superior a la Alternativa B del modelado RNA. También puede observarse que la Alternativa A del modelado RNA fue más preciso que el modelo fenomenológico.

Como puede apreciarse, el modelado con RNA puede plantearse como una alternativa al modelo fenomenológico y así evitar la gran complejidad matemática y la profundidad del conocimiento que esta demanda. Además, el modelado con RNA no provee ningún

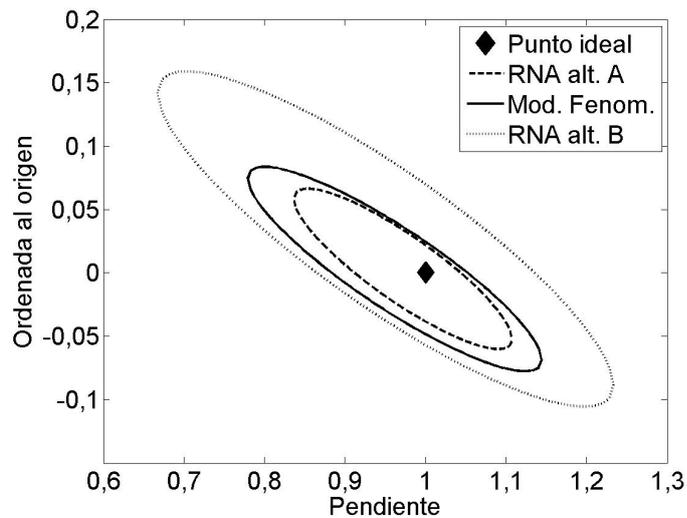


Figura 4.10: Elipse de los diferentes modelos, construido a partir de las ordenas en el origen y pendiente de la regresión lineal entre datos experimentales y las salidas de los modelos. El punto ideal representa los datos experimentales.

tipo de información adicional fuera de información para la cual. Si se desea aumentar la complejidad para que provea de más información el modelo pierde precisión, problema que solo puede ser solventado con un volumen mayor de información requerido en el momento entrenamiento (Haykin, 2009).

El modelado fenomenológico riguroso de la destilación molecular aporta importante información acerca de la performance de la operación y de los fenómenos físicos que tienen lugar (Pramparo y otros, 2008; Lima y otros, 2011). Sin embargo, el modelado con RNA resultó una herramienta muy útil para modelar un proceso de destilación molecular, obteniendo modelos de gran precisión y evitando la complejidad matemática e idealizaciones de un modelo fenomenológico; si bien el modelado con RNA presentó el problema de la necesidad de numerosos datos experimentales. El uso de métodos combinados de modelados en la operación de destilación molecular permite aprovechar las ventajas de cada técnica: los modelos fenomenológicos rigurosos pueden predecir la influencia que tiene cada una de las variables operativas y describir el fenómeno que ocurre en el interior del equipamiento o cómo las variables afectan el rendimiento del proceso; sin embargo, este tipo de modelado no puede predecir sin aumentar bastante la complejidad matemática el comportamiento de ciertas variables funcionales del equipo (Lima y otros, 2011). En cambio, un modelo RNA, no da ninguna información sobre el fenómeno puntual que ocurre, pero puede predecir efectos de las variables operativas por medio de un adecuado

entrenamiento de la red (Shao y otros, 2007).

4.4. Conclusión

El modelado con redes neuronales artificiales permitió predecir el comportamiento de un proceso de destilación molecular en dos etapas, para concentrar ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3. Los resultados demostraron que una RNA puede ser una alternativa al modelo fenomenológico. A pesar de que el modelo RNA no predice los fenómenos que tienen lugar en la destilación molecular, se obtiene un modelo simplificado, sin la necesidad de recurrir a suposiciones o idealizaciones a las que sí está sujeto un modelo fenomenológico. Esto resulta de gran interés ya que lo que se está analizando es un proceso completo de separación, donde la información acerca del proceso de obtención de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 puede ser de difícil obtención o el modelo que lo describe es demasiado complejo para una aplicación rápida y práctica.

De las dos alternativas planteadas con RNA (un modelo global de predicción y un modelo predictivo de etapas secuenciales), el modelo global fue el que mejor se adaptó a los resultados experimentales, con el número mínimo de datos de entrada para el desarrollo y la formación de la RNA.

Se utilizó el modelo global para realizar la optimización del proceso. Las condiciones óptimas para la destilación molecular fueron de $T^1 = 120,3$ °C para la Etapa I y de $T^2 = 140$ °C para la Etapa II, lográndose una concentración final de omega-3 de un 45,6 % kg kg^{-1} , y un rendimiento del 83,5 % kg kg^{-1} respecto a lo alimentado al proceso.

Capítulo 5

Análisis sensorial y estabilidad química del concentrado de omega-3

Ob nicht Natur zuletzt sich doch ergründe

Weimarer Ausgabe (IV,15)

Johann Wolfgang von Goethe

5.1. Introducción

El objetivo en este capítulo fue determinar las características sensoriales del producto concentrado en omega-3 y analizar su estabilidad química y sensorial durante el almacenamiento.

La frase “calidad de los alimentos” tiene diferentes acepciones dependiendo del tipo de profesional que la utiliza; para los nutricionistas es sinónimo de valor nutricional, para los microbiólogos es sinónimo de seguridad alimentaria y para los químicos de alimentos es sinónimo de estabilidad química. Aunque estas definiciones son correctas, quienes deciden la compra o no de los alimentos son los consumidores, los cuales son los árbitros finales de la definición de “calidad de los alimentos”. Por tanto, la medición de la calidad de los alimentos incluye la valoración que los consumidores hacen y es considerada en la discusión sobre qué es la calidad de un alimento y cómo se preserva la misma durante el almacenamiento. Para definir la calidad de los alimentos en términos de la percepción de los consumidores, se establecen factores y mecanismos sensoriales y químicos que se producen en los alimentos y el modo en cómo son percibidos por los consumidores teniendo en cuenta las bases fisiológicas de estas percepciones (Cardello, 1998). A continuación, y dado el tema de estudio en esta tesis, se presentan conceptos elementales sobre la calidad sensorial y la calidad química de los alimentos con especial énfasis en el deterioro lipídico.

5.1.1. Calidad Química: Lípidos

Los lípidos son uno de los componentes principales de los alimentos de origen vegetal y animal. No hay una definición precisa disponible para el término lípido; por lo general incluye una amplia categoría de compuestos que tienen algunas propiedades comunes y composicionales similares. Entre las más conocidas definiciones se encuentra la de Christie (1982): “los lípidos son una gran variedad de productos naturales que incluyen ácidos grasos y sus derivados, esteroides, terpenos y carotenoides, que tienen en común una marcada solubilidad en solventes orgánicos como éter dietílico, hexano, benceno, cloroformo o metanol”. Kates (1986) dice que los lípidos son sustancias que (a) son insolubles en agua, (b) solubles en solventes orgánicos, (c) que contienen largas cadenas carbonadas en sus moléculas y (d) que están presentes o derivan de organismos vivos. Estas definiciones de uso común presentan el problema de que algunos ácidos grasos (por debajo de cuatro átomos de carbono) son completamente miscibles en agua e insolubles en solventes no polares. Para un gran número de investigadores las características comunes y únicas de los lípidos se refieren a su solubilidad y no a sus características estructurales (Belitz y otros, 2009; Akoh y otros, 2003).

A continuación se listan las reacciones más importantes que ocurren en los lípidos:

- Hidrólisis: ruptura de la unión éster para que pueda dar un alcohol y un ácido.
- Transesterificación: cambio del glicerol por otro alcohol.
- Hidrogenación: incorporación de hidrógeno en los dobles enlaces. Consiste en incorporar hidrógeno. La hidrogenación produce el endurecimiento de los aceites para dar grasas.
- Autooxidación: se da en los grupos metilenos adyacentes a los dobles enlaces. También se la llama peroxidación lipídica y la consecuencia de esto es el deterioro de los lípidos o enranciamiento.

5.1.1.1. Química de los Lípidos: Autooxidación

La oxidación de los lípidos es una de las principales causas de deterioro en los alimentos, lo que representa un gran interés económico para la industria alimentaria. La peroxidación lipídica es una reacción con oxígeno molecular y es la principal reacción implicada en el

deterioro producido por la oxidación de los lípidos. Al oxidarse, los lípidos dan lugar a la aparición de sabores y olores desagradables en los alimentos que lo contienen, lo que hace que sean inaceptables para el consumidor o que reduzca la vida útil del alimento. También sufre deterioro en la calidad nutricional y algunos de los productos que se forman en la oxidación de los lípidos son tóxicos para la salud de los consumidores (Belitz y otros, 2009).

Los radicales libres son definidos como cualquier especie química que tiene uno o más electrones desapareados. Esta amplia definición incluye a los átomos de hidrógeno, átomos de metales de transición y moléculas de oxígeno. Una de las principales áreas en las cuales los radicales libres de carbono y de oxígeno están involucrados es en la auto-oxidación de los lípidos (Hamilton y otros, 1997).

Durante la peroxidación lipídica, el lípido es convertido en un intermediario el cual subsecuentemente se convertirá en un derivado lipídico. Posteriormente ocurre el desarrollo de la rancidez que lleva a que el derivado lipídico genere el olor desagradable conocido como “off-flavor” (O’Brien, 2009).

El mecanismo simplificado de la autooxidación consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación de la cadena (Belitz y otros, 2009).

1. **Iniciación:** todas las reacciones de iniciación resultan en la formación de radicales activos libres que pueden ser asignados para las reacciones de propagación. En la iniciación hay una sustracción de un hidrógeno α -metilénico (fácilmente extraíble debido a la influencia activadora del doble o los dobles enlaces vecinos) lo cual forma radicales libres, lo cual es potenciado con la presencia de catalizadores como los metales y la luz.

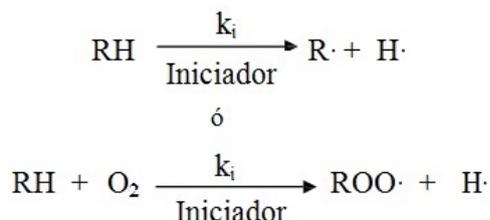


Figura 5.1: Iniciación de la oxidación.

La segunda reacción $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow$ radicales libres, tiene una energía de activación alta (aproximadamente de unos $8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) lo cual la hace termodinámicamente

difícil o no espontánea. Para que esta reacción ocurra se debe recurrir a la acción de catalizadores. Como ya se ha mencionado, la etapa de iniciación tiene lugar por descomposición de un hidroperóxido mediante un catalizador metálico o por exposición a la luz, siendo el oxígeno singulete la especie activa implicada, actuando como sensibilizadores de los pigmentos de las plantas y los tejidos animales (básicamente en las clorofilas y las mioglobinas).

2. Propagación: cuando hay un número suficiente de radicales libres, la reacción en cadena se propaga al captar átomos de hidrógeno en las posiciones alílicas (posiciones α de los dobles enlaces). En estas posiciones se produce la adición de oxígeno para producir radicales peróxidos ($ROO\cdot$); estos a su vez captan hidrógeno de los grupos α -metilénicos RH de otras moléculas para dar hidroperóxidos $ROOH$ y grupos $R\cdot$; quienes reaccionan con el oxígeno repitiéndose nuevamente la secuencia de reacción. La estabilización por resonancia de las especies $R\cdot$, en donde se produce un cambio en la posición del doble enlace, da lugar a la formación de hidroperóxidos isoméricos que a menudo contienen grupos dienos conjugados.

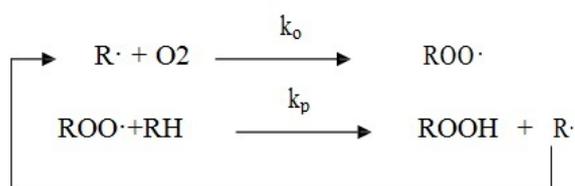


Figura 5.2: Propagación de la oxidación.

3. Terminación: las reacciones de propagación se terminan cuando dos radicales se unen para compartir sus electrones desapareados.

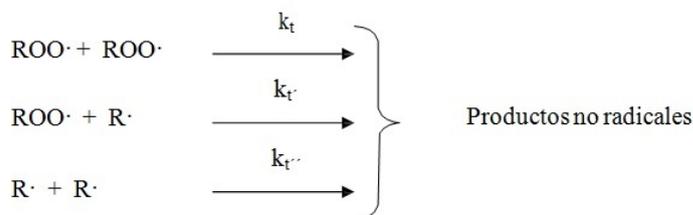


Figura 5.3: Terminación de la oxidación.

Los productos primarios de la autooxidación lipídica (hidroperóxidos) son inestables e intervienen en numerosas y complejas reacciones de ruptura e interacción con for-

mación de compuestos capaces de producir aromas y que además son biológicamente activos (Fennema, 2000; Nawar, 1998).

Los hidroperóxidos se rompen en varias etapas dando lugar a una amplia variedad de productos de descomposición. Cada hidroperóxido origina una serie de productos de ruptura iniciales típicos de cada uno de ellos que dependen de su posición en la molécula originaria; estos compuestos pueden experimentar oxidaciones y descomposiciones posteriores contribuyendo con una gran cantidad de productos radicalarios.

Los hidroperóxidos se van degradando a medida que se van formando. En las primeras etapas de la autooxidación, la velocidad de formación es mayor que la descomposición, pero en las últimas etapas ocurre lo contrario.

La primera etapa de la descomposición de los hidroperóxidos es la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno del grupo hidroperóxido ($ROOH$), dando lugar al radical alcoxilo ($RO\cdot$) y a un radical hidroxilo ($\cdot OH$).

La segunda etapa de esta descomposición es la ruptura del enlace carbono-carbono a uno u otro lado del grupo alcoxilo. En general, la ruptura por el lado ácido (el lado carboxilo o éster) da lugar a la formación de un aldehído y un ácido (o éster) y por el lado hidrocarbonado (o metil) a un hidrocarburo y a un oxoácido (u oxoéster). Sin embargo, si en tal ruptura aparece un radical vinílico, se forma un grupo aldehído (Boskou y Elmadfa, 1999).

5.1.1.2. Técnicas para medir la oxidación de los lípidos

La oxidación de los lípidos es un proceso sumamente complejo que implica numerosas reacciones que dan una gran variedad de compuestos químicos. La descomposición por oxidación tiene gran importancia desde el punto de vista de la aceptabilidad como de la calidad nutritiva de los productos alimentarios. Se han desarrollado varios métodos para medir el grado de oxidación pero ninguna prueba por sí sola puede cuantificar el avance de las reacciones de oxidación en todas las etapas; por ello en la mayoría de los estudios se utiliza combinación de estas técnicas de análisis. A continuación se presentan algunas técnicas de análisis (Fennema, 2000; Belitz y otros, 2009):

1. Índice de peróxido: los peróxidos son los productos iniciales de las reacciones de autooxidación y pueden medirse mediante técnicas basadas en su capacidad para

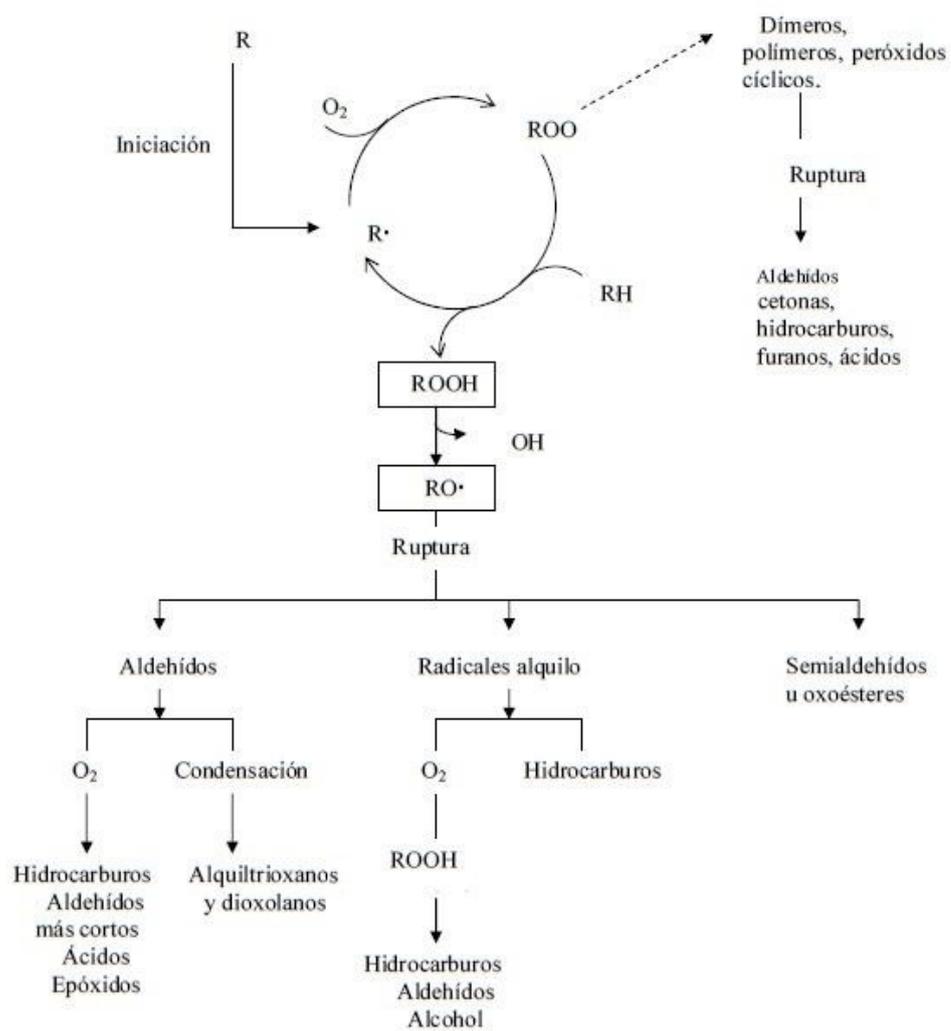


Figura 5.4: Autooxidación de lípidos.

formar yodo a partir del yoduro de potasio o para oxidar los iones ferrosos a férricos. Su concentración generalmente se expresa en miliequivalentes de oxígeno por kilogramo de muestra lipídica.

2. Análisis con ácido tiobarbitúrico (TBA): es uno de los análisis más utilizados para la evaluación de la extensión de la oxidación en los lípidos. Los productos de oxidación de los sistemas insaturados dan productos de reacción coloreados debido a la condensación de dos moléculas de TBA con una molécula de malonaldehído.
3. Determinación de contenidos compuestos carbonílicos totales y volátiles: se basa en la medición de las hidrazonas producidas en la reacción de los aldehídos y las cetonas (productos de oxidación).
4. Índice de *p*-anisidina: en presencia de ácido acético, la *p*-anisidina reacciona con los aldehídos produciendo un color amarillento. La absorbancia molar a 350 nm aumenta cuando el aldehído tiene un doble enlace conjugado con el doble enlace del grupo carbonilo, por lo que el índice de anisidina es sobre todo una valoración de los 2-alquenes.
5. Espectrofotometría ultravioleta: para determinación de dienos y trienos se miden los dienos conjugados a 234 nm y los trienos conjugados a 268 nm.
6. Índice de yodo: En una medida de los enlaces insaturados y se expresa en función del porcentaje de yodo absorbido. La caída del índice de yodo se utiliza para controlar la reducción del contenido de ácido dienoico a lo largo de la autooxidación.
7. Fluorescencia para determinar productos de oxidación con fluorescencia: la reacción entre carbonilos producidos por la oxidación con grupos aminos libres producen compuestos con fluorescencia.
8. Métodos cromatográficos para determinar productos de la autooxidación lipídica: se utilizan diversas técnicas cromatográficas como la cromatografía líquida, de capa fina, líquida de alta eficiencia, de exclusión y gaseosa para medir la oxidación de los lípidos.
9. Método del oxígeno activo (AOM): la muestra se mantiene a 97,8°C mientras se burbujea continuamente aire a través de la misma a una velocidad constante, deter-

minándose el tiempo necesario para alcanzar determinado valor de índice de peróxido.

10. Método de la bomba de oxígeno: se coloca una muestra dentro de una bomba cerrada a una presión de oxígeno de 50 psig. La bomba se introduce en agua hirviendo y se mide el tiempo necesario para reducir la presión de oxígeno a 2 psig.
11. Absorción de oxígeno: mide la cantidad de oxígeno absorbida determinada a través del tiempo necesario para hacer baja la presión específica en una cámara cerrada, o por el tiempo para absorber una cantidad preestablecida de oxígeno en condiciones de oxidación específica.
12. “Test de Schaal Oven” (oxidación acelerada): la muestra se almacena en un horno a 60 °C y se examina el proceso de oxidación por algunas de las técnicas presentadas, normalmente índice de peróxido y dienos y trienos conjugados.
13. Evaluación organoléptica: la evaluación sensorial de los aromas y sabores lo realiza un panel de catadores entrenados que utiliza un sistema de puntuación especial del aroma.

5.1.1.3. Factores que influyen en la velocidad de la oxidación de los lípidos

Los lípidos en los alimentos pueden variar en su composición de ácidos grasos confiriéndoles distintas susceptibilidad frente a la oxidación. También se encuentran presentes diferentes compuestos no lipídicos que influyen en la oxidación de los lípidos. A continuación se enumeran una serie de factores que influyen en la oxidación (Fennema, 2000; Belitz y otros, 2009):

- Composición de ácidos grasos: el número, posición y geometría de los dobles enlaces son factores muy determinantes de la velocidad de oxidación de los lípidos. Las velocidades respectivas de oxidación relativa de los ácidos araquidónico, linolénico, linoleico y oleico están en una relación aproximada de 40:20:10:1. Los ácidos grasos en posición cis se oxidan más fácilmente que los de posición trans. Los dobles enlaces conjugados son más reactivos que los no conjugados.
- Ácidos grasos libres o los acilglicerol: los ácidos grasos se oxidan más fácilmente cuando están libres que esterificados con el glicerol.

- **Concentración de oxígeno:** si el suministro de oxígeno es ilimitado, la velocidad de oxidación es independiente de su presión parcial; pero cuando la presión de oxígeno es baja, la velocidad es proporcional a ella. El efecto de la presión de oxígeno sobre la velocidad se ve influenciado por factores como la temperatura y el área superficial.
- **Temperatura:** la velocidad de oxidación se incrementa cuando aumenta la temperatura.
- **Superficie libre:** la velocidad de oxidación aumenta proporcionalmente con el área de líquido expuesta al aire.
- **Humedad:** la velocidad de oxidación depende en gran medida de la actividad del agua. En los alimentos desecados en donde la humedad es muy baja (actividad de agua igual o menor a 0,1) la oxidación tiene lugar muy rápido. El incremento en el contenido de humedad hasta un valor de actividad de agua de 0,3 retarda la oxidación lipídica y hace que la velocidad sea mínima. A actividad de agua muy alta (0,55 – 0,85), la velocidad de oxidación aumenta de nuevo, debido probablemente al aumento de la movilidad de los catalizadores presentes (Abegaz y otros, 2004).
- **Pro-oxidantes:** los metales de transición y sobre todo aquellos que posean más de dos estados de valencia y potencial oxido-redox adecuado como por ejemplo el cobalto, cobre, hierro, manganeso y níquel son pro-oxidantes. Incluso con concentraciones inferiores a 0,2 ppm, hacen que disminuya el periodo de inducción y aumente la velocidad de oxidación.
- **Energía radiante:** las radiaciones visibles, ultravioletas y gammas son promotoras de la oxidación.
- **Antioxidantes:** son compuestos que impiden la oxidación y pueden poseer diferentes características y orígenes.

5.1.2. Calidad Sensorial

La calidad de los alimentos está definida por la percepción de los consumidores sobre el alimento a evaluar. Los factores que afectan la percepción del alimento y su calidad son numerosos. Muchos de estos factores son intrínsecos y están relacionados con sus características físico-químicas. Las variables extrínsecas están estrechamente ligadas con los

sistemas perceptivo, cognitivo y emocional como por ejemplo las actitudes, expectativas e influencias socioculturales (Cardello, 1998).

La determinación de la calidad sensorial comprende los mecanismos de cómo percibe el cuerpo humano distintos tipos de estímulos, las formas de medir dichos estímulos y las pruebas necesarias para utilizarlos como una herramienta de calidad (Cardello, 1998; Sancho y otros, 1999).

5.1.2.1. Análisis sensorial

La valoración sensorial es una función que realiza la persona en forma consciente o inconscientemente, y que lo lleva a aceptar o rechazar un alimento de acuerdo con las sensaciones experimentadas al observarlos o ingerirlos. Estas sensaciones varían con el tiempo, el momento en que se percibe, con la persona y el entorno; por todos estos factores es bastante complicado llegar a tener datos objetivos en una evaluación sensorial. Por ello, y según lo define (Anzaldúa-Morales, 1994), el análisis sensorial es “el examen de los caracteres organolépticos de un alimento mediante los sentidos, obteniendo datos cuantificables y objetivos”.

5.1.2.2. Instrumentos del análisis sensorial

El análisis sensorial se realiza con los sentidos, pero con unos condicionantes que aumentan su objetividad y fiabilidad. Por esta razón es necesario conocer primero cuál es la fisiología y el mecanismo mediante el cual los estímulos son percibidos por el sujeto pasivo (Anzaldúa-Morales, 1994).

Los sentidos corporales son el principal instrumento usado para este análisis, pero también se necesita de medios matemáticos y estadísticos que permitan traducir las percepciones a números o datos cuantificables.

5.1.2.3. Los cinco sentidos del análisis sensorial

Los sentidos son los medios con los que el ser humano percibe y detecta el mundo que lo rodea. El ser humano posee cinco sentidos: la vista, el oído, el olfato, el gusto y el tacto (Sancho y otros, 1999). A continuación se describen los principales elementos que aportan al análisis sensorial cada uno de los sentidos:

- La vista. La propiedad sensorial más importante asociada con el sentido de la vista

Tabla V.1: Relación entre los cinco sentidos y las propiedades sensoriales de los alimentos.

Sentidos	Propiedad sensorial
Vista	Color, apariencia, rugosidad
Olfato	Olor, aroma, sabor
Gusto	Gusto, sabor
Tacto	Temperatura, peso, textura, rugosidad
Oído	Textura, rugosidad

es el color. También existen otros atributos sensoriales relacionados con la vista como por ejemplo la apariencia, la forma, la superficie, el tamaño y el brillo.

- El olfato. Las sustancias olorosas de los alimentos generalmente son volátiles y llegan a las fosas nasales por medio del aire, se difunden a través de la membrana mucosa y se ponen en contacto con las terminales nerviosas.
- El gusto. Este sentido reside en la lengua la cual contiene protuberancias llamadas papilas gustativas. Las papilas de la punta de la lengua perciben el gusto dulce de los alimentos. Las papilas de los costados detectan el ácido y el salado. Las papilas caliciformes, que se encuentran en la parte posterior de la lengua, percibe el amargor de las sustancias. La percepción de los gustos se debe a un reconocimiento químico de la estructura de las sustancias.
- El tacto. Son especialmente importantes, en el caso de las evaluaciones sensoriales de los alimentos, las percepciones táctiles por medio de los dedos, la palma de la mano, la lengua, las encías, la parte interior de las mejillas, el paladar y la garganta.
- El oído. Permite percibir sonidos de la estructura de los alimentos por medio de vibraciones que llegan al oído.

5.1.2.4. Las propiedades sensoriales

Las propiedades sensoriales comprenden los atributos de los alimentos que se detectan por medio de los sentidos. Hay algunas propiedades que se perciben por medio de un solo sentido, mientras que otras son detectadas por dos o más sentidos tal como se presenta en la Tabla V.1 (Meilgard y otros, 2006; Anzaldúa-Morales, 1994).

Determinados atributos no pueden ser evaluados con uno solo de los sentidos lo que lleva a una interrelación entre los sentidos para poder definir y cuantificar el atributo en cuestión (Meilgard y otros, 2006).

- El color. El color de un objeto tiene tres características:
- El tono. Está determinado por el valor exacto de la longitud de onda de la luz reflejada.
- La intensidad. Depende de la concentración de las sustancias colorantes dentro del objeto o alimento.
- El brillo. Es dependiente de la cantidad de luz que es reflejada por el cuerpo, en comparación con la luz que incide sobre él.
- El olor. Es la percepción por medio de la nariz de los compuestos volátiles liberados por el producto a evaluar. Dentro del olor característico del alimento (*sui generis*) existen diferentes componentes que le aportan a un olor complementario, como por ejemplo, en una manzana se pueden percibir notas de olor dulce, ácido, a manzana vieja, a éter o a sidra. Otra característica del olor es la intensidad o potencia. Además, la relación entre el olor y el tiempo es muy importante y presenta dos atributos contradictorios. Por un lado se habla de la persistencia del olor, o sea que después de haber retirado la sustancia olorosa, la persona continua percibiendo el olor. Esto se debe a que las fosas nasales y la mucosa que cubre el interior de estas quedan saturadas de la sustancia volátil. El otro atributo hace referencia al acostumbramiento. Esto está más bien relacionado con la mente o con la zona olfatoria del cerebro y provoca que las personas se acostumbren al olor después de un tiempo y ya no lo perciben. La causa de esto es que el olor produce una impresión muy fuerte en el cerebro, la cual incluso puede impedir que se perciban otros atributos. Después de un cierto tiempo, el mecanismo cerebral restablece la atención a los otros sentidos, y se pierde la sensación del olor.
- El aroma. Esta propiedad consiste en la percepción de las sustancias olorosas o aromáticas de un alimento después de haberse puesto en la boca. Dichas sustancias se disuelven en la mucosa del paladar y la faringe y llegan, a través de la trompa de Eustaquio, a los centros sensores del olfato.

- El gusto. Esta propiedad es detectada por los receptores ubicados en la lengua. Los gustos pueden ser ácidos, amargos, dulces o salados.
- El sabor. Este atributo es muy complejo ya que involucra tres propiedades: el olor, el aroma y el gusto. El sabor *sui generis* del alimento no puede ser definido claramente ni clasificado completamente. Sin embargo, es posible obtener el perfil de sabor de un alimento. El análisis del perfil de sabor consiste en la descripción detallada y la medición de todos y cada uno de los componentes o notas que caracterizan un producto alimenticio.
- La textura. Existen muchas definiciones sobre la textura, a continuación se presenta una de ellas: “Textura es la propiedad sensorial de los alimentos que es detectada por los sentidos del tacto, la vista y el oído, y que se manifiesta cuando el alimento sufre una deformación”.

5.1.2.5. Tipos de jueces evaluadores

La selección y el entrenamiento de las personas que tomarán parte en pruebas de evaluación sensorial constituyen factores de los que dependen, en gran parte, el éxito y validez de las pruebas. Es necesario determinar en primer lugar el número de jueces que deben participar para luego darles el entrenamiento necesario (Anzaldúa-Morales, 1994; Lawless y Heymann, 1999). A continuación se describen los tipos de jueces:

1. El juez experto: Es una persona que tiene gran experiencia en probar un determinado tipo de alimento, posee una gran sensibilidad para percibir las diferencias entre muestras y para distinguir y evaluar las características del alimento. Su habilidad, experiencia y criterio son tales que en las pruebas en que participan solo es necesario contar con su respuesta. Su entrenamiento es muy largo y costoso. Son ejemplo de este tipo de jueces, los catadores de vino, de queso, de té, de café, etc.
2. El juez entrenado: Es una persona que posee bastante habilidad para la detección de alguna propiedad sensorial o algún sabor o textura en particular, que ha recibido enseñanza teórica y práctica acerca de la evaluación sensorial, y que sabe exactamente lo que se desea medir en una prueba. Cuando el juez entrenado forma parte de un grupo de jueces, el cual lleva a cabo pruebas del mismo producto, suele ser llamado, del inglés, “panellist”, que traducido significaría “miembro de un equipo o grupo de

evaluación sensorial". El número de jueces que se requiere tiene un mínimo de 7 (por debajo de ese valor no tiene validez la prueba) y un máximo de 15 (por encima de ese valor es muy difícil conducir el grupo y se obtendría información excesiva).

3. El juez semientrenado: Recibe un entrenamiento teórico como los jueces entrenados, realiza pruebas sensoriales con frecuencia y posee suficiente habilidad, pero solamente participa en pruebas discriminatorias sencillas (solamente diferencia entre muestras), las cuales no requieren de una definición muy precisa de términos o escalas. Las pruebas deben efectuarse con un mínimo de 10 jueces y un máximo de 20 jueces.
4. El juez consumidor: Es una persona que no tiene experiencia en pruebas sensoriales, ni trabaja con alimentos, puede ser un investigador o un empleado de una fábrica procesadora de alimentos, y no efectúa evaluaciones sensoriales periódicas. Por lo general son personas tomadas al azar, en la calle, escuela, tienda, etc. Solo se emplean en pruebas afectivas. Es importante escoger jueces que sean consumidores habituales del producto a probar, o en el caso de productos nuevos que sean potenciales consumidores. El número mínimo de jueces consumidores para que una prueba tenga validez es de 30.

5.1.2.6. Las pruebas sensoriales

El análisis sensorial de los alimentos se lleva a cabo con diferentes pruebas sensoriales, según sea la finalidad para la que se efectúa. Existen tres tipos de pruebas sensoriales: las pruebas afectivas, las discriminativas y las descriptivas (Anzaldúa-Morales, 1994; Sancho y otros, 1999).

- Pruebas Afectivas. En las pruebas afectivas el juez expresa su reacción subjetiva ante el producto, indicando si le gusta o le disgusta, si lo acepta o lo rechaza o si lo prefiere antes que a otro. En estas pruebas se presentan mayor variación en los resultados y son las más difíciles de interpretar. Para las pruebas es necesario contar con un mínimo de 30 jueces consumidores (no entrenados). Las pruebas afectivas pueden clasificarse en tres tipos: pruebas de preferencia (preferir una muestra sobre la otra), pruebas del grado de satisfacción (cuanto le gusta o disgusta un alimento)

y pruebas de aceptación (incluye además de si gusta o no otros factores como costos, culturales, etc).

- Pruebas Discriminativas. Se las utiliza cuando se desea establecer si hay diferencia o no entre dos o más muestras y en algunos casos la magnitud o importancia de esa diferencia. En este tipo de prueba se utilizan jueces semientrenados. Las pruebas más comúnmente utilizadas son las pruebas triangulares (tres muestras, dos iguales y se tiene que identificar la diferente), prueba dúo-trío (tres muestras, una referencia y se tiene que encontrar la igual a la referencia) y prueba de ordenamiento (se tiene que ordenar en base a un atributo para pruebas de más de dos muestras).
- Pruebas Descriptiva. En este tipo de pruebas se definen las propiedades del alimento de la manera más objetiva posible. No importa la preferencia de los jueces o saber si las diferencias entre las muestras son detectadas, sino cuales son los atributos sensoriales de un alimento y cuál es su magnitud o intensidad. Presentan más información que las otras pruebas pero son más difíciles de realizar; el entrenamiento de los jueces es más intenso y la interpretación de los resultados es más laboriosa. Los jueces que participan en esta evaluación son los jueces entrenados. Hay muchos tipos de prueba, pero en las más utilizadas se trabaja con una calificación en escala no estructurada que son aquellas donde únicamente se encuentran puntos extremos (mínimo y máximo) y el juez debe expresar su apreciación de la intensidad del atributo de un alimento.

5.2. Metodología

5.2.1. Materia prima

La materia prima utilizada en las experiencias fue aceite desodorizado de hígado de raya (FLO), provisto por la empresa Gihon Lab S.A. (2012, Mar del Plata - Argentina). El aceite de canola comercial utilizado como comparación fue de marca Krol en su presentación de 500 mL (2014, Krol - Argentina) que contuvo una mezcla de aceite de canola y aceite de oliva extra virgen.

El producto de ésteres etílicos concentrados en omega-3 (denominado *Destilado*) fue obtenido a partir del FLO antes mencionado utilizando los procedimientos descritos en los Capítulos 1 (transesterificación) y 2 (destilación molecular): en una primera etapa

se obtuvieron los ésteres etílicos de ácidos grasos mediante transesterificación a 78 °C de temperatura, en etanol con una relación 0,625 L_{OH} kg_{aceite}⁻¹ y KOH en etanol en una concentración de 0,054 kg_{KOH} kg_{aceite}⁻¹. Posteriormente, los ésteres obtenidos fueron concentrados en el destilador molecular. Se trabajó en dos etapas, a 10 Pa de presión, con 200 rpm de velocidad del rotor y, un caudal de alimentación de 2,75 mL min⁻¹. La temperatura de alimentación fue de 60 °C a presión atmosférica. Se trabajó a una temperatura de evaporación de 119,4 °C para la primera etapa y a 140 °C para la segunda etapa del proceso.

5.2.2. Estudio de estabilidad de los aceites

5.2.2.1. Almacenaje y muestreo

Se envasaron muestras de 5 g de cada producto (producto destilado, y como referencias FLO y canola) en tubos de medio ensayo abiertos y se almacenaron a diferentes temperaturas: en heladera a 4 °C, temperatura ambiente 25 °C y estufa a 60 °C, durante 58 días para almacenaje en heladera y ambiente, y durante 12 días para almacenaje en estufa.

Sobre las muestras extraídas del almacenaje se evaluaron los cambios químicos (índice de peróxido, índice de *p*-anisidina, contenido de dienos y trienos conjugados y medición de compuestos volátiles) y sensoriales (análisis descriptivo de los atributos: frutado, pescado, oxidado y pintura).

5.2.2.2. Análisis químicos

5.2.2.2.1. Índice de Peróxidos (IP) Este indicador fue evaluado de acuerdo al método 28.022 de la AOAC (1995). Este método consiste en la reacción en oscuridad de una mezcla de aceite y cloroformo/ácido acético 2:3 v/v con solución saturada de yoduro de potasio. El yodo formado fue titulado con 0,1 N_{Na₂S₂O₃}. El IP se expresó como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de aceite [meq_{O₂} kg⁻¹]. El índice de peróxidos se calculó con la siguiente fórmula:

$$IP = \frac{S \cdot N \cdot 1000}{G_{muestra}}$$

donde:

S es el volumen N_{Na₂S₂O₃} utilizado en la titulación;

N es la normalidad de la solución de N_{Na₂S₂O₃}.

5.2.2.2.2. Índice de dienos (Dn) y trienos (Tn) conjugados Se disolvieron 0,05 g de cada muestra de aceite en 6 mL de n-hexano. La absorbancia de los dienos conjugados fue medida a 232 nm y la absorbancia de los trienos conjugados fue medida a 268 nm en un espectrofotómetro (UV-V Espectrofotómetro con arreglos de diodos Hewlett Packard HP 8452 A, USA), usando como blanco n-hexano. El resultado fue informado como el coeficiente de extinción de la muestra $E(1\%, 1\text{cm})$ (COI, 2001).

$$E(1\%, 1\text{cm}) = \frac{A \cdot 6}{m \cdot 100}$$

donde:

m es el peso de la muestra en gramos;

A es la absorbancia de la solución diluida;

6 corresponde al volumen [mL] de n-hexano;

$dilución$ se calcula como $\frac{\text{mL solución original aceite-hexano}}{\text{mL solución original aceite-hexano} + \text{mL n-hexano agregado}}$.

5.2.2.2.3. Índice de *p*-anisidina (An) Este método es utilizado para la medición de los productos de las etapas secundarias de la oxidación lipídica. La técnica consiste en disolver entre 0,02 – 0,5 g de la muestra de aceite en 6 mL de n-hexano. La absorbancia [Ab] de esta solución se determinó a 350 nm en un espectrofotómetro (SP-2100UV, UV-V Spectrophotometer Spectrum, Shanghai, China) usando n-hexano como blanco. Luego, en un tubo de ensayo se colocaron 4 mL de la solución de aceite y 1,3 mL de solución de *p*-anisidina en ácido acético (2,5 g *p*-anisidina en 100 mL de ácido acético glacial). Luego de 10 minutos de reacción se midió la absorbancia de esta solución [As] a 350 nm utilizando como blanco una mezcla de 4 mL de n-hexano y 1,3 mL de la solución de *p*-anisidina. El índice de *p*-anisidina se calculó por la siguiente fórmula:

$$An = \frac{H \cdot [F \cdot As - Ab]}{m}$$

donde:

As es la absorbancia de la solución de aceite y n-hexano después de la reacción con la solución de *p*-anisidina;

Ab es la absorbancia de la solución de aceite y n-hexano;

H corresponde a los 6 mL de n-hexano más el volumen agregado de muestra.

m es la masa en gramos de muestra.

5.2.2.2.4. Medición de compuestos volátiles Los compuestos volátiles de las muestras se determinaron mediante cromatografía gaseosa acoplada con espectrómetro de masas (CG-EM). Para la captura de los volátiles de las muestras se utilizó la metodología de microextracción en fase sólida (SPME) (Lee y otros, 2003; Beltrán y otros, 2011). Se utilizó una fibra de poliacrilato (PA o *fibra blanca*), StableFlex, de 10 mm de largo, montada en un conjunto de soporte manual de Supelco (Bellefonte, Pensilvania). Antes de su uso, la fibra se acondicionó siguiendo las recomendaciones del fabricante. Se colocaron 0,2 g de muestra de aceite en un vial dentro de un baño de agua mantenido a 60 °C para acelerar el equilibrio de los compuestos volátiles entre la muestra y el espacio de cabeza. En la Figura 5.5 se muestra un esquema del sistema montado para la metodología de microextracción en fase sólida. El dispositivo de PA se insertó en el vial a través del *septum* y la fibra se expuso al espacio de cabeza del vial durante 20 min. Después de ese tiempo, la fibra se retrajo hacia el conjunto de la aguja, se retiró del frasco, y se transfirió al puerto de inyección de la unidad de CG-EM, donde fue desorbida inmediatamente.

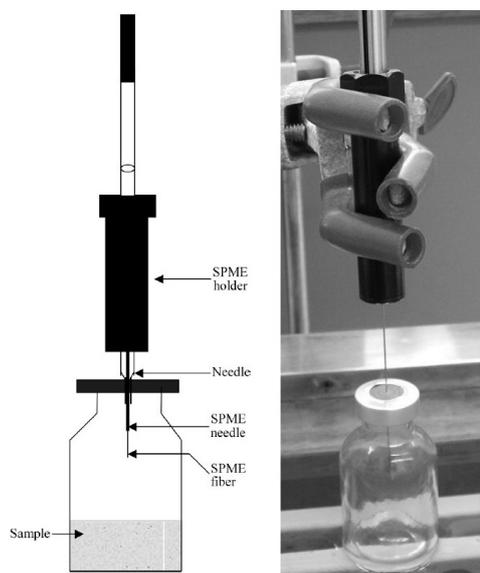


Figura 5.5: Diagrama de la microextracción en fase sólida (SPME) para capturar compuestos volátiles.

El análisis por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa (CG-EM): El análisis de los compuestos volátiles se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer Q-700 acoplado a un detector de masas de trampa de iones (Perkin Elmer, Shelton, Connecticut, USA). Se utilizó una columna capilar DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm; Supelco, Bellefonte, Pensilvania). El programa de temperaturas fue: 10 min a 50 °C y luego una rampa de calentamiento de 50 °C min⁻¹ hasta llegar a 280 °C y se mantuvo a esta temperatura

por 5 min. Se utilizó helio como gas portador a una velocidad de flujo de 1 % mL min⁻¹. Las temperaturas de la fuente de iones y de la línea de transferencia del CG-EM fueron 180 – 300 °C, respectivamente. La temperatura del inyector fue de 270 °C y el tiempo para la desorción de la fibra fue de 10 min en el modo *splitless* (1,5 min sin división del período).

La identificación de los compuestos volátiles en las muestras se llevó a cabo en el modo de barrido completo, por medio de una combinación de la biblioteca espectral de masas NIST, y la inyección de una mezcla de alcanos en hexano (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) bajo las condiciones antes mencionadas de modo de poder calcular el índice de retención de Kovats (Beltrán y otros, 2011). Se registraron las respuestas cromatográficas de los compuestos volátiles detectados (recuentos por área de pico) para las mediciones comparativas de cada compuesto en las muestras estudiadas.

5.2.2.3. Análisis sensorial

Se evaluaron los atributos sensoriales de las muestras y sus cambios durante el almacenaje mediante análisis descriptivo utilizando un panel de 8 jueces entrenados según Lawless y Heymann (1999), Grosso y Resurreccion (2002) y Nepote y otros (2009).

Los jueces fueron entrenados para evaluar mediante el olfato, en una escala lineal continua de 0 a 100 mm, los siguientes atributos en las muestras: frutado, pescado, oxidado, pintura. Para ello se definieron los términos de cada atributo y se establecieron referencias para cada uno de ellos. Además se definieron como muestras de referencia *warm up* a los aceites FLO y destilado, y se establecieron las intensidades para cada uno de los atributos en cada muestra *warm up* (ver Tabla V.2).

Durante las evaluaciones se utilizaron boxes individuales de uso exclusivo para el análisis sensorial (ICTA, FCEfyN-UNC). En cada sesión se le entregó a cada juez 3 g de cada muestra extraída del almacenaje en un recipiente tapado codificado con números al azar, junto a una planilla con la lista de los atributos y sus definiciones, las referencias y agua para enjuague.

En el Anexo D se encuentra la planilla utilizada por los jueces para realizar la evaluación sensorial.

Tabla V.2: Definiciones de los atributos y las referencias utilizadas durante el análisis sensorial descriptivo de las muestras de aceite.

Atributo	Definición	Referencias estándar	Intensidad atributos (0-100)	<i>Warm up</i> FLO ^b (intensidad 0-100)	<i>Warm up</i> Destilado ^e (intensidad 0-100)
Frutado	Aroma asociado al fruto de olivo	Aceite de canola ^a	46	5	1
Pescado	Aroma asociado al pescado	FLO ^b	68	68	45
Oxidado	Aroma asociado con aceite o grasa rancia o vieja	Aceite de oliva rancio ^c	54	6	6
Pintura	Aroma asociado con pintura	Linasa ^d	49	15	10

^a Aceite de canola con aceite de oliva, Krol SA, (Buenos Aires-Argentina), 2013.

^b Aceite de hígado de raya (FLO), Gihon Lab SA, (Mar del Plata-Argentina), 2012.

^c Aceite de oliva extravirgen (rancio), Exprodar SA, (Cruz del eje-Argentina), 2004.

^d Aceite de lino, ALBA SA, (Buenos Aires-Argentina), 2013.

^e Aceite destilado, concentrado en omega-3, obtenido según lo indicado en la Sección 5.2.1 (Materia Prima) de este capítulo.

5.2.3. Análisis estadístico

Los resultados se analizaron utilizando el software InfoStat, versión 2014 (Di Rienzo y otros, 2014). Para cada variable química y sensorial evaluada en los productos se calcularon promedios y desviaciones estándar. Se realizó análisis de la varianza y la prueba LSD ($\alpha = 0,05$) para encontrar diferencias significativas entre los promedios. Se utilizaron ecuaciones de regresión múltiples no lineales para determinar el efecto de las variables independientes (tiempo de almacenamiento y temperatura) sobre los parámetros químicos y sensoriales (Montgomery y Runger, 2006). Para el análisis de regresión se utilizaron los modelos mostrados en la Sección 5.2.3.1.

Los análisis de correlación se realizaron empleando el coeficiente de Pearson con el fin de obtener las asociaciones entre las variables químicas y sensoriales del estudio de almacenamiento. El análisis de componentes principales (ACP) (Johnson y Wichern, 2007) se realizó con el propósito de explorar las asociaciones entre las variables sensoriales y químicas de los aceites durante el almacenaje, utilizando la matriz de correlación de los datos estandarizados (normalizados) de los indicadores químicos (IP, Dn, Tn, An) y los atributos sensoriales (pescado, oxidado, frutado, pintura) de los productos elaborados.

5.2.3.1. Análisis de regresión para el seguimiento de la oxidación

5.2.3.1.1. Índice de peróxido En base a estudios anteriores, la variación del índice de peróxido durante el almacenamiento puede ser aproximada, suponiendo una cinética de pseudo-primero orden en estado no estacionario (Fogler, 1986), según:

$$\frac{dIp}{dt} = k \cdot Ce \quad (5.1)$$

donde:

Ip : índice de peróxido;

t : tiempo de almacenaje, en días;

Ce : concentración molar de ésteres para el destilado y concentración molar de triglicéridos para el FLO y el aceite de canola;

k : constante Eyring que se obtiene como:

$$k = A \cdot T \cdot e^{-\Delta H/RT}$$

donde:

A : factor preexponencial a calcular;

ΔH : entalpía de activación de la reacción química;

R : constante universal de los gases;

T : temperatura absoluta a la que ocurre la reacción.

De la resolución de la ecuación 5.1 se obtuvo que:

$$Ip = A \cdot T \cdot e^{-\Delta H/RT} Ce \cdot t + IP_0 \quad (5.2)$$

donde IP_0 es el valor inicial del índice de peróxido a tiempo cero.

Sin embargo, se encontró que una regresión lineal no logró ajustar los resultados obtenidos por lo que se decidió utilizar regresiones no lineales analizando los fenómenos involucrados en cada caso. Debido a la alta complejidad de los mecanismos de reacción, las variables analizadas no tuvieron un comportamiento estrictamente lineal con el tiempo, por lo cual se afectó al tiempo por una constante c a calcular para absorber la no linealidad, obteniéndose lo siguiente:

$$Ip = A \cdot T \cdot e^{-\Delta H/RT} Ce \cdot t^c + Ip_0 \quad (5.3)$$

Para mayor simplicidad se utilizó la ecuación 5.3 de la siguiente manera:

$$Ip = a \cdot T \cdot e^{-b/T} t^c + Ip_0 \quad (5.4)$$

donde:

$$a = A \cdot Ce$$

$$b = \Delta H/R$$

Ip_0 es el promedio de los valores iniciales obtenidos experimentalmente.

De esta manera se obtuvo una expresión no lineal ajustable en tres parámetros para realizar las regresiones. Cabe aclarar que Ip_0 se determinó en todos los casos como un promedio de los valores iniciales (replicados) obtenidos experimentalmente.

Junto con la regresión se obtuvo la bondad del ajuste determinando la Suma del Error al Cuadrado (SEE), el Coeficiente de Variación (R^2) y la Raíz del Error Cuadrado Medio (RMSE).

5.2.3.1.2. Índice de *p*-anisidina, dienos y trienos

■ Destilado

El planteo fue semejante al anterior salvo que se encontró un buen ajuste utilizando la constante de Arrhenius en lugar de Eyring quedando la expresión:

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot Ce \quad (5.5)$$

donde:

M: variables de interés: índice de *p*-anisidina, dienos y trienos conjugados.

t: tiempo de almacenamiento en días.

Ce: concentración molar de ésteres.

k: constante de Arrhenius, que se obtiene como:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

donde:

A: factor preexponencial a calcular.

Ea: energía de activación de la reacción química.

R: constante universal de los gases.

T: temperatura absoluta a la que ocurre la reacción.

De la resolución de la ecuación 5.5 se obtuvo que:

$$M = Ae^{-Ea/RT}Ce \cdot t + M_0 \quad (5.6)$$

donde M_0 es el valor inicial de la variable *M* a tiempo cero.

Dada la complejidad de los mecanismos de reacción, las variables analizadas no tuvieron un comportamiento estrictamente lineal con el tiempo, por lo cual se afectó al tiempo por una constante *c* a calcular para absorber la no linealidad, obteniéndose lo siguiente:

$$M = Ae^{-Ea/RT}Ce \cdot t^c + M_0 \quad (5.7)$$

Para todas las variables M estudiadas se utilizó la ecuación 5.7 aplicada de la siguiente manera:

$$M = ae^{-b/T}t^c + M_0 \quad (5.8)$$

donde:

$$a = A \cdot Ce$$

$$b = Ea/R$$

M_0 es el promedio de los valores iniciales obtenidos experimentalmente.

De esta manera se obtuvo una expresión no lineal ajustable en tres parámetros para realizar las regresiones correspondientes.

■ **Aceite de canola y FLO**

El planteo es semejante al anterior pero en lugar de la concentración de ésteres Ce se empleó la concentración de triglicéridos C_T .

emás, dado que estos aceites no son triglicéridos puros, sino que hay compuestos secundarios que alteran la estabilidad natural, se decidió afectar las ecuaciones con una segunda constante cinética que contemple estos efectos. Con este planteo se obtuvo lo siguiente:

$$M = Ae^{-Ea_1/RT} e^{-Ea_2/RT} C_T t^c + M_0 \quad (5.9)$$

Esto sumó una variable más de ajuste resultando la siguiente ecuación:

$$M = ae^{-b/T} e^{-d/T} t^c + M_0 \quad (5.10)$$

donde $d = Ea_2/R$.

Junto con la regresión se obtuvo la bondad del ajuste determinando la Suma del Error al Cuadrado (SEE), el Coeficiente de Variación (R^2) y la Raíz del Error Cuadrado Medio (RMSE).

5.2.3.1.3. Atributos sensoriales Para la representación matemática de los atributos del análisis sensorial se utilizaron regresiones múltiples polinómicas del tipo:

$$f(x, y) = p_{00} + p_{10}x + p_{01}y + p_{20}x^2 + p_{11}xy + p_{02}y^2 + p_{30}x^3 + p_{21}x^2y + p_{12}xy^2 \quad (5.11)$$

donde:

p_{ij} : parámetros a ajustar.

x : tiempo de almacenaje en días.

y : temperatura en grados centígrados.

Junto con la regresión se obtuvo la bondad del ajuste evaluando la Suma del Error al Cuadrado (SEE), el Coeficiente de Variación (R^2) y la Raíz del Error Cuadrado Medio (RMSE).

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Estudio de estabilidad química

5.3.1.1. Resultados

- **Índice de peróxido**

En la Figura 5.6 pueden apreciarse los cambios del índice de peróxido de las muestras a 25 °C y 60 °C. Para 4 °C no se presentan los resultados gráficamente debido a que no se observaron cambios significativos con el tiempo. En dicha figura se observó que inicialmente, la muestra FLO tuvo superiores índice de peróxido en comparación con el destilado y el aceite canola. Esto puede deberse a que el proceso de destilación molecular logró separar los compuestos oxidados. Sin embargo, la oxidación fue más acelerada para el destilado que para el FLO, debido que el destilado tuvo un mayor nivel de insaturaciones resultando más sensible al desarrollo de peróxidos. El aceite de canola permaneció prácticamente sin cambios durante el almacenaje a 4 °C y 25 °C, mientras que a 60 °C presentó un incremento desde 10 hasta 42 meqO₂ kg⁻¹ luego de 12 días de almacenaje.

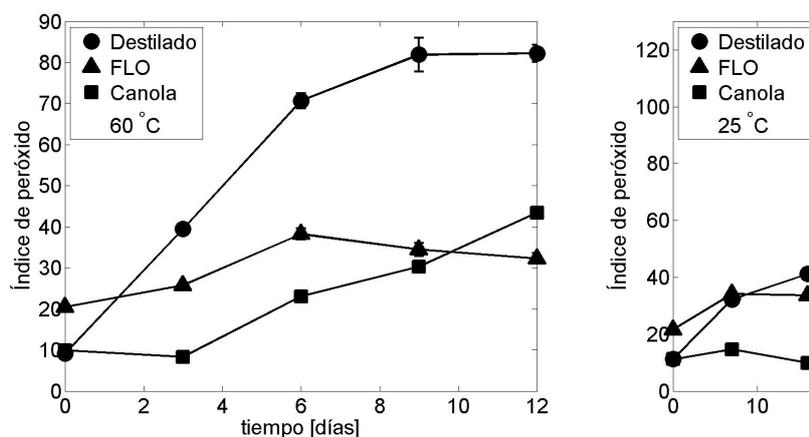


Figura 5.6: Índice de peróxido durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.

■ Índice de *p*-anisidina

En la Figura 5.7 se presentan los cambios del índice de *p*-anisidina de las muestras durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C; para 4 °C no se presentan los resultados debido a que no se observaron cambios significativos con el tiempo. Se observó un comportamiento similar al índice de peróxido. El aceite FLO tuvo superiores valores iniciales del índice de *p*-anisidina en comparación con el destilado y canola, sin embargo la muestra destilado mostró un incremento superior al resto a lo largo del almacenaje, pero con valores finales inferiores al FLO.

Nuevamente puede apreciarse la estabilidad del aceite de canola ya que el índice de *p*-anisidina permaneció constante.

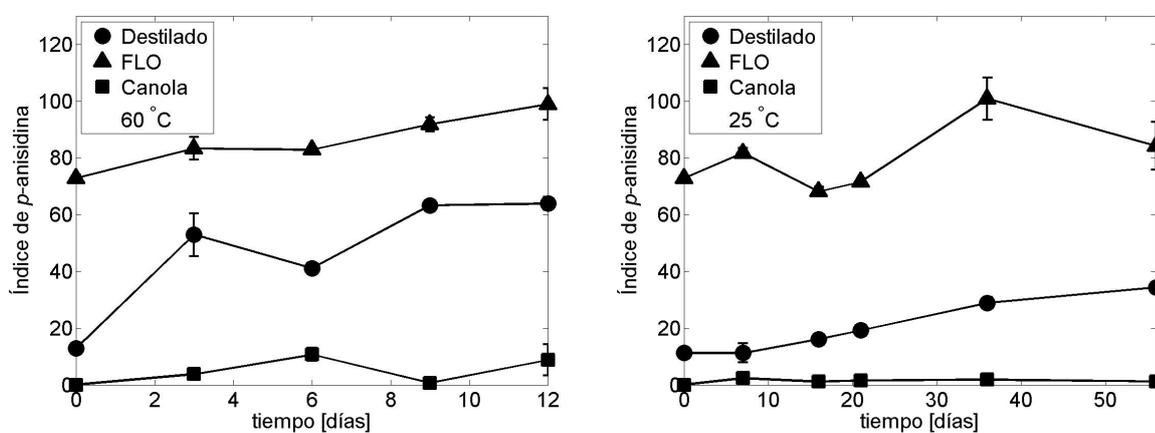


Figura 5.7: Índice de *p*-anisidina durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.

■ Dienos y trienos conjugados

En las Figuras 5.8 y 5.9 pueden observarse los cambios en dienos y trienos conjugados de las muestras durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C. Las muestras analizadas mostraron comportamientos similares al índice de peróxido y al índice de *p*-anisidina detallados anteriormente. FLO tuvo valores iniciales superiores al resto, pero el destilado sufrió un incremento más marcado que el resto de las muestras.

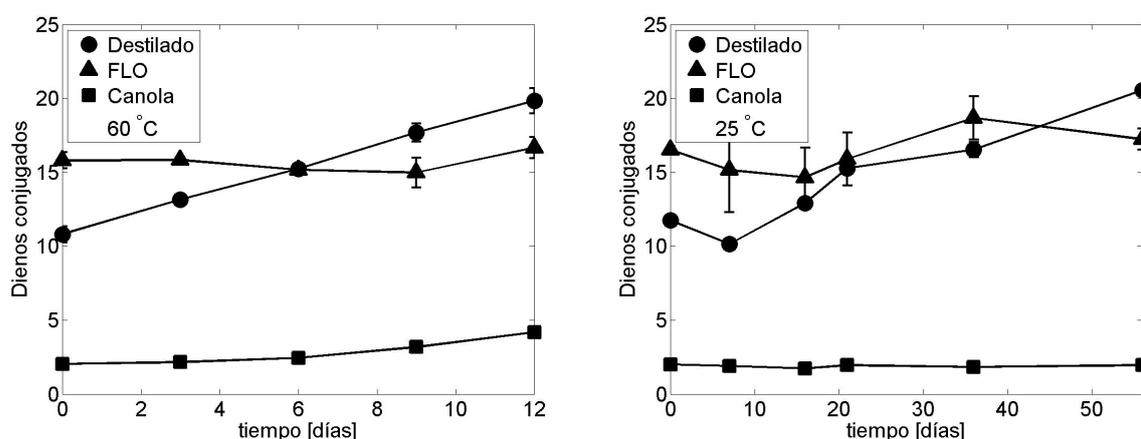


Figura 5.8: Dienos conjugados durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.

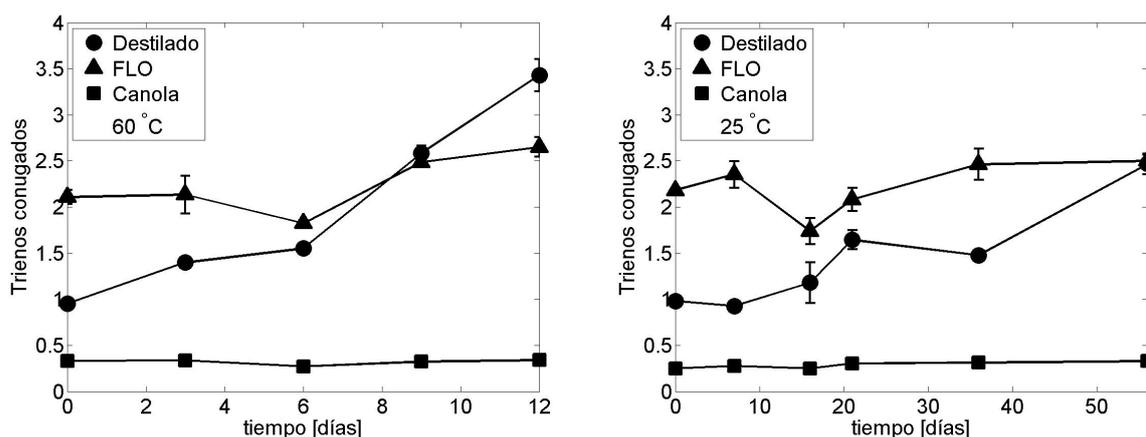


Figura 5.9: Trienos conjugados durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 25 °C y 60 °C.

La alta tasa de oxidación del destilado (concentrado en ácidos grasos EPA y DHA) puede deberse al mayor número de enlaces dobles, ya que el EPA y DHA tienen cinco y seis dobles enlaces, respectivamente. Holman y Elmer (1947) estudiaron la tasa relativa de autooxidación del ácido oleico, ácido linoleico y el ácido linolenico,

estos encontraron que el aumento de dobles enlaces en un ácido graso aumenta exponencialmente la tasa de oxidación de los ácidos grasos. Cho y otros (1987) encontraron que el consumo de oxígeno de DHA es más rápido que el consumo de oxígeno de la EPA y el ácido linolénico.

En general, los ésteres etílicos del aceite de pescado son más susceptibles a la oxidación que los triglicéridos. Numerosos trabajos (Miyashita y Takagi, 1986; Yoshida y otros, 1992; Yoshida, 1993; Aubourg, 2001) mostraron que esto se debe a que los ácidos grasos libres catalizan la formación de radicales libres por la descomposición de hidroperóxidos causando una alta tasa de oxidación. Los ácidos grasos libres podrían formarse en el aceite por la rotura del enlace éster del ácido graso o del éster etílico del aceite de pescado transesterificado. Por lo tanto, el aceite de pescado transesterificado puede ser más susceptible a la oxidación que el aceite de pescado sin transesterificar.

■ **Medición de compuestos volátiles**

En la Tabla V.3 se muestran los compuestos volátiles identificados en los aceites analizados para el tiempo cero de almacenaje.

En el aceite FLO se identificaron principalmente los siguientes compuestos: 2,4-heptadienal, 3,5-octadieno, 9,12,15-octadecatrienol, hexanal, 2-pentenal, 2-hexenal, 2-nonenal, 2,6-nonadienal y, etil 1,4-hexadieno. En el aceite destilado se detectaron: 2-octenal, ácido hexanoico, ácido 2-nonanoico, 2-octenol y, 2,4-decadienal. Mientras que en el aceite de canola se observaron: hexanal, acetado de 3-hexenol, 2-hexenal, alcohol feniletílico y, 2-metoxifenol.

Los compuestos: 2,4-hexadienal, 3,5-octadieno, 2,4-hexadieno y 2,4-heptadienal se encontraron inicialmente solo en el aceite FLO, el cual presentó un cierto grado de oxidación (según los resultados de peróxidos, anisidina, dienos y trienos para el tiempo cero de almacenaje). Los aceites de canola y destilado no presentaron estos compuestos productos de oxidación en el tiempo cero. En el aceite destilado, esto puede deberse al proceso de destilación molecular, el cual pudo haber separado también los compuestos volátiles.

Lee y otros (2003) encontraron en el aceite de pescado principalmente: 3-octenol, 2,4-heptadienal, 2,6-nonadienal, 4-octeno, 3,6-nonadienol y 2,5-pentadienol. En el aceite

de pescado transesterificado encontraron: 3-octenol, 2,4-heptadienal, 2-undecanona, 4,6,9-nonadecatriene, 2-octeno, ácido dodecanoico, 9-octadecenal, 2,5-pentadienol. Crawford y otros (1976); Horiuchi y otros (1998); Hsleh y otros (1989) reportaron aldehídos insaturados como 2-pentenal y 2,4-heptadienal y fueron identificados como compuestos volátiles típicos del aceite de pescado.

Durante el almacenaje a diferentes temperaturas se observaron cambios en los compuestos volátiles de las muestras, principalmente a 60 °C. Los siguientes compuestos fueron los que mostraron mayores cambios a esta temperatura: 2,4-heptadienal, 2,4-hexadieno, 2,4-hexadienal, 3,5-octadieno. En las Figuras 5.10 a 5.13 se puede apreciar la formación y desaparición de cada uno de estos compuestos.

También se detectaron cambios en otros compuestos, pero en inferiores niveles: 2,4,7-tridecatrienal, 2-hexenal, 2-heptenal, hexanal, 2,6-nonadienal, 2,4-decadienal, ácido dodecanoico, 9-octadecenal y 2-pentenal.

En la Figura 5.10 se observa el comportamiento de 2,4-heptadienal en los diferentes aceites durante el almacenaje a 60 °C. Puede apreciarse que el FLO contuvo inicialmente este aldehído y posteriormente fue decreciendo con el tiempo de almacenaje, probablemente debido a descomposiciones posteriores o a volatilización. Este compuesto no se detectó inicialmente en el aceite destilado, debido a que el proceso de destilación molecular separa también compuestos volátiles, y fue incrementando su contenido con el tiempo por ser un compuesto producto de oxidaciones. En canola el incremento fue insignificante.

En la Figuras 5.11 y 5.12 se observa que el 1,4-hexadieno y el 2,4-hexadienal aparecieron al final del almacenaje principalmente en el aceite destilado.

En la Figura 5.13 el 3,5-octadieno presentó un incremento en los aceites destilado y FLO, mientras que en canola no fue detectado durante el almacenaje. El mayor incremento de este compuesto fue observado para el aceite destilado.

Tabla V.3: Promedios \pm desviación estándar de las áreas (cuentas electrónicas $\cdot 10^6$) de los compuestos volátiles en las muestras de destilado, FLO y aceite de canola, obtenidos por CG-EM. Distintas letras en cada fila indican diferencias estadísticamente significativas entre las muestras (ANOVA y test LSD, $\alpha = 0,5$).

Compuestos volátiles	t_r ^a [min]	Índice de Kovats	Área de pico en cuentas electrónicas $\cdot 10^6$											
			Destilado			FLO			Canola					
2-Pentenal	4,41	748	0,00	\pm	0,00	A	17,02	\pm	1,26	B	0,00	\pm	0,00	C
Hexanal	5,06	798	0,00	\pm	0,00	A	17,93	\pm	1,61	B	19,80	\pm	0,70	B
3,5-Octadieno	5,51	809	0,00	\pm	0,00	A	41,18	\pm	1,38	B	0,00	\pm	0,00	C
Furfural	5,88	818	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	3,06	\pm	0,28	C
2-Hexenal	6,29	855	0,00	\pm	0,00	A	15,58	\pm	0,31	B	15,81	\pm	0,08	B
3-Hexenol	6,36	858	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	3,21	\pm	2,10	C
Etil 1,4-hexadieno	8,07	960	0,00	\pm	0,00	A	11,22	\pm	0,32	B	0,00	\pm	0,00	C
2-Heptenal	8,28	960	0,00	\pm	0,00	A	2,44	\pm	0,57	B	4,79	\pm	0,11	B
2-Octenol	8,44	982	2,24	\pm	0,77	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
2-Pentil furano	8,57	994	5,96	\pm	2,57	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
Ácido hexanoico	8,92	997	37,15	\pm	22,81	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
Acetato de 3-hexenol	9,05	1009	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	16,50	\pm	2,16	C
2,4-Heptadienal	9,06	1015	0,00	\pm	0,00	A	272,68	\pm	3,68	B	0,00	\pm	0,00	C
Ácido 2-noninoico	9,12	1019	9,48	\pm	1,41	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
D-Limoneno	9,55	1030	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	3,50	\pm	0,63	C
2-Octenal	9,74	1063	57,38	\pm	7,17	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
3,5-Octadienone	10,19	1068	1,13	\pm	0,45	A	13,21	\pm	5,92	B	0,00	\pm	0,00	C
2-Metoxifenol	10,43	1074	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	7,12	\pm	0,61	C
4-Nonenal	10,52	1096	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	3,32	\pm	1,29	C
Nonanal	10,63	1102	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	4,75	\pm	0,40	C
2,4-Dodecadieno	10,63	1108	0,00	\pm	0,00	A	3,96	\pm	0,70	B	0,00	\pm	0,00	C
9,12,15-Octadecatrienol	10,79	1119	0,00	\pm	0,00	A	38,52	\pm	11,44	B	0,00	\pm	0,00	C
Alcohol feniletílico	10,83	1141	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	9,84	\pm	2,01	C
2,6-Nonadienal	11,31	1145	0,00	\pm	0,00	A	7,50	\pm	0,40	B	0,00	\pm	0,00	C
2-Nonenal	11,32	1169	4,37	\pm	1,64	A	3,25	\pm	1,97	B	0,00	\pm	0,00	B
Dodecano	11,79	1200	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	2,83	\pm	0,51	C
3-Tetradeceno	11,86	1239	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	2,52	\pm	0,04	C
2-Decenal	12,51	1251	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	1,52	\pm	0,06	C
2,4-Dodecenino	12,87	1292	0,00	\pm	0,00	A	23,29	\pm	0,95	B	0,00	\pm	0,00	C
2,4-Decadienal	13,17	1312	6,11	\pm	4,21	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
Tetradecano	13,82	1400	0,00	\pm	0,00	A	0,00	\pm	0,00	B	1,62	\pm	0,45	C
Ác. 9-oxo-metilnonanoico	14,28	1436	1,07	\pm	0,29	A	0,00	\pm	0,00	B	0,00	\pm	0,00	C
Pentadecano	14,73	1500	0,00	\pm	0,00	A	3,61	\pm	0,38	B	0,00	\pm	0,00	C

^a t_r es el tiempo de retención del compuesto volátil en la columna cromatográfica.

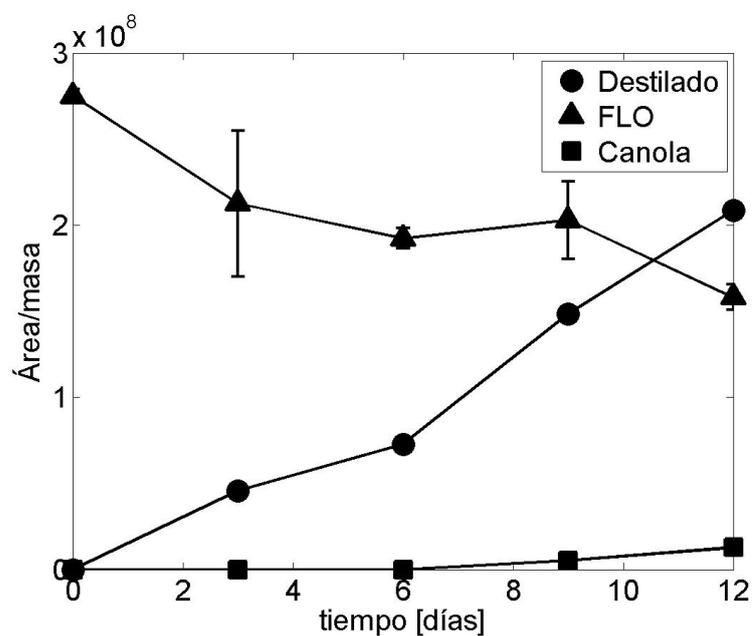


Figura 5.10: Medición de 2,4-heptadienal durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.

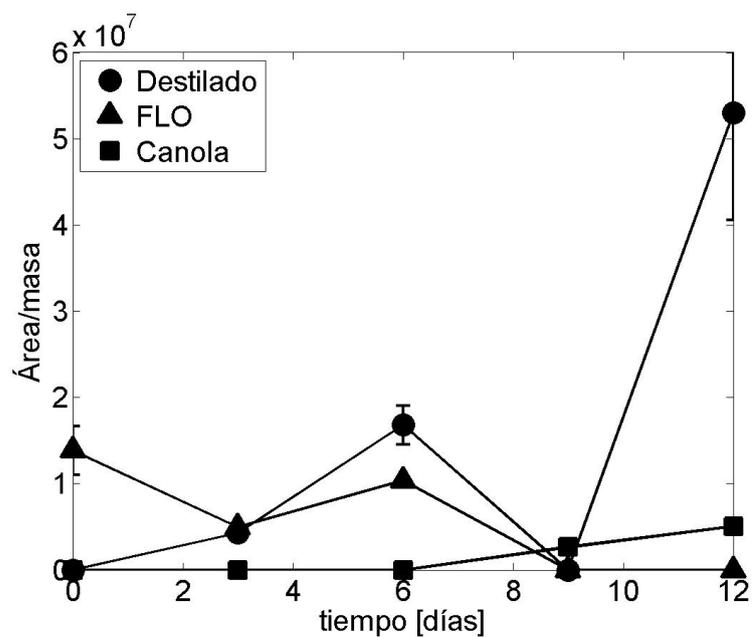


Figura 5.11: Medición de 1,4-hexadieno durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.

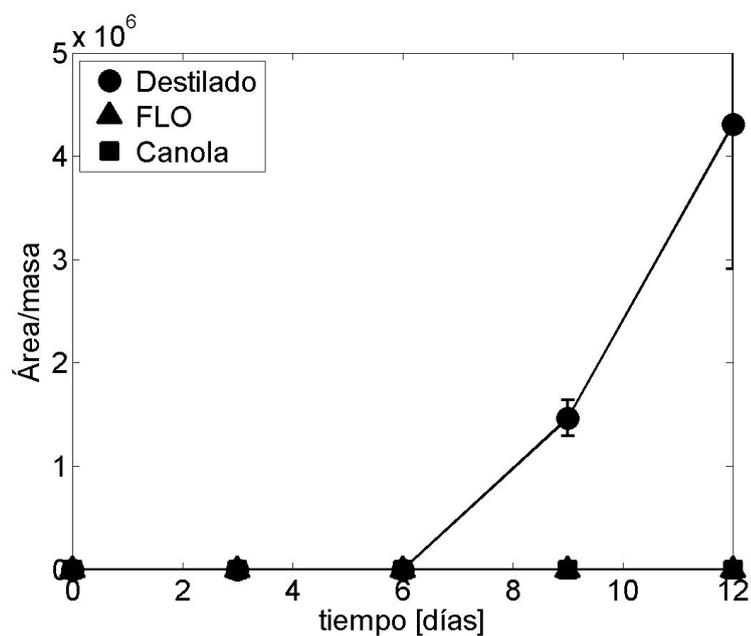


Figura 5.12: Medición de 2,4-hexadienal durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.

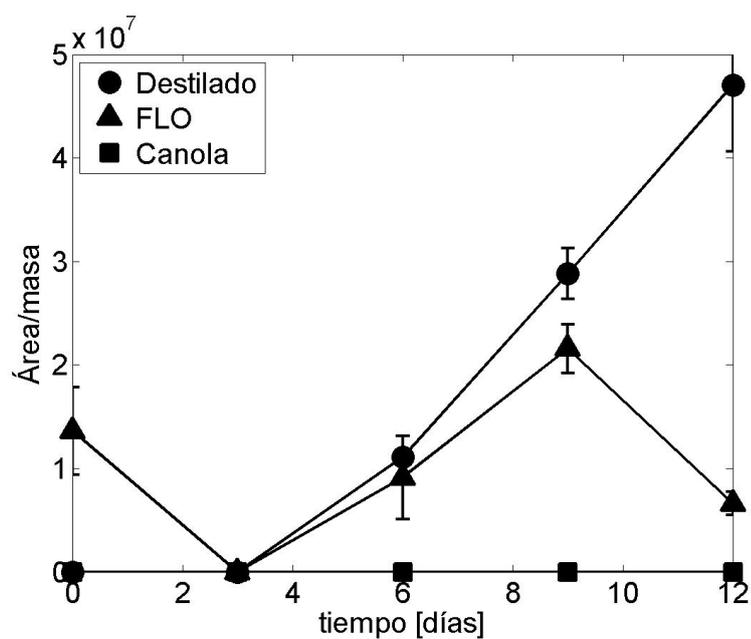


Figura 5.13: Medición de 3,5-octadieno durante el almacenaje de las muestras de aceite (FLO, destilado y canola) a 60 °C.

En las experiencias a temperatura ambiente (25 °C) y heladera (4 °C) se detectaron principalmente los siguientes compuestos durante el almacenaje: éster etílico de ácido decanoico, 2,4-heptadienal, 1,4-hexadieno, éster etílico de ácido de tetradecanoico y 2,4,7-tridecatrienal. Estos compuestos mostraron comportamientos irregulares durante el almacenaje. Lee y otros (2003) informaron comportamientos similares en otros compuestos en aceite de otra especie de pescado, y explicaron que puede deberse al sistema al aire libre, el cual contribuye a la eliminación de los compuestos volátiles oxidados.

5.3.1.2. Análisis de regresión

■ Índice de peróxido

En la Tabla V.4 se muestran los coeficientes y estadísticos asociados al análisis de regresión (modelo detallado en la ecuación 5.4) para el índice de peróxido en función del tiempo y la temperatura de almacenaje para las muestras de aceite. En todos los casos los modelos se ajustaron a las mediciones del índice de peróxido ($R^2 > 0,9$), es decir que dicho modelo puede ser utilizado para la predicción de esta variable con el tiempo y la temperatura de almacenaje de estas muestras.

En la Tabla V.5 se calcularon los tiempos de vida útil de los distintos aceites a 4, 25 y 60 °C, utilizando los modelos obtenidos (Tabla V.4) y considerando un valor de índice de peróxido inicial (I_{p0}) de 0 y final de 10 meq_{O₂} kg⁻¹, valor límite establecido en el Código Alimentario Argentino para aceites comestibles. Se observa que el aceite destilado tuvo una vida útil inferior a los aceites FLO y canola, cuando fueron conservados a 25 y 60 °C, mientras que a temperatura de heladera 4 °C la vida útil fue de aproximadamente 50 días. Esto indica que el producto concentrado en omega-3 es muy sensible y debería conservarse a bajas temperaturas para evitar su peroxidación.

En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se presentan los resultados experimentales y las representaciones gráficas de los modelos de regresión utilizados para el índice de peróxido del aceite destilado, del FLO y del aceite de canola respectivamente, en función de la temperatura y del tiempo.

Tabla V.4: Resultados de los análisis de regresión para el índice de peróxido (I_p) en función del tiempo (t) y la temperatura (T) de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	a	0,192	0,0407	1147
	b	2,075	0	770,9
	c	0,7861	0,6993	2,078
Estadísticos	SSE:	569,3	150	372
	R^2 :	0,9889	0,9309	0,9145
	RMSE:	3,48	1,749	2,784

^a Coeficientes para el modelo de regresión $I_p = a \cdot T \cdot e^{-b/T} t^c + I_{p_0}$.

Tabla V.5: Tiempo de vida útil estimada, en días, de los diferentes aceites utilizando los modelos obtenidos en la Tabla V.4. $I_{p_0} = 0 \text{ meqO}_2 \text{ kg}^{-1}$, $I_{p_{final}} = 10 \text{ meqO}_2 \text{ kg}^{-1}$.

Temperatura [°C]	Destilado	FLO	Canola
4	50,6	**	**
25	2,8	26,3	**
60	0,9	7,5	6,9

** valores muy elevados, fuera del rango de validez del modelo.

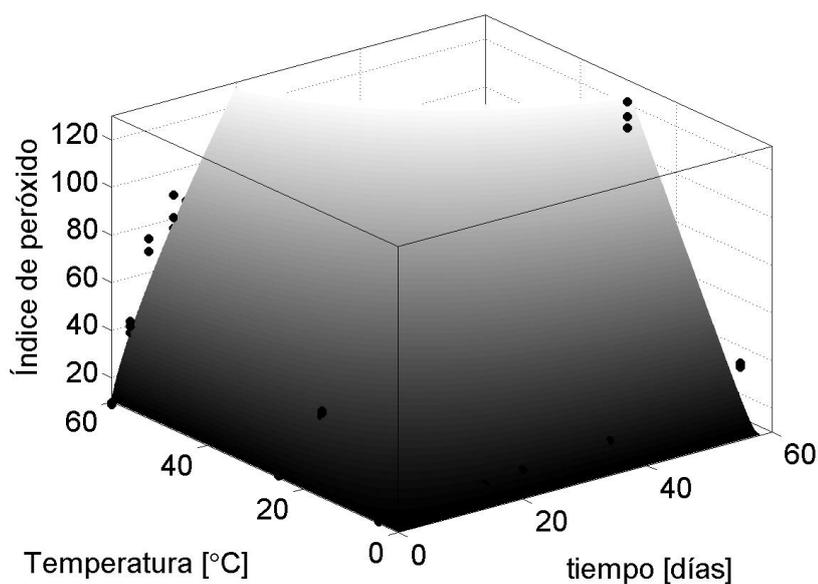


Figura 5.14: Índice de peróxido del aceite destilado en función de la temperatura y el tiempo.

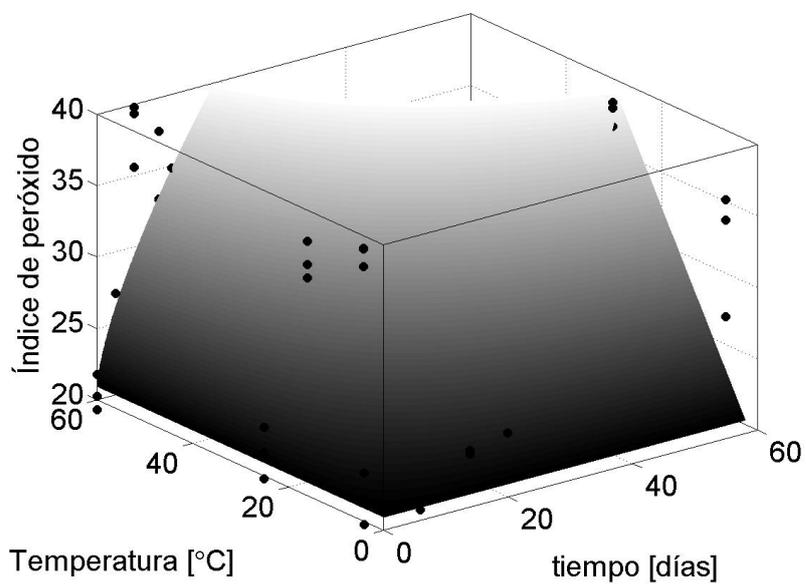


Figura 5.15: Índice de peróxido del aceite FLO en función de la temperatura y el tiempo.

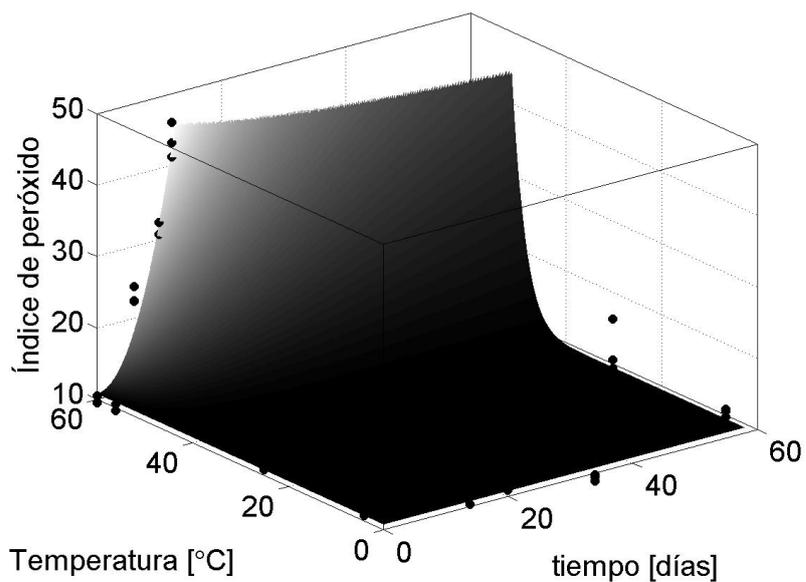


Figura 5.16: Índice de peróxido del aceite de canola en función de la temperatura y el tiempo.

▪ **Índice de *p*-anisidina, dienos y trienos conjugados**

En las Tablas V.6, V.7 y V.8 se muestran los coeficientes y estadísticos asociados del análisis de regresión (modelo detallado en la ecuación 5.8) para las variables: índice de *p*-anisidina, dienos y trienos conjugados, respectivamente, en función del tiempo y la temperatura de almacenaje para las muestras de aceite. En todos los casos se puede afirmar que los modelos se ajustaron a las mediciones experimentales de estas variables ($R^2 > 0,8$), es decir que dicho modelo puede ser utilizado para la predicción de dichas variables con el tiempo y la temperatura de almacenaje de estas muestras.

Tabla V.6: Resultados de los análisis de regresión para el índice de *p*-anisidina en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	a	54,01	9,611	2,143
	b	85,58	801,6	0,2674
	c	0,5847	0,9028	3,56E-14
	d	0,0	-727,3	1,779
SSE:		358,8	216,7	29,56
Estadísticos	R^2 :	0,9802	0,9002	0,8363
	RMSE:	2,763	2,147	0,7931

^a Coeficientes para el modelo de regresión $M = ae^{-b/T}e^{-d/T}t^c + M_0$.

Tabla V.7: Resultados de los análisis de regresión para dienos conjugados en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	a	1,48	0,06469	1,155
	b	82,71	0,09134	38,6
	c	1,27	9,63E-01	0,956
	d	0,0	7,036	85,51
SSE:		65,19	317,7	4,924
Estadísticos	R^2 :	0,8759	0,7544	0,7512
	RMSE:	1,165	2,628	0,3237

^a Coeficientes para el modelo de regresión $M = ae^{-b/T}e^{-d/T}t^c + M_0$.

Tabla V.8: Resultados de los análisis de regresión para trienos conjugados en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	a	0,1667	0,03195	0,02294
	b	170	7,088	24,13
	c	2,24	0,7665	0,507
	d	0,0	8,788	10,78
Estadísticos	SSE:	3,926	2,263	0,06909
	R ² :	0,8324	0,2247	0,251
	RMSE:	0,286	0,2473	0,03834

^a Coeficientes para el modelo de regresión $M = ae^{-b/T}e^{-d/T}t^c + M_0$.

En la Tabla V.9 se muestran los valores predichos para las variables: índice de *p*-anisidina, dienos conjugados y trienos conjugados, para los tiempos de vida útil estimados en la Tabla V.5 (índice de peróxido de 10 meq_{O₂} kg⁻¹). Estos resultados indican valores aproximados que tendrán las variables químicas (índice de *p*-anisidina, dienos conjugados y trienos conjugados) cuando cada aceite alcance el tiempo de vida útil estimado (valor de $IP = 10$ meq_{O₂} kg⁻¹). El aceite destilado, si es almacenado a 25 °C, tendrá un índice de peróxido de 10 meq_{O₂} kg⁻¹ luego de 2,8 días, alcanzando un índice de *p*-anisidina de 3,2, para dienos un valor de 0,2 y para trienos 0. Mientras que el aceite de pescado, con una vida útil de 26,3 días, alcanzará índice de *p*-anisidina de 9,4, dienos en 1,1 y trienos en 0,2.

5.3.2. Análisis sensorial

Los resultados de la intensidad de los atributos evaluados en el análisis descriptivo de los aceites antes de su almacenaje (día cero del almacenaje) se muestran en la Tabla V.10.

Se observaron diferencias significativas entre las muestras para los atributos aroma frutado, pescado y pintura. Los aceites no se diferenciaron en su aroma a oxidado. El aceite de canola resultó con superior intensidad de frutado en comparación con las muestras FLO y destilado. El aceite de pescado (FLO) tuvo las mayores intensidades de aroma a pescado y a pintura, lo cual estaría relacionado a los mayores valores iniciales de los indicadores químicos ya mencionados anteriormente. La menor intensidad de aroma a pescado y pin-

Tabla V.9: Tiempos de vida útil estimados cuando $I_{p_{final}} = 10 \text{ meqO}_2 \text{ kg}^{-1}$, utilizando los modelos obtenidos en las Tablas V.6, V.7 y V.8.

	Temp. [°C]	Destilado	FLO	Canola
Índice de <i>p</i> -anisidina	4	0,0	**	**
	25	3,2	9,4	**
	60	12,0	17,2	2,1
Dienos Conjugados	4	0,0	**	**
	25	0,2	1,1	**
	60	0,3	0,4	0,9
Trienos Conjugados	4	0,0	**	**
	25	0,0	0,2	**
	60	0,0	0,1	0,0

** valores fuera del rango de validez del modelo.

tura del FLO puede explicarse por las consecuencias del proceso de destilación molecular que contribuye a la eliminación de los compuestos productos de oxidación. Este resultado implica una ventaja adicional en el producto destilado ya que se lograría disminuir un atributo sensorial que generalmente resulta desagradable para los consumidores, tal es el caso del aroma a pescado.

Tabla V.10: Promedios \pm desviación estándar de las intensidades de los atributos sensoriales en las muestras iniciales (tiempo = 0 días) de destilado, FLO y aceite de canola. Distintas letras en cada fila muestran diferencias estadísticamente significativas entre las muestras (ANOVA y test LSD, $\alpha = 0,5$).

Atributo	Intensidades (0-100)								
	Destilado			FLO			Canola		
Frutado	3,02	\pm 1,46	A	2,55	\pm 1,74	A	31,25	\pm 5,38	B
Pescado	28,65	\pm 5,37	B	51,25	\pm 6,08	C	5,59	\pm 5,05	A
Oxidado	1,65	\pm 1,32	A	3,87	\pm 1,33	A	2,45	\pm 1,27	A
Pintura	3,31	\pm 1,56	A	8,02	\pm 2,99	B	4,22	\pm 1,75	A

■ **Atributo: frutado**

En la Figura 5.17 se muestra el comportamiento del atributo frutado durante el almacenaje de las muestras a 25 °C y 60 °C. Puede observarse que este atributo

predominó en el aceite de canola. Los demás aceites presentaron intensidades bajas de este atributo. No se observaron cambios significativos en este atributo durante el almacenaje de las muestras.

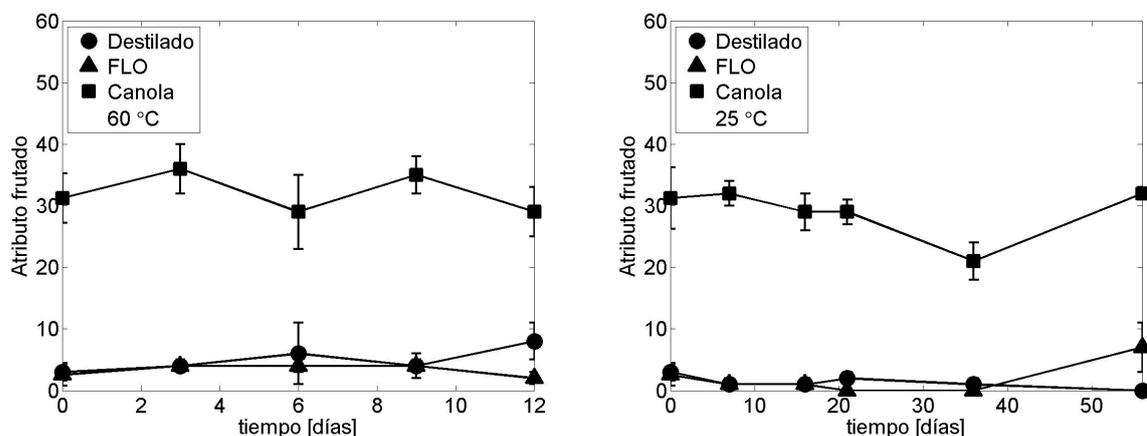


Figura 5.17: Cambios en la intensidad del atributo aroma frutado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.

■ Atributo: pescado

En la Figura 5.18 se presenta el comportamiento del atributo aroma a pescado de las muestras durante el almacenaje. Puede observarse que este atributo predominó en los aceites FLO y destilado. El aceite FLO tuvo valores superiores al destilado, pero sin cambios significativos durante el almacenaje. El aceite destilado mostró un incremento de este atributo en el último día de almacenaje a 25 °C.

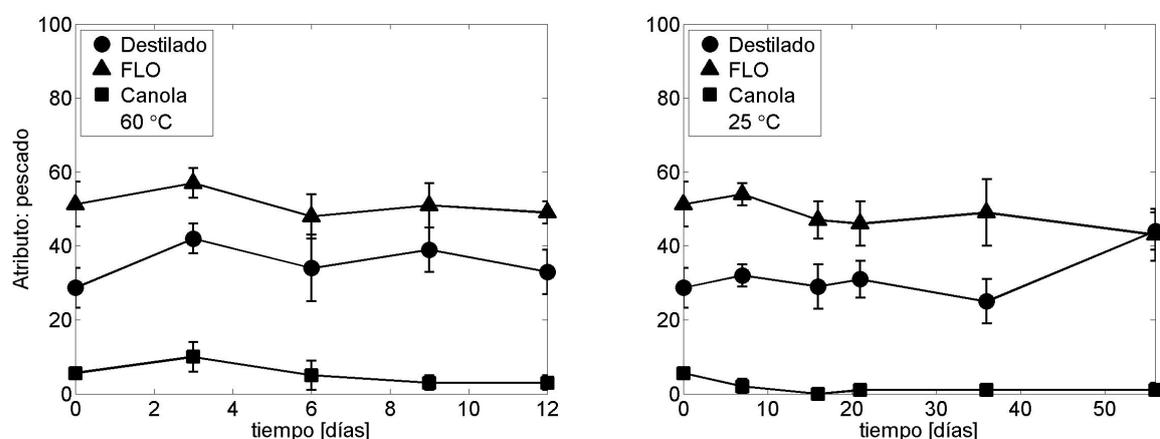


Figura 5.18: Cambios en la intensidad del atributo aroma a pescado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.

■ **Atributo: oxidado**

En la Figura 5.19 se puede apreciar el comportamiento del atributo aroma a oxidado en las muestras almacenadas a 25 °C y 60 °C. Inicialmente se encontraron valores bajos de este atributo en las muestras, sin embargo se observó aumento significativo en todas ellas durante el almacenaje. A 60 °C se observó que el aceite destilado resultó con intensidad de oxidado superior al resto de las muestras en el último día del almacenaje.

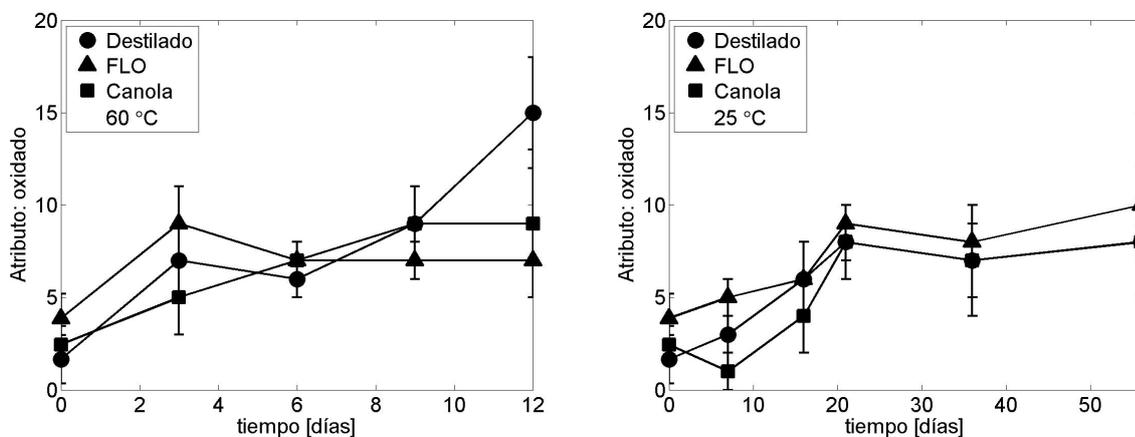


Figura 5.19: Cambios en la intensidad del atributo aroma oxidado de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.

■ **Atributo: pintura**

En la Figura 5.20 se presenta el comportamiento del atributo pintura durante el almacenamiento de las muestras a 25 °C y 60 °C. Puede observarse que este atributo se incrementó en todas las muestras, de manera más marcada a 60 °C, principalmente en los aceites FLO y destilado.

5.3.2.1. Análisis de regresión para los atributos sensoriales

En las Tablas V.11 a la V.14 se muestran los coeficientes y estadísticos asociados del análisis de regresión (modelo detallado en la ecuación 5.11) para los atributos sensoriales: aroma frutado, pescado, oxidado y pintura, en función del tiempo y la temperatura de almacenaje para las muestras de aceite. En general, los modelos se ajustaron a las mediciones experimentales ($R^2 > 0,7$), es decir que pueden ser utilizados para la predicción de estas variables con el tiempo y la temperatura de almacenaje de estas muestras. En el

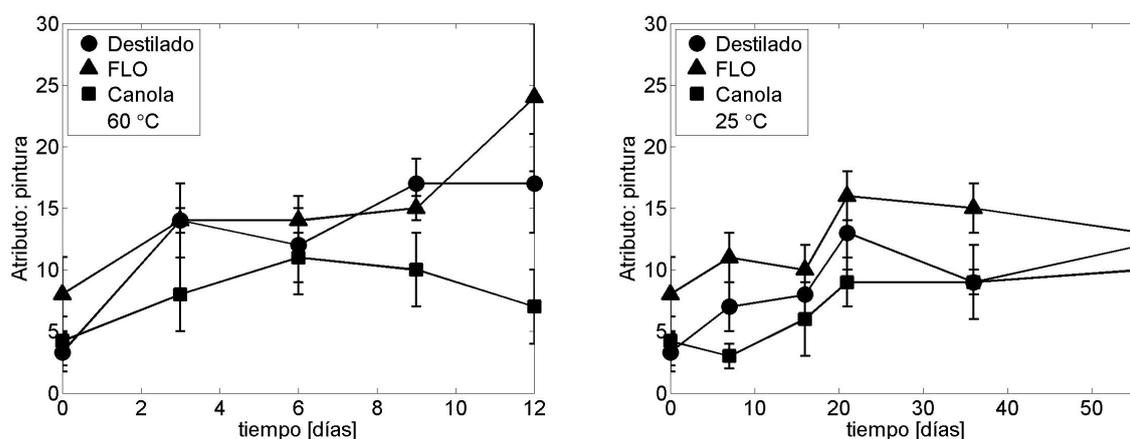


Figura 5.20: Cambios en la intensidad del atributo aroma a pintura de las muestras de aceite de pescado (FLO), destilado y canola, durante el almacenaje a 25 °C y 60 °C.

caso del aceite de canola, se obtuvieron R^2 inferiores para los atributos pescado y oxidado, ya que estos atributos mostraron bajas intensidades y pocos cambios con el tiempo y temperatura de almacenaje de este aceite. En este caso el modelo puede representar el comportamiento de estos atributos pero con menor precisión, considerando que las sumas del error al cuadrado (SSE) no fueron elevadas.

Tabla V.11: Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma frutado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola	
Coeficientes del modelo ^a	p00	2,81	2,313	27,22	
	p10	-0,02023	0,0720	-0,118	
	p01	0,009741	0,002387	0,2456	
	p20	7,91E-03	-0,00521	-0,01412	
	p11	-0,01749	-0,01188	0,006445	
	p02	-0,0001448	2,95E-04	-2,24E-03	
	p30	-0,000123	6,51E-05	2,92E-04	
	p21	9,87E-05	2,18E-04	-1,12E-04	
	p12	0,0003326	0,0001433	-5,51E-05	
	SSE:	9,571	7,665	118,7	
	Estadísticos	R^2 :	0,816	0,8379	0,7273
		RMSE:	1,094	0,9788	3,851

^aCoeficientes para el modelo de regresión de la ecuación 5.11.

Tabla V.12: Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma pescado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	p00	25,55	51,1	7,15
	p10	0,745	0,177	-0,4478
	p01	0,1485	0,01874	-0,168
	p20	-0,03727	-0,004907	1,21E-02
	p11	-0,02331	-0,01344	3,83E-03
	p02	5,19E-06	4,09E-04	3,00E-03
	p30	0,0004397	2,43E-05	-9,11E-05
	p21	0,0004502	1,30E-04	-3,69E-05
	p12	0,0002675	6,03E-05	-7,64E-05
	Estadísticos	SSE:	153,4	87,83
R ² :		0,7157	0,5112	0,7575
RMSE:		4,378	3,313	1,767

^a Coeficientes para el modelo de regresión de la ecuación 5.11.

Tabla V.13: Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma oxidado en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	p00	1,021	3,61	3,324
	p10	0,492	0,3816	0,301
	p01	-0,0002062	-0,04498	-0,1482
	p20	-0,01233	-0,0108	-0,006567
	p11	-0,007332	2,30E-03	-0,001239
	p02	4,63E-04	1,33E-03	2,32E-03
	p30	0,000103	9,46E-05	4,40E-05
	p21	7,03E-08	1,47E-05	1,29E-05
	p12	0,0002762	-7,07E-05	1,10E-04
	Estadísticos	SSE:	22,56	15,42
R ² :		0,8833	0,7384	0,8377
RMSE:		1,679	1,389	1,413

^a Coeficientes para el modelo de regresión de la ecuación 5.11.

Tabla V.14: Resultados de los análisis de regresión para el atributo aroma pintura en función del tiempo y la temperatura de almacenaje.

Análisis de regresión		Destilado	FLO	Canola
Coeficientes del modelo ^a	p00	2,436	7,124	5,421
	p10	0,785	0,293	0,374
	p01	0,0005959	0,05336	-0,204
	p20	-0,01804	-0,0001416	-0,01195
	p11	-0,01531	-0,008482	0,003746
	p02	1,05E-03	-5,20E-04	3,68E-03
	p30	0,0001292	-3,32E-05	1,06E-04
	p21	7,39E-05	-7,82E-05	5,26E-05
	p12	0,0003528	3,60E-04	-6,93E-05
	Estadísticos	SSE:	42,59	65,34
R ² :		0,8563	0,7576	0,6982
RMSE:		2,307	2,858	1,949

^a Coeficientes para el modelo de regresión de la ecuación 5.11.

En la Tabla V.15 se calcularon los valores predichos para los atributos frutado, pescado, oxidado y pintura, para los tiempos de vida útil obtenidos en la Tabla V.5 cuando el índice de peróxido es igual a 10 meq_{O₂} kg⁻¹. Estos resultados indican las intensidades aproximadas que tendrán los atributos cuando cada aceite alcance el tiempo de vida útil estimado (valor de $IP = 10 \text{ meq}_{\text{O}_2} \text{ kg}^{-1}$). El aceite destilado, si es almacenado a 4 °C, luego de 50 días, tendrá un índice de peróxido de 10 meq_{O₂} kg⁻¹, intensidad de aroma a pescado de 25,1, oxidado de 6,4 y pintura de 10,3.

5.3.3. Análisis de componentes principales y de correlación

En la Figura 5.21 se muestra el biplot del análisis de componentes principales (ACP) de los aceites FLO, destilado y canola, considerando las variables estudiadas (índice de peróxido, *p*-anisidina, dienos, trienos, compuestos volátiles y atributos sensoriales) durante el almacenaje de las muestras a diferentes temperaturas. El propósito del análisis fue obtener un número reducido de combinaciones lineales de las 12 variables que expliquen la mayor variabilidad en los datos. En este caso, las dos primeras componentes del análisis explicaron el 72,8 % de la variabilidad de los datos. En la Figura 5.22 se muestra la varianza explicada y la varianza explicada acumulada para las primeras seis componentes del ACP. En esta figura se puede observar que las primeras tres componentes lograron explicar un

Tabla V.15: Valores predichos para los atributos frutado, pescado, oxidado y pintura, utilizando los modelos obtenidos en las Tablas V.11, V.12, V.13 y V.14, para los tiempos de vida útil obtenidos en la Tabla V.5 cuando el índice de peróxido es igual a

$$Ip_{final} = 10 \text{ meqO}_2 \text{ kg}^{-1}.$$

Atributo	Temp. [°C]	Destilado	FLO	Canola
Frutado	4	3,9	**	**
	25	2,3	0,3	**
	60	3,0	3,1	33,5
Pescado	4	25,5	**	**
	25	30,0	47,9	**
	60	34,7	50,8	4,9
Oxidado	4	6,4	**	**
	25	2,6	8,2	**
	60	3,6	7,2	6,8
Pintura	4	10,7	**	**
	25	4,7	14,1	**
	60	7,2	16,3	8,4

** fuera del rango de validez del modelo.

83,8 % de la variabilidad total. En el biplot (Figura 5.21) se observan las variables y los tratamientos asociados. El aceite de canola se encontró asociado a elevadas intensidades del atributo frutado y bajos valores del resto de las variables químicas y sensoriales, lo cual sugiere que este aceite tuvo mayor estabilidad química y sensorial que los aceites FLO y destilado. El aceite FLO se asoció a mayores intensidades de los atributos pescado, oxidado y pintura, anisidina, trienos y 2,4 heptadienal. El aceite destilado resultó más asociado a peróxido, 2,4-hexadienal y 2,4-hexadieno.

Las correlaciones observadas en el biplot entre las variables químicas y sensoriales pudieron confirmarse mediante el análisis de correlación de Pearson (Tabla V.16). El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1, y miden la fuerza de la relación lineal entre las variables. Las variables químicas de oxidación (peróxido, *p*-anisidina, dienos, trienos conjugados) y los atributos pescado, oxidado y pintura se correlacionaron positivamente entre sí, y negativamente con el atributo frutado. Por otra parte, el índice de peróxido se correlacionó positivamente con los compuestos volátiles 2,4-hexadieno, 2,4-hexadienal y 3,5-octadieno, mientras que el índice de *p*-anisidina se correlacionó con 2,4-heptadienal y 3,5-octadieno.

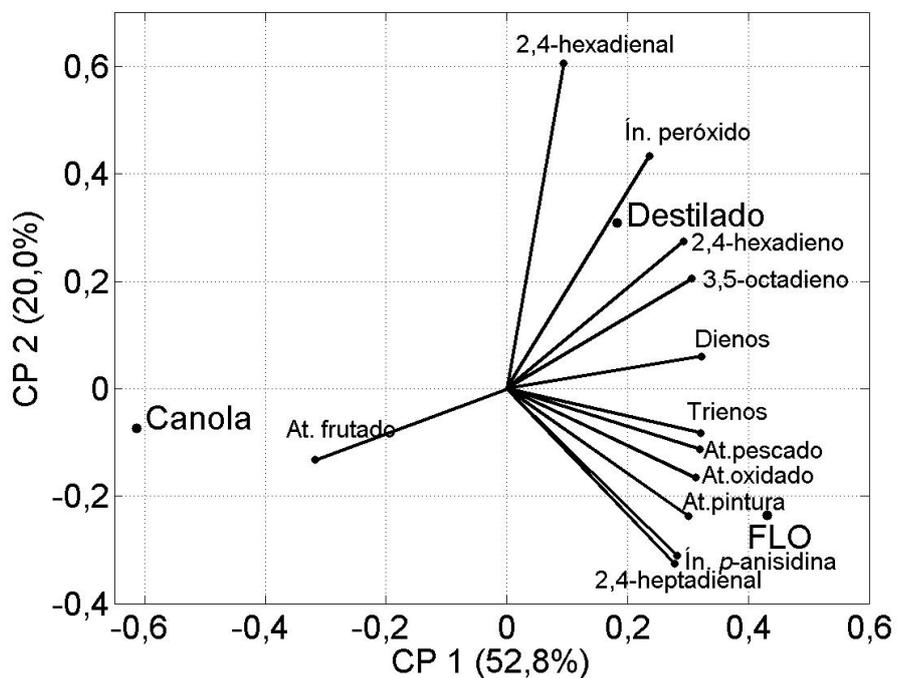


Figura 5.21: Biplot del análisis de componentes principales (ACP) de los aceites FLO, destilado y canola, considerando las variables estudiadas (índice de peróxido, *p*-anisidina, dienos, trienos, compuestos volátiles y atributos sensoriales) durante el almacenaje de las muestras a diferentes temperaturas.

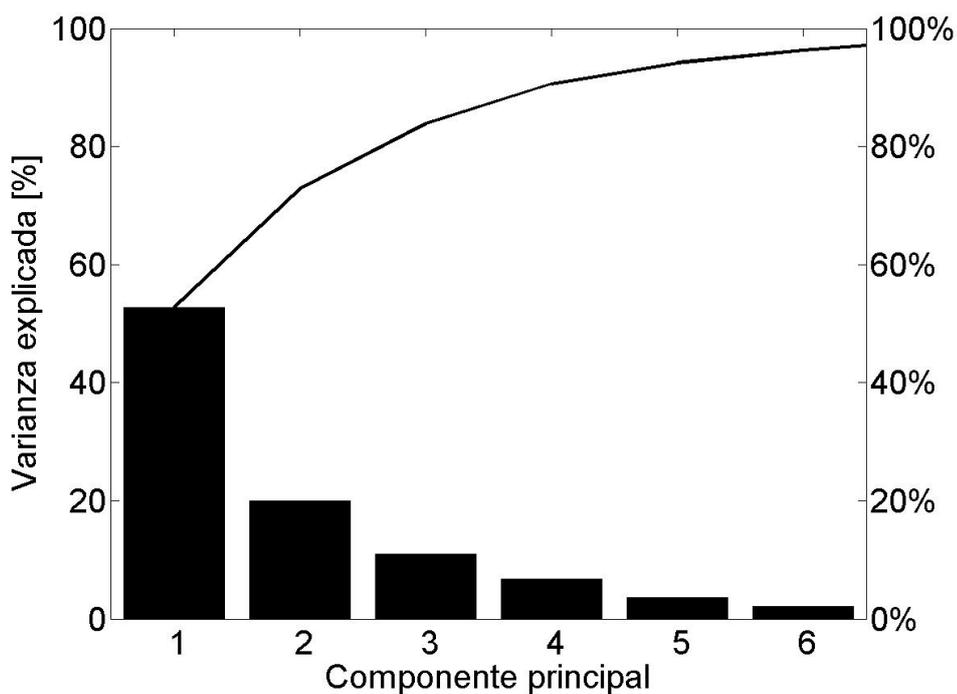


Figura 5.22: Varianza explicada por cada componente y la varianza acumulada con la incorporación de cada componente.

Tabla V.16: Coeficientes de correlación de Pearson entre las variables químicas y sensoriales analizadas en los aceites FLO, destilado y canola, durante el almacenaje a diferentes temperaturas.

	Índice de peróxido	Índice de <i>p</i> -anisidina	Dienos conjugados	Trienos conjugados	2,4-heptadienal	2,4-hexadieno	2,4-hexadienal	3,5-octadieno	Frutado	Pescado	Oxidado
Índice de <i>p</i> -anisidina	0,35**										
Dienos conjugados	0,60*	0,80*									
Trienos conjugados	0,55*	0,87*	0,93*								
2,4-heptadienal	0,21	0,55*	0,43*	0,50*							
2,4-hexadieno	0,37*	0,26	0,32**	0,39*	0,61*						
2,4-hexadienal	0,44*	0,15	0,25	0,37*	0,32**	0,80*					
3,5-octadieno	0,47*	0,39*	0,39*	0,52*	0,70*	0,80*	0,82*				
Frutado	-0,39*	-0,66*	-0,90*	-0,78*	-0,29**	-0,13	-0,07	-0,20			
Pescado	0,38*	0,89*	0,92*	0,89*	0,47*	0,19	0,06	0,27	-0,87*		
Oxidado	0,55*	0,36*	0,33**	0,44*	0,12	0,4*	0,48*	0,40*	-0,14	0,21	
Pintura	0,43*	0,67*	0,54*	0,65*	0,30**	0,21	0,30**	0,37*	-0,38*	0,51*	0,76*

* Coeficiente significativo $p < 0,01$

** Coeficiente significativo $p < 0,05$

Karahadian y Lindsay (1989) reportaron aldehídos insaturados como 2-pentenal y 2,4-heptadienal, identificados como compuestos volátiles típicos del aceite de pescado. Además, informaron que el 2,4-heptadienal y 2,6-nonadienal fueron compuestos volátiles asociados con el atributo oxidado y el sabor característico del aceite de pescado. Hartvigsen y otros (2000) identificaron aldehídos insaturados en la mayonesa de aceite de pescado y encontraron aldehídos asociados a diferentes olores: 2-pentenal como rancio; 2,4-heptadienal como desagradable; 2,6-nonadienal como pepino y decenal como dulce y verde. 2-undecanona también fue identificado en la mayonesa enriquecida con aceite de pescado, y se caracterizó por su olor dulce y frutado.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se evaluaron las características químicas y sensoriales iniciales de los aceites: pescado (FLO), destilado (concentrado en omega-3) y canola. Se observó que el producto concentrado tuvo bajos niveles de los indicadores químicos de autooxidación y de volátiles característicos de las reacciones de oxidación, y bajas intensidades de los atributos negativos como el aroma a oxidado, pintura y menor aroma a pescado que el aceite FLO. Esto sugiere que el proceso de destilación molecular no solo logró concentrar a los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 como el EPA y DHA, sino que además contribuyó en la eliminación de productos de deterioro por oxidación como son los peróxidos, dienos, trienos, aldehídos, y compuestos volátiles negativos asociados a aromas desagradables.

Además, los resultados obtenidos del estudio de estabilidad química y sensorial de los aceites analizados sugieren que el destilado concentrado en omega-3 presenta mayor tendencia a la oxidación en comparación con el FLO y el aceite de canola. Este comportamiento estaría asociado a la mayor concentración de ácidos grasos poliinsaturados, los cuales son más sensibles a las reacciones de oxidación. Estos resultados permiten concluir sobre la importancia del efecto de la temperatura de almacenaje, ya que la vida útil del producto concentrado se incrementa notablemente al ser almacenado a baja temperatura.

Conclusiones generales

–Words, words, words.

Hamlet (II,2)

William Shakespeare

En la presente tesis se llevó a cabo el análisis teórico-experimental del proceso de fraccionamiento de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 a partir de aceite de especies marinas, haciendo uso de la destilación molecular de película descendente.

Para obtener un concentrado de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, primero es necesario realizar una etapa de transesterificación para lograr separar las cadenas carbonadas (ácidos grasos) de la molécula de glicerol. En dicha reacción, la condición más favorable se logra trabajando a la temperatura de ebullición del etanol (78 °C). A su vez, la cantidad de alcohol y la dosificación del catalizador son importantes variables en la reacción de transesterificación de FLO. La formación de ésteres presenta un valor máximo cercano al 79 % kg kg^{-1} y utilizando el modelo RNA propuesto se logra el máximo con una relación de catalizador de $0,045 \text{ kg}_{\text{KOH}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$ y una relación de alcohol de $0,60 \text{ L}_{\text{alc}} \text{ kg}_{\text{aceite}}^{-1}$.

Como los ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 tienen una volatilidad intermedia entre los éteres etílicos de ácidos grasos livianos y los compuestos pesados, se requieren dos etapas de destilación molecular. De acuerdo a los resultados experimentales, cuando se trabaja en ambas etapas a bajas temperaturas se obtiene una eficiencia de separación negativa, y trabajando a altas temperaturas la eficiencia de separación es favorable, pero la cantidad de destilado de la segunda etapa es baja, por lo que se presupone la presencia de un máximo en el rendimiento del proceso.

Se ha desarrollado un modelo fenomenológico simplificado que permite optimizar el proceso de destilación molecular, buscando las condiciones que permiten una buena re-

cuperación de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, con un alto grado de pureza. El modelo también permite analizar la influencia de las diferentes variables operativas. El modelo fue experimentalmente verificado, obteniendo una buena concordancia con los valores predichos. Dicha verificación, no sólo corrobora la validez del modelo fenomenológico desarrollado, sino también la buena estimación realizada en la predicción de las propiedades físico-químicas utilizadas.

El modelado con redes neuronales artificiales permite predecir el comportamiento de un proceso de destilación molecular de dos etapas, para obtener ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3, con buenos resultados. De las dos alternativas planteadas con redes neuronales artificiales, un modelo predictivo global y un modelo predictivo en etapas secuenciales, el modelo global se ajusta mejor a los resultados fenomenológicos, con un mismo número de datos de partida para el desarrollo y entrenamiento de la red neuronal artificial.

De los dos parámetros considerados en este estudio, las temperaturas de evaporación de ambas etapas, sólo una de dichas variables presenta un máximo, la temperatura de la primera etapa con un valor de $T^1 = 120$ °C. La temperatura de la segunda etapa evidencia un comportamiento asintótico a partir de los $T^2 = 140$ °C, el cual fue acotado en $T^2 = 150$ °C a partir de datos de bibliografía con valores adecuados para evitar la descomposición de estos compuestos altamente termolábiles. En las condiciones óptimas se logra una concentración final de omega-3 de 50 % kg kg^{-1} , y un rendimiento del 80 % kg kg^{-1} respecto a lo alimentado al proceso.

A partir de los resultados de la caracterización química y sensorial, se concluye que el aceite concentrado en omega-3 posee inicialmente bajos niveles de los indicadores químicos de deterioro (peróxidos, *p*-anisidina, dienos y trienos conjugados) y de volátiles característicos de las reacciones de oxidación, bajas intensidades de los atributos negativos como el aroma a oxidado, pintura y menor aroma a pescado que el aceite de pescado sin procesar. Esto sugiere que el proceso de destilación molecular contribuye en la eliminación de productos de deterioro por oxidación y atributos sensoriales negativos. Sin embargo, este producto resulta más sensible a las reacciones de oxidación que el aceite marino sin procesar evidenciado por la mayor formación de peróxidos, de compuestos secundarios y de volátiles como consecuencia de la degradación con el tiempo. Este comportamiento puede asociarse a la mayor concentración de ácidos grasos poliinsaturados. Por otra parte,

la temperatura de almacenamiento influye significativamente en el tiempo de vida útil del producto, pudiéndose conservar por 50 días a temperatura de heladera (4 °C).

El producto obtenido posee numerosos beneficios para la salud de los consumidores. El proceso de destilación molecular resulta favorable para su obtención desde distintos puntos de vista, se pueden lograr concentraciones elevadas de los ácidos grasos omega-3 (principalmente EPA y DHA), con buenos rendimientos y además con muy buena calidad química y sensorial para su consumo. Sin embargo es importante tener en cuenta su baja estabilidad para prevenir su deterioro mediante el uso de bajas temperaturas de conservación, utilización de atmósfera modificada y/o la adición de antioxidantes.

Anexo A

Propiedades de los compuestos

En el presente anexo se muestran valores numéricos de las propiedades termodinámicas y reológicas de los diferentes compuestos con que se trabajó. Se analiza el comportamiento de las propiedades en función de la temperatura, siendo esta la variable de mayor influencia e interés. Los compuestos con los que se trabajó son: éster etílico de ácido palmítico (EE-AP), éster etílico de ácido oleico (EE-AO), éster etílico de EPA (EE-EPA) y, éster etílico de DHA (EE-DHA).

A.1. Propiedades termodinámicas

En la Tabla A.1 se encuentran las propiedades críticas y normales de los compuestos.

Tabla A.1: Propiedades termodinámicas.

	T_c [°C]	P_c [Pa]	V_c [m ³ kmol ⁻¹]	T_N [°C]	M [kg kmol ⁻¹]
EE-AP	488,1	1156118,3	1,07	339,0	286,5
EE-AO	516,2	1053780,0	1,16	367,1	312,5
EE-EPA	562,8	1063912,5	1,19	407,5	332,5
EE-DHA	592,8	973733,3	1,29	434,1	358,5
CP	740,6	674824,5	1,71	636,8	927,6

A.2. Presión de vapor

En la Tabla A.2 se encuentra la presión de vapor de los compuestos puros; se observa como éstas aumentan con el aumento de la temperatura, y como disminuyen con el aumento del peso molecular de los compuestos. También se puede apreciar que los compuestos pesados tienen una presión de vapor despreciable frente a los ésteres etílicos.

Tabla A.2: Presión de vapor [Pa].

T [°C]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	6,64	14,08	28,35	54,41	99,94	176,20
EE-AO	2,19	4,75	9,79	19,29	36,44	66,16
EE-EPA	1,56	3,08	5,92	11,08	20,18	35,89
EE-DHA	0,49	1,00	1,98	3,82	7,17	13,17
CP	0	0	0	0	0	0

A.3. Capacidad calorífica

En la Tabla A.3 se encuentra la capacidad calorífica de los compuestos puros; se observa como éstas aumentan con el aumento de la temperatura, y como aumentan con el aumento del peso molecular de los compuestos.

Tabla A.3: Capacidad calorífica [$\text{kJ kmol}^{-1} \text{°C}^{-1}$].

T [°C]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	705,7	722,2	739,3	757,0	775,2	794,0
EE-AO	777,5	794,9	812,8	831,3	850,3	870,0
EE-EPA	900,1	918,7	938,0	957,7	978,1	999,0
EE-DHA	979,8	999,2	1019,2	1039,7	1060,8	1082,4
CP	2379,4	2418,2	2457,8	2498,3	2539,7	2582,1

A.4. Calor latente de vaporización

En la Tabla A.4 se encuentra el calor latente de los compuestos puros; se observa como esta propiedad aumenta con el aumento de la temperatura, y con el aumento del peso molecular de los compuestos.

Tabla A.4: Calor latente [kJ kmol^{-1}].

T [$^{\circ}\text{C}$]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	89619,7	87892,6	86220,8	84607,6	83057,2	81574,1
EE-AO	94841,5	93221,6	91635,3	90084,5	88571,0	87097,2
EE-EPA	93011,1	92099,6	91120,7	90072,3	88952,1	87757,5
EE-DHA	98453,9	97596,4	96652,9	95619,9	94494,2	93271,8
CP	228685,9	227193,5	225774,3	224398,1	223035,4	221656,8

A.5. Densidad en fase líquida

En la Tabla A.5 se encuentra la densidad en fase líquida de los compuestos puros; se observa como esta propiedad disminuye con el aumento de la temperatura, y como aumentan con el aumento del peso molecular de los compuestos. También se puede apreciar que el cambio de la densidad de los compuestos pesados con la temperatura es despreciable.

Tabla A.5: Densidad [kg m^{-3}].

T [$^{\circ}\text{C}$]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	833,7	826,0	818,3	810,7	803,0	795,3
EE-AO	846,1	838,7	831,3	823,9	816,5	809,1
EE-EPA	899,2	891,8	884,4	877,0	869,6	862,2
EE-DHA	900,5	893,5	886,6	879,6	872,7	865,7
CP	929,0	929,0	929,0	929,0	929,0	929,0

A.6. Conductividad térmica en fase líquida

En la Tabla A.6 se encuentra la conductividad térmica en fase líquida de los compuestos puros; se observa que disminuye con el aumento de la temperatura, y aumenta con el aumento del peso molecular de los mismos; salvo los compuestos pesados (CP) La conductividad de los compuestos pesados es menor al de los ésteres etílicos; esto se debe a que los triglicéridos (uno de los principales compuestos pesados) tienen una baja polaridad comparada con los ésteres.

Tabla A.6: Conductividad térmica [$\text{kJ m}^{-2} \text{°C}^{-1}$].

T [°C]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	6,06	5,83	5,61	5,41	5,21	5,02
EE-AO	7,93	7,63	7,35	7,09	6,83	6,59
EE-EPA	11,11	10,70	10,31	9,94	9,59	9,26
EE-DHA	14,29	13,78	13,29	12,82	12,38	11,96
CP	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	0,35

A.7. Viscosidad en fase líquida

En la Tabla A.7 se muestra la viscosidad en fase líquida de los compuestos puros; se observa como disminuye con el aumento de la temperatura, y como aumenta con el aumento del peso molecular de los compuestos.

Tabla A.7: Viscosidad [Pas].

T [°C]	100	110	120	130	140	150
EE-AP	0,00132	0,00130	0,00128	0,00126	0,00124	0,00122
EE-AO	0,00135	0,00133	0,00131	0,00128	0,00127	0,00125
EE-EPA	0,00142	0,00140	0,00137	0,00135	0,00132	0,00130
EE-DHA	0,00143	0,00141	0,00138	0,00136	0,00133	0,00131
CP	0,00466	0,00457	0,00450	0,00443	0,00437	0,00431

Anexo B

Resolución analítica de las ecuaciones de transporte

En el presente anexo se discute la resolución analítica de la ecuación diferencial parcial parabólica para fenómenos de transferencia de energía y masa, recurriendo al Método de Aproximación Integral (Deen, 1998) para su resolución.

B.1. Balance por componente de la película descendente

Ante un problema de transferencia de masa, con transporte difusivo en la dirección z y transporte de cantidad de movimiento en dirección y , la ecuación de balance de masa por componente es la siguiente:

$$\frac{\partial x_i}{\partial y} = \frac{D_i}{\bar{v}_y} \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} \quad (\text{B.1})$$

con las siguientes condiciones de borde:

$$z = 0 \quad \left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_0 = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$z = h \quad x_i|_h = x_i(h) \quad (\text{B.3})$$

$$y = 0 \quad x_i = x_i^0 \quad (\text{B.4})$$

Dada la naturaleza parabólica de la ecuación, una elección razonable para la función solución es:

$$x_i = x_i^0 + (x_i(h) - x_i^0) e^{\frac{z-h}{\delta}} \quad (\text{B.5})$$

donde δ es una función que depende de la posición y , $\delta = \delta(y)$. La ecuación (B.5) satisface todas las condiciones de borde, salvo la primera que será impuesta con la aplicación del método planteado.

A continuación se integra la ecuación (B.1) respecto al eje z entre la posición 0 y h .

$$\int_0^h \frac{\partial x_i}{\partial y} dz = \frac{D_i}{\bar{v}_y} \int_0^h \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} dz \quad (\text{B.6})$$

Derivando la ecuación (B.5):

$$\frac{dx_i}{dz} = \frac{x_i(h) - x_i^0}{\delta} e^{\frac{z-h}{\delta}} \quad (\text{B.7})$$

Evaluando en $z = h$:

$$\left. \frac{dx_i}{dz} \right|_h = \frac{x_i(h) - x_i^0}{\delta} \quad (\text{B.8})$$

Derivando con respecto a y :

$$\frac{dx_i}{dy} = (x_i(h) - x_i^0) \frac{z-h}{\delta^2} e^{\frac{z-h}{\delta}} \frac{d\delta}{dy} \quad (\text{B.9})$$

Reemplazando las deducciones anteriores en la ecuación (B.6) se obtiene que:

$$-\frac{d\delta}{dy} (x_i(h) - x_i^0) \int_0^h \frac{z-h}{\delta^2} e^{\frac{z-h}{\delta}} dz = -\frac{D_i}{\bar{v}_y} \left(\left. \frac{dx_i}{dz} \right|_h - \left. \frac{dx_i}{dz} \right|_0 \right) \quad (\text{B.10})$$

Resolviendo la integral y aplicando lo planteado en (B.4) y (B.7) se obtiene que:

$$\frac{d\delta}{dy} (x_i(h) - x_i^0) \left(\frac{z-h}{\delta} - 1 \right) e^{\frac{z-h}{\delta}} \Big|_0^h = \frac{D_i}{\bar{v}_y} \frac{x_i(h) - x_i^0}{\delta} \quad (\text{B.11})$$

Aplicando los límites de integración se llega a:

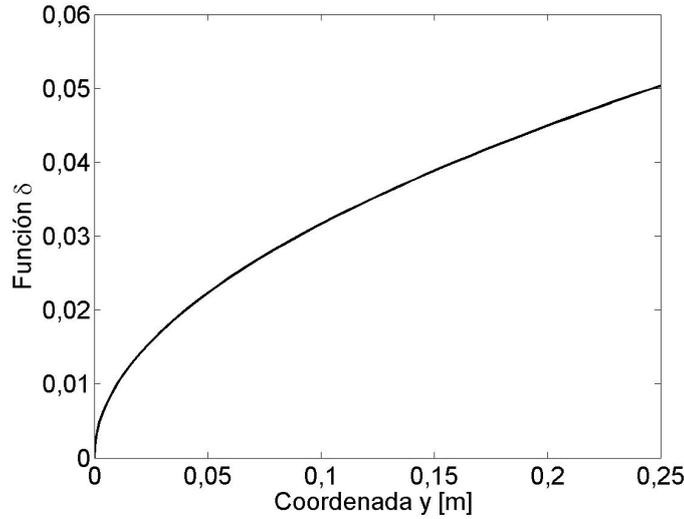
$$\frac{d\delta}{dy} \left[1 - e^{-h/\delta} \left(1 + \frac{h}{\delta} \right) \right] = \frac{D_i}{\bar{v}_y} \frac{1}{\delta} \quad (\text{B.12})$$

$$\delta(0) = 0$$

donde (B.12) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden; como δ está definida como una función creciente, se tomó la condición inicial de que $\delta(0) = 0$.

La ecuación (B.12) puede ser resuelta numéricamente como una ecuación diferencial ordinaria; el resultado puede ser reemplazado en (B.5) y así obtener la función no lineal de x_i que depende tanto de z como de y .

En la Figura B.1 se muestra la función δ en función de y .


 Figura B.1: Función δ en función de la coordenada y .

La variación relativa entre la fracción másica de un compuesto i entre la superficie de calefacción y la de evaporación puede ser calculada como:

$$\frac{\Delta x_i(h)}{x_i(h)} = \left| \frac{x_i(h) - x_i(0)}{x_i(h)} \right| \quad (\text{B.13})$$

Reemplazando la ecuación (B.5) en la ecuación (B.13) se obtiene que:

$$\frac{\Delta x_i(h)}{x_i(h)} = \left| \frac{x_i(h) - x_i^0}{x_i(h)} \right| \left(1 - e^{-\frac{h}{\delta}} \right) \quad (\text{B.14})$$

B.2. Balance de energía en la película descendente

Ante un problema de transferencia de energía, con transporte conductivo en la dirección z y transporte convectivo en dirección y , la ecuación es la siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\alpha}{\bar{v}_y} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{B.15})$$

con las siguientes condiciones de borde;

$$z = 0 \quad \forall y \quad T = T_W \quad (\text{B.16})$$

$$z = h \quad \forall y \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_h = -\frac{q}{k_{TM}} \quad (\text{B.17})$$

$$y = 0 \quad \forall z \quad T = T_0 \quad (\text{B.18})$$

Dada la naturaleza parabólica de la ecuación, una elección razonable para la función solución es:

$$T = T_0 + (T_W - T_0)e^{-z/\delta} \quad (\text{B.19})$$

donde δ es una función que depende de la posición y , $\delta = \delta(y)$. La ecuación (B.19) satisface todas las condiciones de borde, salvo la segunda que será impuesta con la aplicación del método planteado.

A continuación se integra la ecuación (B.15) respecto al eje z entre la posición 0 y h .

$$\int_0^h \frac{\partial T}{\partial y} dz = -\frac{\alpha}{\bar{v}_y} \int_0^h \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dz \quad (\text{B.20})$$

Derivando la ecuación (B.19):

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{T_W - T_0}{\delta} e^{-z/\delta} \quad (\text{B.21})$$

Evalutando en $z = 0$:

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_0 = -\frac{T_W - T_0}{\delta} \quad (\text{B.22})$$

Derivando con respecto a y :

$$\frac{dT}{dy} = (T_W - T_0) \frac{z}{\delta^2} e^{-z/\delta} \frac{d\delta}{dy} \quad (\text{B.23})$$

Reemplazando las deducciones anteriores en la ecuación (B.20) se obtiene que:

$$-\frac{d\delta}{dy} (T_W - T_0) \int_0^h \frac{ze^{-z/\delta}}{\delta^2} dz = \frac{\alpha}{\bar{v}_y} \left(\left. \frac{dT}{dz} \right|_h - \left. \frac{dT}{dz} \right|_0 \right) \quad (\text{B.24})$$

Resolviendo la integral y aplicando lo planteado en (B.18) y (B.22) se obtiene que:

$$\frac{d\delta}{dy} (T_W - T_0) \left(\frac{z}{\delta} + 1 \right) e^{-z/\delta} \Big|_0^h = \frac{\alpha}{\bar{v}_y} \left(\frac{q}{k_{TM}} + \frac{T_W - T_0}{\delta} \right) \quad (\text{B.25})$$

Aplicando los límites de integración se llega a:

$$\frac{d\delta}{dy} (T_W - T_0) \left[1 - e^{-h/\delta} \left(1 + \frac{h}{\delta} \right) \right] = \frac{\alpha}{\bar{v}_y} \left(\frac{q}{k_{TM}} + \frac{T_W - T_0}{\delta} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$\delta(0) = 0$$

donde (B.26) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden; como δ está definida como una función creciente, se tomó la condición inicial de que $\delta(0) = 0$.

La ecuación (B.26) debe ser resuelta numéricamente como una ecuación diferencial ordinaria, el resultado puede ser reemplazado en (B.19) y así obtener la función no lineal de T que depende tanto de z como de y .

En la Figura B.2 se muestra la función δ en función de y .

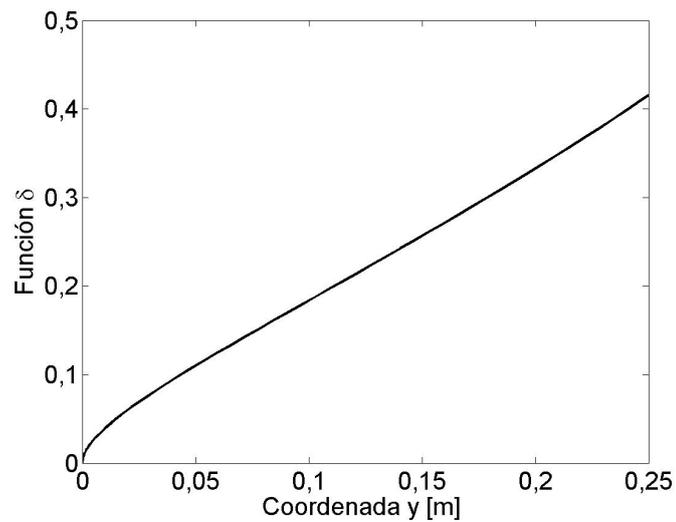


Figura B.2: Función δ en función de la coordenada y .

Anexo C

Descripción de los mecanismos de modelado por redes neuronales artificiales

En el presente anexo se muestra una breve descripción de los mecanismos para la elaboración de los modelos de redes neuronales artificiales. En la aplicación de todas las situaciones se utilizó el software Matlab 8.3.

C.1. Parámetros del entrenamiento

En la Tabla C.1 se muestra los parámetros con la cual se realizó los entrenamientos del tipo Backpropagation de las redes neuronales artificiales.

Tabla C.1: Parámetros del entrenamiento.

Método de optimización	Levenberg-Marquardt
Función de transferencia	Tangente hiperbólica sigmoidea
Número máx. de ciclos de entrenamiento	1000
Porcentaje de meta	0
Máximo de validaciones fallidas	6
Gradiente mínimo	$1 \cdot 10^{-7}$
μ inicial	0,001
factor μ decreciente	0,1
factor μ incremental	10
μ máximo	$1 \cdot 10^{10}$
Tiempo máximo de entrenamiento	Infinito

C.2. Algoritmo

En la Figura C.1 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo desarrollado para modelar el proceso de concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 por destilación molecular para obtener el número óptimo de neuronas en la capa oculta y el entrenamiento que alcance un ajuste óptimo de los datos.

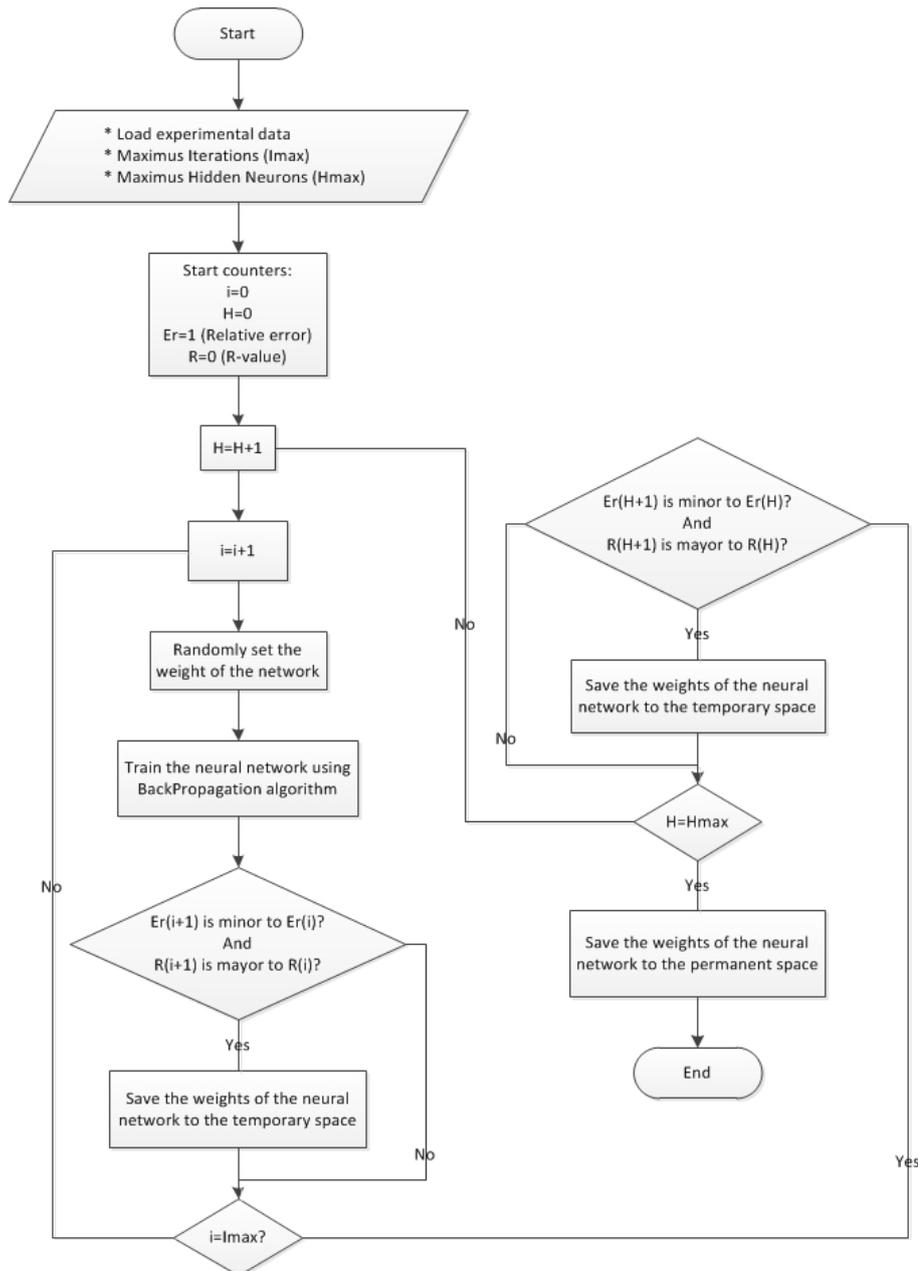


Figura C.1: Diagrama de flujo del algoritmo desarrollado para un modelado con RNA óptimo.

Referencias

- Abegaz, E. G., Kerr, W. L., y Koehler, P. E. (2004). The role of moisture in flavor changes of model peanut confections during storage. *LWT - Food Science and Technology*, 37(2):215–225.
- Ackman, R., Ratnayake, W., y Olson, B. (1988). The basic fatty acid composition of atlantic fish oils: potential similarities useful for enrichment of polyunsaturated fatty acids by urea complexation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 65:136–138.
- Adlof, E. E. (1985). The isolation of omega3 poly unsaturated fatty acids and methyl esters of fish oils by silver resin chromatography. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62:1592–1595.
- Akoh, C. C., Min, D. B., y Scrimgeour, C. (2003). *Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, volume 105. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Aliakbarian, B., Dehghani, F., y Perego, P. (2009). The effect of citric acid on the phenolic contents of olive oil. *Food Chemistry*, 116(3):617–623.
- Anzaldúa-Morales, A. (1994). *La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y la práctica*. Acribia.
- AOAC (1995). *Official Methods of Analysis*. Arlington, VA. USA.
- AOCS (1994). *AOCS Officials Methods & Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*. AOCS Press.
- Aubourg, S. P. (2001). Fluorescence study of the pro-oxidant effect of free fatty acids on marine lipids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(4):385–390.

- Barchiesi, M., Sangroni, M., Renaudo, C., Rossi, P., Pramparo, M. d. C., Nepote, V., Grosso, N. R., y Gayol, M. F. (2012). Christhin: Quantitative analysis of thin layer chromatography. *Computing Research Repository*.
- Basiron, Y. y Ahmad, S. (2002). Palm oil, coconut oil and palm kernel oil: Issues and future prospects. In *Proceedings of the 2002 World Oleochemical Conference, Barcelona, Spain*.
- Batistella, C. B. y Maciel, M. R. W. (1996). Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: Centrifugal and falling film. *Computers & Chemical Engineering*, 20(Supplement 1):S19–S24.
- Batistella, C. B. y Maciel, W. M. R. (1998). Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 22(Supplement 1):S53–S60.
- Belitz, H., Grosch, W., y Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Beltrán, A., Ramos, M., Grané, N., Martén, M., y Garrigós, M. (2011). Monitoring the oxidation of almond oils by hs-spme-gc-ms and atr-ftir: Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity. *Food Chemistry*, 126(2):603 – 609.
- Bhandarkar, M. y Ferron, J. R. (1991). Simulation of rarefied vapor flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(5):998–1007. doi: 10.1021/ie00053a023.
- Bird, B., Stewart, W., y Lightfoot, E. (1992). *Fenómenos de transporte*. Reverté, Barcelona, España.
- Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., y Sidi, H. (1996). Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass and Bioenergy*, 11(1):43–50.
- Bose, A. y Palmer, H. J. (1984). Influence of heat and mass transfer resistances on the separation efficiency in molecular distillations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 23(4):459–465. doi: 10.1021/i100016a014.
- Boskou, D. y Elmadfa, I. (1999). *Frying of food: oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants, biologically active compounds and high temperatures*. Technomic.

- Bulsari, A. B. (1995). *Neural Networks for Chemical Engineers*. Elsevier Science Inc.
- Cardello, A. V. (1998). *Perception of Food Quality in Food Storage Stability*. CRC Press.
- Ceriani, R. y Meirelles, A. J. A. (2004). Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215(2):227–236.
- Cerretani, L., Bendini, A., Poerio, A., y Toschi, T. G. (2009). Citric acid as co-adjuvant: improvement of the antioxidant activity of edible olive oils. *Agrofood industry hi-tech*, vol 19 n 3:64–66.
- Cho, S.-Y., Miyashita, K., Miyazawa, T., Fujimoto, K., y Kaneda, T. (1987). Autoxidation of ethyl eicosapentaenoate and docosahexaenoate. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 64(6):876–879.
- Christie, W. W. (1982). *Lipid analysis*. Pergamon Press Oxford.
- COI (2001). *Método de análisis, prueba espectrofotométrica en el ultravioleta*. Document COI/T, 20/ Doc n^o 19/Rev. 1.
- Constantinides y Mostoufi (1999). *Numerical methods for chemical engineers with MatLab applications*. Prentice Hall.
- Crawford, L., Kretsch, M. J., y Guadagni, D. (1976). Identification of volatiles from extracted commercial tuna oil with a high docosahexaenoic acid content. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27(6):531–535.
- Cvengros, J. (1995). Physical refining of edible oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72(10):1193–1196.
- Cvengros, J., Lutisan, J., y Micov, M. (2000). Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*, 78(1):61–67.
- Cvengros, J., Pollak, S., Micov, M., y Lutisan, J. (2001). Film wiping in the molecular evaporator. *Chemical engineering journal*, 81:1.
- Darnoko, D. y Cheryan, M. (2000). Continuous production of palm methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77(12):1269–1272.

- Deen, W. (1998). *Analysis of Transport Phenomena*. New York, Oxford.
- Di Rienzo, J., Casanoves, F., Balzarini, M., Gonzalez, L., Tablada, M., y Robledo, C. (2014). Infostat.
- Douglas, J. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. Mc Graw Hill.
- Fennema, O. (2000). *Química de los alimentos*. Acribia, Editorial, S.A.
- Fogler, H. (1986). *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice-Hall.
- Freeman, J. y Skapura, D. (1993). *Redes Neuronales: Algoritmos, aplicaciones y técnicas de programación*. Addison Wesley Iberoamericana S.A. Delaware, E.U.A.
- Fuchs, B., Sub, R., Teuber, K., Eibisch, M., y Schiller, J. (2011). Lipid analysis by thin-layer chromatography - a review of the current state. *Journal of Chromatography A*, 1218(19):2754 – 2774. Planar Chromatography.
- García, P. E. (2005). *Las Redes Neuronales Supervisadas*. Pend. De Publicación.
- Graupe, D. (2007). *Principles of artificial neural network*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Grosso, N. y Resurreccion, A. (2002). *Predicting Consumer Acceptance Ratings of Cracker-coated and Roasted Peanuts from Descriptive Analysis and Hexanal Measurements*, volume 67. J Food Sci.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., y Dijkstra, A. J. (2007). *The lipid handbook*. Taylor & Francis Group.
- Gunstone, F. D., McLaughlan, J., Scrimgeour, C. M., y Watson, A. P. (1976). Improved procedures for the isolation of pure oleic, linoleic, and linolenic acids or their methyl esters from natural sources. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27(7):675–680.
- Haas, M., Scott, M., K., Marmer, N., W., Foglia, y A., T. (2004). *In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils*, volume 81. Springer, Heidelberg, Allemagne.

- Hagan, D. y Beale, M. H. (1996). *Neural Network Design*. PWS Publishing Company, Boston, U.S.A.
- Hamilton, R. J., Kalu, C., Prisk, E., Padley, F. B., y Pierce, H. (1997). Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, 60(2):193–199.
- Hartvigsen, K., Lund, P., Hansen, L. F., y Halmer, G. (2000). Dynamic headspace gas chromatography/mass spectrometry characterization of volatiles produced in fish oil enriched mayonnaise during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10):4858–4867. PMID: 11052746.
- Hawash, S., Kamal, N., Zaher, F., Kenawi, O., y Diwani, G. E. (2009). Biodiesel fuel from jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel*, 88(3):579 – 582.
- Haykin, S. (2009). *Neural Networks and Learning Machines*. Number v. 10 in Neural networks and learning machines. Prentice Hall.
- Heath, M. T. (2002). *Scientific Computing: An Introductory Survey*. McGraw Hill, NY.
- Hilera, M. V. (1995). *Redes Neuronales Artificiales. Fundamentos, modelos y aplicaciones*. Rama Editorial, Madrid.
- Holman, R. y Elmer, O. (1947). The rates of oxidation of unsaturated fatty acids and esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 24(4):127–129.
- Horiuchi, M., Umamo, K., y Shibamoto, T. (1998). Analysis of volatile compounds formed from fish oil heated with cysteine and trimethylamine oxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12):5232–5237.
- Hras, A. R., Hadolin, M., Knez, Z., y Bauman, D. (2000). Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with [alpha]-tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chemistry*, 71(2):229–233.
- Hsleh, T., Williams, S., Vejaphan, W., y Meyers, S. (1989). Characterization of volatile components of menhaden fish (*brevoortia tyrannus*) oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66(1):114–117.

- Hu, H., Huang, J., Wu, S., y Yu, P. (2013). Simulation of vapor flows in short path distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 49(0):127 – 135.
- Hui, L., Cai-xia Huxia, H., y Ying, L. (2011). The application of natural vitamin e purification in molecular distillation based on ga-bp. In *Electronics, Communications and Control (ICECC), 2011 International Conference on*, pág 2339–2342.
- Hui, Y. (1996). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley Sons, Inc. N.Y, USA,.
- Johnson, R. A. y Wichern, D. W. (2007). *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Pearson.
- Karahadian, C. y Lindsay, R. (1989). Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66(7):953–960.
- Kates, M. (1986). *Techniques of lipidology*. New York. Elsevier.
- Kawala, Z. y Stephan, K. (1989). Evaporation rate and separation factor of molecular distillation in a falling film apparatus. *Chemical Engineering & Technology*, 12(1):406–413.
- Kepner, J. (2009). *Parallel MATLAB for Multicore and Multinode Computers (Software, Environments and Tools)*. SIAM.
- Kinsella, J. (1986). Food components with potential therapeutic benefits: the n-3 polyunsaturated fatty acids of fish oil. *Food Technology*, 28:89–97.
- Lawless, H. T. y Heymann, H. (1999). *Sensory Evaluation of Food*. Aspen Publisher, Inc. Gaitherburg, Maryland.
- Lee, H., Kizito, S., Weese, S., Craig-Schmidt, M., Lee, Y., Wei, C.-I., y An, H. (2003). Analysis of headspace volatile and oxidized volatile compounds in dha-enriched fish oil on accelerated oxidative storage. *Journal of Food Science*, 68(7):2169–2177.
- Liang, J. y Hwang, L. (2000). Fractionation of squid visceral oil ethyl esters by short-path distillation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77(7):773–777.

- Lima, N., Linan, L. Z., Manenti, F., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M. R., Embirucu, M., y Medina, L. (2011). Fuzzy cognitive approach of a molecular distillation process. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(4):471 – 479.
- Lin, Tsao-Jen, Chen, Shin-Wan, Chang, y An-Chan (2006). *Enrichment of n-3 PUFA contents on triglycerides of fish oil by lipase-catalyzed trans-esterification under supercritical conditions*. Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS.
- Linan, L. Z., Lima, N. N., Manenti, F., Wolf Maciel, M., Maciel Filho, R., y Medina, L. (2012). Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15k. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(2):243 – 258.
- Lutisan, J. y Cvengros, J. (1995). Effect of inert gas pressure on the molecular distillation process. *Separation Science and Technology*, 30(17):3375 – 3389.
- Lutisan, J., Cvengros, J., y Micov, M. (2002). Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*, 85(2-3):225–234.
- Man, V., Konar, S., y D., B. (2004). The pseudo-single-phase, base-catalyzed transmethylation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81(8):803–808.
- Mathworks (2014). *Description of the neural network toolbox. Toolbox NN v8.2*. Mathworks.
- Meher, L., Sagar, D. V., y Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3):248 – 268.
- Meilgard, M., Civille, G. V., y Carr, B. T. (2006). *Sensory Evaluation Techniques. 4th Edition*. CRC Press Inc.
- Mendow, G., Veizaga, N. S., y Querini, C. A. (2011a). Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. *Bioresource Technology*, 102(11):6385–6391.

- Mendow, G., Veizaga, N. S., Sánchez, B. S., y Querini, C. A. (2011b). Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. *Bioresource Technology*, 102(22):10407–10413.
- Micov, M., Lutisan, J., y Cvengros, J. (1997). Balance equations for molecular distillation. *Separation Science and Technology*, 32(18):3051–3066.
- Mills, A. (1998). *Heat Transfer*. Prentice Hall; 2 edition.
- Miyashita, K. y Takagi, T. (1986). Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(10):1380–1384.
- Modell, M. y Reid, R. C. (1983). *Thermodynamics and Its Applications*. Prentice-Hall INC.
- Moler, C. B. (2004). *Numerical Computing with MATLAB*. Society for Industrial & Applied Mathematics.
- Montgomery, D. y Runger, G. (2006). *Applied Statistics and probability for Engineers*. John Wiley and Sons, 4^o edición edition.
- Nawar, W. W. (1998). *Biochemical processes: lipid instability in Food Storage Stability*. CRC Press.
- Nepote, V., Olmedo, R., Mestrallet, M., y Grosso, N. (2009). A study of the relationships among consumer acceptance, oxidation chemical indicators, and sensory attributes in high-oleic and normal peanuts. *Journal of Food Science*, 74(1):S1–S8.
- O’Brien, R. D. (2009). *Fats and Oils, Formulating and Processing for Applications. 3th edition*. CRC Press.
- Ooi, C., Choo, Y., Yap, S., Basiron, Y., y Ong, A. (1994). Recovery of carotenoids from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71(4):423–426.
- Oterhals, A., Kvamme, B., y Berntssen, M. H. (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.

- Perko, L. (2001). *Differential Equations and Dynamical Systems*. Springer-Verlag, New York.
- Perry, R., Green, D., y Maloney, J. (1984). *Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth Edition*. McGraw Hill.
- Perry, R., Green, D., y Maloney, J. (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook. Eighth Edition*. McGraw Hill.
- Posada, L. R., Shi, J., Kakuda, Y., y Xue, S. J. (2007). Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. *Separation and Purification Technology*, 57(2):220 – 229.
- Pramparo, M., Bonino, F., Gatica, E., y Martinello, M. (2003). Modelado y análisis de la destilación molecular de película descendente. *Actas del XIII Congreso sobre Métodos Numéricos y sus Aplicaciones (ENIEF 2003)*, 1:pag. 1692–1701.
- Pramparo, M., Martinello, M., y Leone, I. (2008). Simulation of deacidification process by molecular distillation of deodorizer distillate. *Latin American Applied Research*, 38(4):299–304.
- Pramparo, M., Prizzon, S., y Martinello, M. (2005). Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroides a partir del destilado de desodorización. *Grasas y Aceites*, 56(3):228–234.
- Rahman, A. M., Chaibakhsh, N., Basri, M., Salleh, A., y Abdul Rahman, R. (2009). Application of artificial neural network for yield prediction of lipase-catalyzed synthesis of dioctyl adipate. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 158(3):722–735.
- Rashid, U. y Anwar, F. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87(3):265–273.
- Reid, P. J. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. Manfenix, 4th edition.
- Reklaitis, G. y Schneider, D. (1983). *Introduction to Material and Energy Balances*. Reklaitis, G. Schneider D.
- Riu, J. y Rius, F. X. (1996). Assessing the accuracy of analytical methods using linear regression with errors in both axes. *Analytical Chemistry*, 68(11):1851–1857.

- Ruiz, P. (1995). *Cálculo vectorial*. Prentice Hall Hispanoamericana SA.
- Rumelhart, D. E., Hinton, G. E., y Williams, R. J. (1988). Learning internal representations by error propagation. In *Neurocomputing: foundations of research*, pág 673–695. MIT Press.
- Sancho, J., E., B., y Castro, J. (1999). *Introducción al análisis sensorial de los alimentos*. Edición universidad de Barcelona.
- Schweitzer, P. A. (1997). *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. McGraw-Hill. New York, USA., 3rd ed edition.
- Setyawan, H., Hambali, E., Suryani, A., y Setyaningsih, D. (2011). Evaporation of tocopherol from crude palm oil biodiesel. *Journal of Basic Application Science Research*, 1(9):1169–1172.
- Shah, S., Sharma, S., y Gupta, M. N. (2004). Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of jatropa oil. *Energy & Fuels*, 18(1):154–159.
- Shao, P., He, J., Sun, P., y Jiang, S. (2009). Process optimization for the production of biodiesel from rapeseed soapstock by a novel method of short path distillation. *Biosystems Engineering*, 102(3):285–290.
- Shao, P., Jiang, S. T., y Ying, Y. J. (2007). Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models. *Food and Bioproducts Processing*, 85(2):85–92.
- Sherma, J. y Fried, B. (2003). *Handbook of thin-layer chromatography*, volume 89. CRC press.
- Simpson (1992). *Foundations of neural Networks. Artificial Neural Networks*. IEEE PRESS, New York.
- Stahl, E. y Ashworth, S. (1969). *Thin Layer Chromatography*. McGrawHill.
- Stephan, K. (1992). *Heat transfer in condensation and boiling*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, USA.

- Swanson, D., Block, R., y Mousa, S. A. (2012). Omega-3 fatty acids epa and dha: Health benefits throughout life. *Advances in Nutrition: An International Review Journal*, 3(1):1–7.
- Tanaka, T., Kassai, A., Ohmoto, M., Morito, K., Kashiwada, Y., Takaishi, Y., Urikura, M., Morishige, J.-i., Satouchi, K., y Tokumura, A. (2012). Quantification of phosphatidic acid in foodstuffs using a thin-layer-chromatography-imaging technique. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(16):4156–4161.
- Tomasevic, A. y Siler-Marinkovic, S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1):1 – 6.
- Torres, C. F., Nettekoven, T. J., y Hill, C. G. (2003). Preparation of purified acylglycerols of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid and their re-esterification with conjugated linoleic acid. *Enzyme and Microbial Technology*, 32(1):49–58.
- Tovar, L. P., Maciel, M. R. W., Winter, A., Batistella, C. B., Filho, R. M., y Medina, L. C. (2012). Reliability-based optimization using surface response methodology to split heavy petroleum fractions by centrifugal molecular distillation process. *Separation Science and Technology*, 47(8):1213–1233.
- Towler, G. y Sinnott, R. (2013). *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process*. Elsevier.
- Treybal, R. (1989). *Mass Transfer Operations*. 3rd edition, McGraw Hill.
- Valenzuela, A., Nieto, S., y R., U. (2002). Desafios tecnológicos para evaluar ácidos grasos n-3 poliinsaturados en aceites marinos de uso alimenticio y farmacológico. *Libro de Oro de A&G. 10^o Aniversario.*, Tomo II:572–581.
- Vansant, E. (1994). *Separation technology*. Elsevier, Dewolfs R. and Vansant E.F.
- Velosa, F. y Gomez, J. (2008). Simulation and optimization of the process used in colombia for the production of biodiesel from palm oil: a kinetic analysis and an economical approach. *AIChE Annual Meeting*, 1:0.
- Weissberger, A. (1951). Distillation under high vacuum in technique of organic chemistry. *Interscience Publishers*, Vol IV:495–602.

Ying, Y., Shao, P., Jiang, S., y Sun, P. (2009). *Artificial neural network analysis of immobilized lipase catalyzed synthesis of biodiesel from rapeseed soapstock*, chapter 1, pág 1239–1249. IFIP International Federation for Information Processing. Springer Boston.

Yoshida, H. (1993). Influence of fatty acids of different unsaturation in the oxidation of purified vegetable oils during microwave irradiation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62(1):41–47.

Yoshida, H., Kondo, I., y Kajimoto, G. (1992). Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(11):1136–1140.

Publicaciones

Estudio del fraccionamiento y concentración de ésteres etílicos de ácidos grasos omega-3 poli-insaturados a partir de aceite de pescado

Mg. Ing. Pablo Cesar Rossi

1. Producción científica y tecnológica realizada a partir de la investigación efectuada

1.1. Publicaciones con referato

- The use of artificial neural network modeling to represent the process of concentration by molecular distillation of omega-3 from squid oil. Journal Grasas y Aceites; Autores: P. Rossi, M.F. Gayol, C. Renaudo, M.C. Pramparo, V. Nepote and N.R. Grosso. Vol (4)65. ISSN-L: 0017-3495.
- Fractionation and Concentration of Omega-3 by Molecular Distillation. Capítulo para el libro “Eicosapentaenoic Acid: Sources, Health Effects and Role in Disease Prevention”. 2012. Editorial Nova Science Publishers, Inc. Autores: P. Rossi; M. Pramparo; R. Grosso; V. Nepote. ISBN: 978-1-62257-500-8.
- Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl ester of eicosapentaenoic (20:5 w3) and docosahexaenoic acids (22:6 w3) using simplified phenomenological modeling. 2011. Journal of the Science of Food and Agriculture; Autores: P. Rossi; M. Pramparo; M. Gaich; R. Grosso; V. Nepote. Vol. (8)91, pag 1452?1458. ISSN 0022-5142.

1.2. Participación en congresos, simposios y conferencias

- Estudio de la reacción de esterificación de aceite de calamar para la obtención de Omega-3. Autores: P. Rossi, M. Barchiesi, M.F. Gayol, N.R. Grosso, M.C. Pramparo, V. Nepote. Nombre de Reunión Científica: Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP 2012), Lugar: San Rafael (Mendoza), Fecha: 28-30/03/2011, Tipo de participación: Expositor. CD adjunto: ISBN: 978-987-575-106-4.
- Desarrollo e implementación de un modelo simplificado de destilación molecular de multicomponentes a un software comercial. Autores: P. Rossi, M.F. Gayol, N.R. Grosso, M.C. Pramparo, V. Nepote. Nombre de Reunión Científica: Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP 2012), Lugar: San Rafael (Mendoza), Fecha: 28-30/03/2011, Tipo de participación: Expositor. CD adjunto: ISBN: 978-987-575-106-4.
- Fraccionamiento de esteres etílicos de ácidos grasos omega-3 a partir de aceite de especies marinas. Autores: Rossi Pablo; V. Nepote; M.C. Pramparo. Nombre de Reunión Científica: II Jornada de Becarios del CENPAT. Lugar: Puerto Madryn, Centro Nacional Patagónico. Fecha: 12/11/2011, Tipo de participación: Expositor. Libro de resúmenes: pág 64. ISBN: 978-987-26951-0-1.
- Uso de Redes Neuronales Artificiales para la optimización del proceso de esterificación de materiales lipídicos. Autores: P. Rossi, V. Nepote, R. Grosso, C. Renaudo, M. Pramparo. Nombre de Reunión Científica: VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ 2010), Lugar: Mar del Plata, Fecha: 26-29/09/2010, Tipo de participación: Expositor. Libro de resúmenes: pág 58. ISSN: 1850-3500; CD adjunto: ISSN: 1850-3519.

2. Producción científica y tecnológica relacionada con el tema de tesis

2.1. Publicaciones con referato

- Desarrollo de software “Chrishtin 0.1.36”: analiza cuantitativamente los resultados de una Cromatografía de Capa Fina (TLC). Bajo licencia GPL v.3. 2012. Au-

tores: M. Barchiesi, M. Sangroni, C. Renaudo, P. Rossi, M. Gayol, N. Grosso, M. Pramparo, V. Nepote. Documentación; CoRR arXiv:1204.5174v1 [cs.CE]. Link: <http://www.ing.unrc.edu.ar/grupos/simap/developments/index.html>.

- D-limonene and Geranial fractionation from lemon essential oil by molecular distillation. (2011). Latin American Applied Research; Autores: P. C. Rossi, A. A. Willnecker, J. Berti, A. V. Borgarello, G. N. Mezza, M. C. Pramparo. Vol. 41, pag 81-85. ISSN: 1851-8796.

2.2. Participación en congresos, simposios y conferencias

- Esteres etílicos de ácidos grasos omega3 por transesterificación del aceite de chía. Autores: Sosa M.D., Marino E., Pramparo M.C., Rossi P., Gayol M.F. Nombre de la Reunión: III Jornadas difusión de investigación y extensión en Ingeniería Química, Lugar: Córdoba Capital. Fecha: 16-17/10/2014, Tipo de participación: coautor. ISBN: en trámite.
- Tratamiento de oleínas de soja con potencial para la producción de biodiesel empleando destilación molecular. Autores: P. Rossi, M. Sangroni, C.A. Renaudo, M.C. Pramparo, M.F. Gayol. Nombre de Reunión Científica: Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP 2012), Lugar: San Rafael (Mendoza), Fecha: 28-30/03/2011, Tipo de participación: Expositor. CD adjunto: ISBN: 978-987-575-106-4.
- Avances en el uso de la destilación molecular para concentrar aceites esenciales y oleorresinas de matrices vegetales regionales. Autores: MSc. María C. Pramparo; MSc. Alberto Willnecker; Ing. Pablo Rossi. Nombre de Reunión Científica: III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba 2009 (CICyTAC 2009), Lugar: Córdoba, Fecha: 15-17/04/2009, Tipo de participación: Expositor. Libro de resúmenes: pág 156 Vol I. ISBN: 978-987-24620-2-4.