



Análisis y Evaluación de Ciclo de Vida y Riesgos para el Diseño y Optimización de Procesamiento Sustentable de Lípidos

Alicia Román-Martínez^{1*}, Rafael Monsiváis-Alonso¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Doctor Manuel Nava 6, San Luis Potosí, S.L.P., 78600, México.

*Autor de correspondencia: alicia.romanm@uaslp.mx

Recibido 15 de agosto de 2020; aceptado 23 de octubre de 2020

RESUMEN

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

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

comparativa las soluciones obtenidas en forma de frente de Pareto utilizando Análisis de Ciclo de Vida y Análisis de Riesgos con la asistencia de un software de simulación de procesos (SuperPro Designer®).

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

PALABRAS CLAVE: Producción de Omega-3, Lípidos, Sustentabilidad, Economía Circular, Optimización, Análisis de Ciclo de Vida.

ABSTRACT

Lipids constitute an important part of the diet and are involved in many vital biological functions. In particular, fish oil is a valuable product rich in Omega-3 polyunsaturated fatty acids, which is currently considered attractive for its beneficial effects on human health. Marine oils are often discarded as waste in many fishing industries, mainly due to the lack of implementation of innovative processes for the recovery and refining of these resources in a profitable and sustainable way.

This work addresses this problem by proposing a systematic methodology with the aim of integrating economic, environmental and social aspects in the process design decisions of a crude fish oil refinery, focused on the production of Omega-3 concentrates, from residual oil from a tuna meal processing plant in Mexico. This can be done by formulating and solving a multi-objective optimization problem that includes conventional and intensified processing options within a superstructure. The resulting MINLP (Mixed Integer Non-Linear Programming) problem is solved with a combination of lexicographic and epsilon-constraint (ϵ -constraint) methods, and then the solutions obtained in the form of a Pareto front using Cycle Analysis are subjected to a benchmarking using Life and Risk Analysis with the assistance of a process simulation software (SuperPro Designer®).

The search methodology for the optimal sustainable process design yielded three feasible configurations, highlighting the selection of intensified processes such as nano-neutralization, molecular distillation, transesterification with ultrasound and argentometric and CO₂ chromatography. From which the process using supercritical CO₂ chromatography resulted to have better performance in terms of indicators of Life Cycle Analysis and industrial safety

KEY WORDS: Omega-3 production, Lipids. Sustainability, Circular Economy, Optimization, Life Cycle Assessment.

INTRODUCCIÓN

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

actualmente se estima en 207.5 millones de toneladas anuales (USDA, 2019).

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

Con la finalidad de abordar estos retos, se desarrolló el concepto de Economía Circular (EC) para transformar las actividades productivas desde una perspectiva lineal a una circular, aumentando la eficiencia en la utilización de recursos, como se observa en la Figura 1.1 (Silk et al., 2020; Udugama et al., 2020). Un uso óptimo de los recursos disponibles prolonga su funcionalidad y valor,

promueve patrones de producción con cierre de ciclos y de esta manera, disminuye la generación de residuos (Ghisellini et al., 2016). Esto implica, entre otras actividades, el reciclaje y la reutilización de fuentes de biomasa y desechos orgánicos para generar diversos productos y materiales incluyendo alimentos, químicos, biopolímeros, combustibles y bioenergéticos (Maina et al., 2017; Mansouri et al., 2017; Munir et al., 2018).

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

Esta situación ha llevado al acelerado crecimiento de la industria de suplementos de ω -3 a partir de aceites marinos. Al inicio de la década pasada, solo aproximadamente 5% de la producción mundial de aceite de pescado se destinaba a la extracción de su contenido de ω -3 para su uso como ingredientes y suplementos alimenticios, mientras que la fracción restante se desechaba o se utilizaba para la piscicultura

o acuicultura (alimento para crianza de pescados) (Ciriminna et al., 2017). Actualmente, el consumo de aceites marinos se encuentra en expansión debido al reconocimiento y difusión de sus propiedades benéficas, y se espera que esta demanda continúe en crecimiento.

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

Adicionalmente, a diferencia de la industria química, el desarrollo de la industria oleoquímica no ha tenido un progreso tan acelerado en términos de modelado de propiedades termo-físicas y desarrollo de herramientas computacionales adecuadas para el diseño, análisis y optimización de procesos relacionados con lípidos,

aunado a la falta de integración de aspectos sustentables (Damaceno et al., 2018; Diaz-Tovar et al., 2011; Perederic et al., 2018). El procesamiento de aceites marinos involucra una variedad de etapas, desde la extracción y recuperación del aceite crudo hasta el refinamiento y modificación del producto final. Las operaciones unitarias típicas incluyen el transporte de fluidos, transferencia de calor y procesos de separación, como la adsorción, separación de fases, cristalización, filtrado, síntesis química (interesterificación, hidrogenación), destilación con vapor bajo vacío, entre otras (AOCS, 2003a; Rubio-Rodríguez et al., 2010).

Dentro de este contexto, el conjunto de toma de decisiones al diseñar una planta, también llamado “síntesis de proceso”, debe equilibrar los criterios de la sustentabilidad e incorporar la Economía Circular dentro del diseño, para lo cual se han desarrollado distintas herramientas y tecnologías. Entre ellas, la Intensificación de Procesos (PI) puede ser un enfoque de ingeniería prometedor. Se considera PI como cualquier equipo novedoso, técnica de procesamiento o método que, en comparación con los convencionales, ofrecen una mejora sustancial en la eficiencia y/o rendimiento de fabricación de productos (bio)químicos

(Stankiewicz & Drinkenburg, 2004). Otra definición complementaria sugiere una optimización de los principios funcionales básicos de los procesos químicos (transferencia de momento, calor y masa) en el diseño de operaciones (Freund & Sundmacher, 2008).

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

Para lograr este objetivo, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) puede ser una herramienta de gran ayuda, ya que involucra métricas que caracterizan el impacto ambiental de un producto o proceso en todas sus etapas, desde la extracción de la materia prima hasta la disposición final de los residuos (Carvalho et al., 2014); lo cual evidentemente permite integrar el concepto de Economía

Circular dentro del diseño de proceso (Lewandowski, 2016). Existen diversos estudios que demuestran el potencial de aplicación del ACV en sistemas oleoquímicos (Khatri & Jain, 2017). Adicionalmente, el uso de metodologías de optimización matemática permite evaluar estos indicadores multi-criterio de manera robusta, así como implementar este conjunto de estrategias en software o simuladores de procesos (Lutze et al., 2012; Mota et al., 2015) con la finalidad de acelerar el proceso de toma de decisión.

En la Tabla 1 se presenta una síntesis de diferentes estudios realizados de diseño de procesos que involucran lípidos, y las herramientas o enfoques abordados en cada uno. Es posible observar que rara vez se tiene un visión integral de las estrategias o indicadores que permitirían alcanzar un proceso sustentable óptimo (por ejemplo, escasean los estudios que abordan la evaluación de métricas sociales, un pilar de la sustentabilidad tan importante como el económico o el ambiental). Por lo tanto, la propuesta de metodologías sistemáticas que involucren la evaluación de métricas sociales, un pilar tan importante como el económico y el ambiental). Por lo tanto, la propuesta de metodologías sistemáticas que involucren la

evaluación matemática de alternativas mediante un equilibrio de indicadores sustentables es vital para el diseño de procesos en el contexto de Economía Circular. La integración de estos enfoques (Análisis de Ciclo de Vida, Optimización multi-objetivo, Intensificación de procesos) junto con aspectos sociales como es Análisis de Riesgos y la oportunidad de mitigar las deficiencias nutricionales de comunidades vulnerables (mediante la valorización de las fuentes de ω -3), complementan una estrategia prometedora que permitirá generar y evaluar alternativas robustas de procesamiento orientadas al desarrollo de una industria más sustentable.

Tabla 1. Estado del arte de diferentes enfoques y herramientas utilizados en el diseño de procesos con lípidos.

Características y referencias	Diseño/simulación de Procesos	Intensificación de Procesos	Sustentabilidad	Optimización
			Análisis Económico Impacto Ambiental Indicadores Sociales Economía Circular Análisis de Ciclo de Vida	Mono-objetivo Multi-objetivo LP o NLP MINLP Enfoque de Superestructura Estocástica (Incertidumbres) Análisis de Sensibilidad
Producción de biodiesel a partir de aceites de palma y colza (Yee et al., 2009).	•		• • •	
Comparación e impacto de distintos métodos para producir biodiesel a partir de	•		• • •	

aceite de colza (Othman et al., 2010).			
Análisis de riesgos en el diseño de refinerías de aceites comestibles (Landucci et al., 2011).	•	•	
Comparación de tres alternativas de producción de biodiesel a partir de aceites desechados (Morais et al., 2010).	• •	• •	
Producción de biodiesel a partir de aceites vegetales frescos y residuales, mediante un método convencional y otro intensificado (Lee et al., 2011).	•	• •	•
Análisis de producción de biodiesel a partir de aceite desechado en un restaurante (Tran et al., 2018).	•	• • •	
Análisis de ciclo de vida para la producción de cinco aceites vegetales (Schmidt, 2015).		• •	•
Diseño del proceso de fraccionamiento de manteca con solvente mediante un enfoque sistemático (Perederic et al., 2020).	•	• • •	
Transesterificación y separación de ácido oleico mediante destilación reactiva (Banchemo et al., 2014).	• •		
Modelado de la producción de biodiesel en un reactor tubular continuo con mezclador estático (Likojar et al., 2016).	• • •		•
Producción de glicerol y biodiesel de aceite de alga (Martín & Grossmann, 2014).	•	•	• • •
Análisis sistemático del proceso de extracción de aceite de soja. Predicción de propiedades	•		• •

termodinámicas (Díaz-Tovar et al., 2010).			
Modelo de optimización híbrida para el diseño de una biorrefinería utilizando una perspectiva sustentable (Shabbir et al., 2012).		• •	• • •
Metodología sistemática para la síntesis y diseño de procesos intensificados aplicada a la industria farmacéutica (Lutze et al., 2012).	• •	• •	• • •
Optimización de un proceso de purificación de glicerol y cristalización con solvente de un aceite vegetal (Jones et al., 2018).	•	• •	• • • •

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

- i) Rentabilidad económica: La comercialización de subproductos o residuos transformados a productos de alto valor nutracéutico representa un

valor agregado a la industria (oleoquímica) marina y debe buscar ser económicamente factible.

ii) Beneficios sociales: La ampliación de este mercado genera mayor oportunidad de empleos, así como la búsqueda de mejores condiciones de salud y desarrollo en las comunidades donde se plantea establecer esta industria, al encontrarse los concentrados de Omega-3 producidos a su alcance de manera accesible. Además, es importante considerar un análisis de riesgos desde las primeras etapas del diseño de la planta, ya que ofrecer un ambiente seguro para los trabajadores es vital en el bienestar social.

iii) Impacto ambiental: Al evitar desechar al mar los residuos de aceite como se ha ido haciendo anteriormente, e integrar los aspectos de reducción en la generación de desechos y optimización de energía en el diseño del proceso, se busca reducir el impacto ambiental negativo de las actividades humanas. Del mismo modo, el uso de herramientas cuantitativas como el Análisis de Ciclo de Vida permite seleccionar

la alternativa de proceso más adecuada con el fin de mitigar dicho impacto.

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

MATERIALES Y MÉTODOS

Una visión general de la metodología planteada en este trabajo está representada en la Figura 1. Consta de siete etapas principales, que se encuentran a su vez englobadas dentro de la definición del problema (etapas uno y dos), la formulación (etapa tres) y finalmente, la solución del mismo (etapas cuatro a seis). Durante la definición del problema se genera una base de datos con la información necesaria para el diseño de proceso y la formulación matemática del problema de optimización. Debe

considerarse que cada paso es realizado de manera iterativa, es decir, las decisiones que se tomen en una etapa afectan a las etapas subsecuentes por lo que, algunas veces es necesario regresar a uno de los pasos anteriores si se requiere modificar u obtener más datos.

Etapas 1. Formulación del problema: caso de estudio y base de datos.

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

1.1 Definición del problema.

Inicialmente, es necesario plantear la descripción del caso de estudio: la materia prima y/o el producto que se desea obtener, sus características, propiedades y composición, la capacidad de producción de la planta a diseñar y los objetivos en general que ésta debe cumplir.

El enfoque de diseño puede realizarse a partir de un

proceso ya existente que se desea mejorar, o la propuesta de una configuración de proceso completamente nueva.

1.2 Identificación de datos requeridos. Base de datos.

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

Otra información de importancia son los costos de cada especie, reactivo o solvente presente en los procesos, además de los precios de los posibles productos generados para poder realizar el análisis económico. Estos datos se recopilan de la información comercial disponible de empresas de reactivos, reportes de mercado y listas de productos químicos a granel publicada en la web.

Adicionalmente se requiere información conceptual sobre las alternativas de proceso, como rendimientos de separación y/o reacción, conversiones, eficiencia de separación de impurezas, parámetros de operación y efluentes generados.

1.3 Selección de indicadores sustentables.

Para la evaluación de alternativas, deben seleccionarse factores económicos, ambientales y sociales que posteriormente permitirán definir las funciones objetivo. Las pautas de decisión sobre los criterios de sustentabilidad a incluir en la formulación del problema dependen de la disponibilidad de información y de las metodologías que se deseen abordar (ACV, análisis de riesgos, etc.). Las posibles métricas surgen al identificar los requisitos del sistema bajo estudio a través de los datos recopilados y el objetivo deseado.

Etapa 2. Generación de la superestructura.

En la segunda etapa, partiendo de la información recolectada en la base de datos, se procede a construir la superestructura. La superestructura es un diagrama de flujo que muestra todas las alternativas de proceso y sus posibles conexiones. Los detalles de los compuestos presentes en cada corriente, las variables, sus nombres y clasificación (lógicas, discretas, continuas, de diseño

o de proceso), así como otros datos necesarios para generar las restricciones y las posibles rutas del proceso, deben establecerse para formular un problema de optimización adecuado (Álvarez del Castillo-Romo et al., 2018).

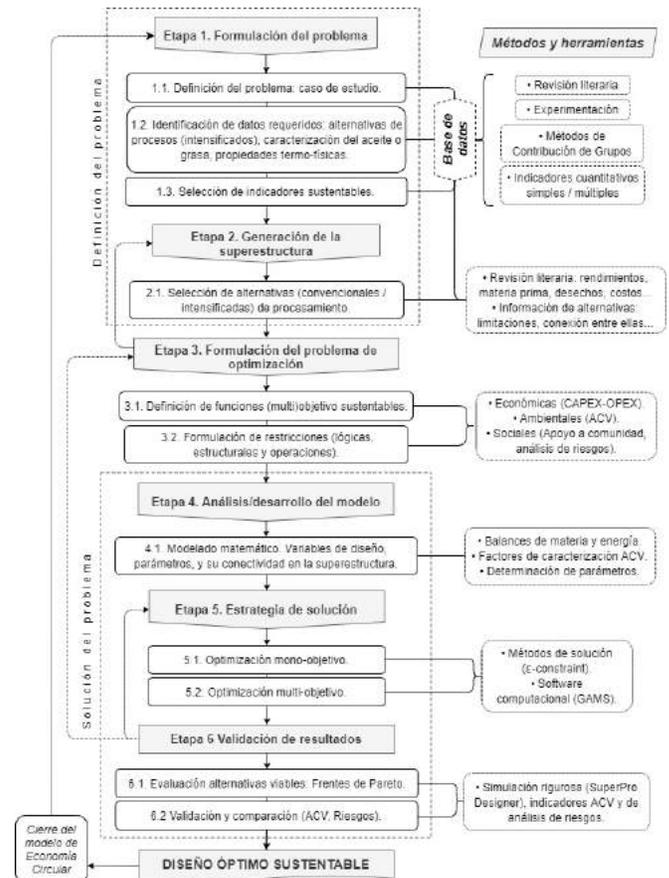


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología para la optimización multi-objetivo de un proceso óptimo sustentable de lípidos dentro de un modelo de Economía Circular.

2.1 Recopilación de alternativas (convencionales e intensificadas).

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

Etapas 3. Formulación del problema de optimización.

La naturaleza de toma de decisiones dentro del diseño de procesos hace posible que la información referente a las opciones de proceso sea traducida (matemáticamente) a un problema de optimización. Por lo tanto, una vez construida la superestructura, el siguiente paso consiste en formular el problema de

Programación Mixta Entera No-Lineal (Mixed Integer Nonlinear Programming, MINLP). Esto implica la formulación de las funciones objetivo en términos de criterios de sustentabilidad, junto con las restricciones del modelo. Las funciones objetivo son expresiones matemáticas que buscan ser maximizadas o minimizadas de acuerdo a los criterios de desempeño deseados, por ejemplo, maximizar ganancias o minimizar el impacto ambiental, cuidando de que todas las expresiones coincidan en unidades y dimensiones.

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

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

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

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

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

donde x es un vector de variables continuas especificadas en el conjunto X , y es un vector de variables discretas binarias que pueden tomar valores de 0 o 1, y c^T son los valores constantes o pesos asociados a los elementos y que dependen de la naturaleza de la función objetivo. Las funciones $f(x)$, $h(x)$ y $g(x)$ son funciones no lineales que conforman la función

objetivo z , y las restricciones de igualdad y desigualdad respectivamente. Finalmente, $By + Cx \leq b$ representa un subconjunto de restricciones mixtas lineales de igualdad o desigualdad, las cuales se describirán más a detalle en las siguientes secciones.

3.1 Definición de funciones objetivo sustentables.

De los indicadores elegidos en el paso 1.3, y dependiendo de las necesidades del caso de estudio planteado, los criterios que consideren los aspectos más significativos de la sustentabilidad se formulan como funciones matemáticas (objetivo). En este contexto, las funciones que buscan maximizar ganancias y minimizar costos son las más comunes. Respecto a métricas ambientales, los indicadores de ACV generalmente representan la suma de objetivos individuales: por ejemplo, daños a la salud humana, a los ecosistemas, o la reducción en la disponibilidad de recursos (Carvalho et al., 2014). Pueden ser formulados como objetivos individuales o como la suma ponderada de ellos. En cuanto a las métricas sociales, estas suelen ser de naturaleza cualitativa; sin embargo, el uso de indicadores cuantitativos facilita la incorporación de la dimensión social en la formulación del problema (Popovic et al., 2017). Existen indicadores enfocados en mejorar las prácticas laborales y las

condiciones de trabajo (bienestar del empleado, número de trabajos creados, análisis de riesgos en la planta), otros buscan maximizar el beneficio social (apoyo a la comunidad, promoción de operaciones comerciales justas), la implementación de derechos humanos (contratación de trabajadores con discapacidades, igualdad en oportunidades de empleo para hombres y mujeres), y finalmente, considerar la responsabilidad de producto (satisfacción del consumidor, promoción de productos sanos y seguros).

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

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

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

3.2 Formulación de restricciones.

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

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

$$\sum_{i=1}^k y_i \leq 1 \quad (3.4)$$

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

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

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

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

Las restricciones operacionales determinan los límites o rangos de las variables de la operación seleccionada.

Suelen ser especificaciones del proceso, como flujo mínimo de reactivo o rangos de temperatura de trabajo.

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

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

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

Mediante las restricciones se delimita el diseño a un problema más específico y se evitan indeterminaciones en el modelo de optimización. Permiten elegir una a una las alternativas de proceso, para calcular las variables y balances, y posteriormente discriminarlos para encontrar la ruta óptima que cumpla de la mejor manera con las funciones objetivo y los criterios de desempeño.

Con esto, es posible reducir el campo de soluciones factibles, dejando solo a aquellas que cumplan las

condiciones y límites con las que se definió el problema.

A medida que se comienzan a evaluar los diferentes tipos de restricciones, pueden surgir problemas de resolución, por lo que es necesario revisar el modelo de manera continua para garantizar que este sea resoluble.

Etapas 4 Análisis y desarrollo del problema MINLP.

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

$$\begin{aligned} \min/ \max F_{Obj} [f_1(x, y), f_2(x, y), \dots, f_k(x, y)] \quad (3.9) \\ \text{S.a.: } g(x) \leq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h(x) &= 0 \\ x &\in X \\ y &\in Y = \{0,1\} \end{aligned}$$

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

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

4.1 Modelamiento matemático.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Etapas 5 Estrategia de solución.

Este paso consiste en seleccionar una estrategia de solución adecuada para la resolución del problema MINLP, inicialmente de manera mono-objetivo y,

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

RESULTADOS

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

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

Un resumen de las características del aceite de atún se muestra en la Tabla 1. En cuanto a la composición de la fracción insaponificable y otras impurezas, estas fueron propuestas mediante una revisión de la literatura (Bimbo, 1998; Breivik, 2007; Young, 1986a), para complementar el perfil de los componentes del aceite de atún.

Estos datos son fundamentales para estructurar el modelo matemático de los balances de materia y energía, por lo que es necesario establecer los componentes (k) que integran el aceite de pescado crudo alimentado al proceso, así como sus características.

Tabla 1. Perfil de ácidos grasos, composición y características de la muestra de aceite de atún seleccionada. TAGs=Triacilglicéridos, AGL=Ácidos

grasos libres, FL=Fosfolípidos, Toc=Tocoferoles y esteroides, Pg=Pigmentos, CVol=Compuestos volátiles.

Perfil de ácidos grasos del aceite de atún							
Ácidos grasos saturados (SFA)							
C14	C16	C17:0	C18	C20:0	C21:0	C22:0	ΣSFA
:0	:0		:0				
2.51	15.4	2.28	14.2	1.09	4.02	6.86	47.21
	9		0				
Ácidos grasos monoinsaturados (MUFAs)							
C16	C17	C18:1	C20				ΣMU
:1	:1		:1				FA
3.99	0.79	8.46	0.75				13.99
Ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs)							
C18	C18	C18:4	C20	C20:4	C20:4	C20:5	ΣPU
:2	:3		:2	ω-6	ω-3	ω-3	FA
0.72	4.19	1.34	0.38	4.42	2.58	26.90	38.84
Composición lipídica e impurezas del aceite de atún, % p/p							
TA	AG	Hume	FL.	Toc.	Pg.	CVol.	Ceras
Gs	L	dad					
88.0	7.0	1.0	1.3	2.2	0.2	0.2	0.1
Parámetros de calidad evaluados							
% Ácidos grasos libres (AGL)			Índice de Yodo (IY)		Índice de peróxidos (IP)		
7.07 ± 0.14			139.27 ± 1.30		8.65 ± 0.60		

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

La mayoría de los aceites (vegetales o animales) deben ser refinados para remover impurezas y contaminantes, como se planteó en la sección 2.2. Al ser un aceite

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

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

Recopilación de datos/información: Parte importante de la información recopilada es aquella referente a las opciones y tecnologías de procesamiento, concentrado y purificación de ω-3. Debe darse preferencia a técnicas con potencial demostrado para escalar su aplicación a nivel industrial, y con suficiente información en la literatura para generar los balances de materia y energía, como eficiencia de remoción de impurezas y rendimiento de concentrado de PUFAs. Algunas revisiones se encuentran disponibles en la literatura que incluyen técnicas convencionales, tendencias recientes e incluso opciones

intensificadas (Bonilla-Mendez & Hoyos-Concha, 2018; De Greyt, 2012; Rubio-Rodríguez et al., 2010; Shahidi & Wanasundara, 1998; Vaisali et al., 2015; Yves et al., 2016).

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

Tabla 2. Etapas para el procesamiento de aceite de pescado y las alternativas consideradas para cada una.

Etapa	Alternativa de proceso y nomenclatura	
Desgomado	Desgomado con agua	B ₁
	Desgomado ácido	B ₂
	Desgomado enzimático	B ₃
	Desgomado con membranas (ultrafiltración)	B ₄
	Desgomado TOP	B ₅
	Desgomado especial Unilever [®]	B ₆
	Desgomado Soft Tirtiaux [®]	B ₇
	Desgomado especial Combi-Mix Alfa-Laval [®]	B ₈
	Neutralización	Nano-neutralización

Lavado/Secado	Neutralización química "Short-Mix"	C ₁
	Neutralización química "Long-Mix"	C ₂
	Desacidificación enzimática	C ₃
Blanqueado	Tratamiento con agua y secado a vacío	D ₁
	Tratamiento con hidrogeles de sílice (Trisyl [®])	D ₂
Deodorización	Tratamiento con carbón activado	E ₁
	Tratamiento con tierras de blanqueado naturales	E ₂
	Tratamiento con tierras activadas	E ₃
	Tratamiento con silicatos	E ₄
Modificación de aceite	Destilación con arrastre de vapor	F ₁
	Destilación molecular/short-path	F ₂
	Extracción líquido-líquido	F ₃
	Tratamiento GTP	F ₄
	Nanofiltración con solvente	F ₅
Concentrado de PUFAs	Transesterificación química	G ₁
	Transesterificación con ultrasonido	G ₂
	Transesterificación enzimática	G ₃
	Interesterificación enzimática	G ₄
Estabilización del producto	Destilación molecular/short-path	H ₁
	Formación de complejo de urea	H ₂
	Extracción con CO ₂ supercrítico	H ₃
	Cromatografía con CO ₂ supercrítico	H ₄
	Cromatografía argentométrica/HPLC	H ₅
Estabilización del producto	Separación con membranas	H ₆
	Winterización/cristalización a baja temperatura	H ₇
Estabilización del producto	Encapsulado/adición de antioxidante	Y ₁

En cuanto a los costos de reactivos y materia prima (OPEX), y los costos capitales de los equipos necesarios

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

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

antioxidantes, probióticos o sabores que se le agregan para hacer más atractivo y saludable el producto (Watters et al., 2012).

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

Tabla 0.1 Precios de concentrados de Omega-3 tomados de distintos productos disponibles en el mercado de

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

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

acuerdo con la estructura de los ácidos grasos y el porcentaje de Omega-3 en el aceite.

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

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

Tabla 0.2 Costos e impacto ambiental de servicios de electricidad, vapor y agua.

Servicios de proceso	Costos	Emisiones eq. CO ₂
Electricidad	2.47 MXNS/kW ³	527 gCO ₂ /kW ⁴
Energía térmica (vapor) ⁵	4.0 MXNS/kg vapor	290.5 gCO ₂ /kW

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

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

Agua ⁶	0.01092 MXNS/kg
-------------------	--------------------

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

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

⁵ Consultado en marzo 2020:

<https://emissionfactors.com/ef/search>

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

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

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

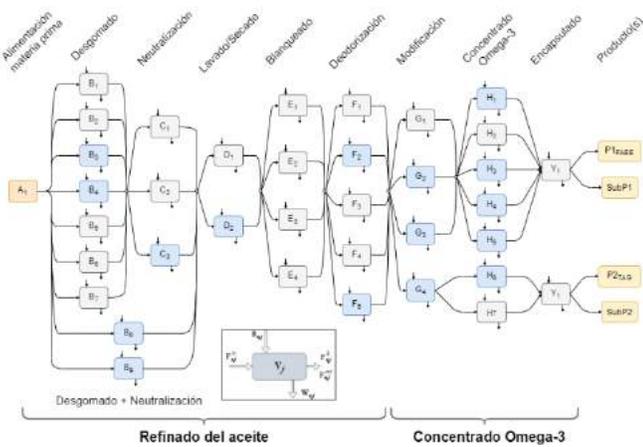


Figura 0.1 Superestructura base para el procesado de aceite de pescado.

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

Resultados de la optimización mono-objetivo: Previo a la optimización multi-objetivo, las funciones mono-objetivo sustentables fueron evaluadas por separado para probar el modelamiento planteado en las secciones 4.5 y 4.6. El método lexicográfico aplicado consiste en maximizar, en primera instancia, la ganancia total anual (TP), seguido de la minimización de la puntuación ACV para finalmente maximizar el porcentaje de ingresos compartidos (SR). Los resultados se muestran en la Tabla 4.52; es posible observar que TP y SR están estrechamente

relacionados, ya que un beneficio económico favorable implicaría que se puede donar una mayor cantidad de producto. Estos criterios parecen ser antagónicos al puntaje *ACV*, ya que su mínimo óptimo implica el menor valor de ganancia en la matriz de pagos.

Tabla 0.3 Resultados de la optimización lexicográfica mono-objetivo.

Función objetivo	Maximizar <i>TP</i>	Minimizar <i>ACV</i>	Maximizar <i>SR</i>
TP (MXN\$/año)	9,401,682	3,598,482	6,489,522
ACV	543.6	454.9	816.3
SR (%)	8.13	12.59	21.06
Configuración de proceso óptima	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₁ , G ₁ , H ₄ , Y ₁ .	B ₉ , D ₁ , E ₃ , F ₄ , G ₃ , H ₁ , Y ₁ .	B ₉ , D ₂ , E ₃ , F ₄ , G ₂ , H ₃ , Y ₁ .

La configuración óptima para *TP* considera una transesterificación química seguida de cromatografía con CO₂ supercrítico, con la cual se logra un concentrado con 82.7% p/p de ω -3. Este margen de ganancia se obtiene debido al menor costo del catalizador químico en comparación con los enzimáticos, aunque se trata de una opción contaminante. Por su parte, para minimizar el *ACV* se requiere una transesterificación enzimática seguida de destilación molecular para obtener un concentrado con 58.2% p/p de ω -3. Evidentemente, aunque esta opción sea óptima para reducir el impacto al medio ambiente,

el menor porcentaje de ω -3 obtenido implica un menor precio de venta del producto y, por ende, menores ganancias. Finalmente, maximizar el porcentaje de producto donado da como resultado una configuración con transesterificación química con ultrasonido y extracción con CO₂, procesos que resultaron tener un gran impacto ambiental y un concentrado ω -3 de 74.6% p/p. Para el refinado del aceite, destacan las opciones de nano-neutralización, tratamiento con hidrogeles y blanqueado con tierras activadas.

En la Figura 4.40 se presenta un resumen de estos resultados. Una vez que el problema MINLP se prueba con los objetivos por separado, se utiliza un método multi-objetivo de restricción ϵ para generar el frente de Pareto con opciones viables óptimas y sustentables.

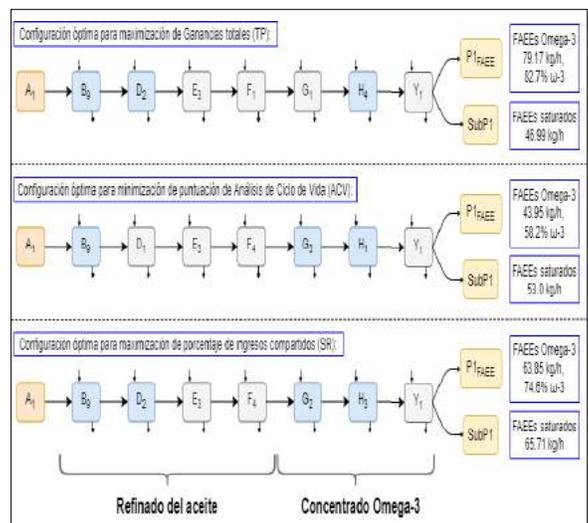


Figura 0.2 Configuraciones óptimas para la optimización mono-objetivo.

Resultados de la optimización multi-objetivo: El propósito de la optimización multi-objetivo es equilibrar los diferentes criterios sustentables evaluados en el caso de estudio, para lo cual se lleva a cabo la metodología discutida en la sección 3.5.2. Considerando los valores máximos y mínimos que resultan de la optimización lexicográfica (Tabla 4.52), se define la búsqueda de intervalos para las funciones objetivo restringidas, es decir, la identificación del punto ideal y el anti-ideal de cada objetivo. El punto ideal corresponde al óptimo de la función, y el anti-ideal es el peor valor, encontrado entre el resto de las funciones evaluadas; de esta forma se obtiene el rango de trabajo para cada función objetivo. Por ejemplo, para TP, el rango se toma desde 9,401,682 (óptimo o ideal) hasta 3,598,482 MXN/año (anti-ideal).

Posteriormente, se propone un intervalo de restricción (valor ϵ) para cada objetivo. Inicialmente, se proponen 10 intervalos. En las Tabla 4.53 se muestran estos resultados.

Tabla 0.4 Cálculo de los valores ϵ para el problema de optimización.

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

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

Tabla 0.5 Valores de las restricciones por objetivo con 10 intervalos.

Intervalo	Restricciones		
	Objetivo 1: TP	Objetivo 2: ACV	Objetivo 3: SR
0	9,401,682	454.9	21.06
1	8,821,362	491.07	19.77
2	8,241,042	527.20	18.47

3	7,660,722	563.34	17.18
4	7,080,402	599.48	15.89
5	6,500,082	635.61	14.59
6	5,919,762	671.75	13.30
7	5,339,442	707.88	12.01
8	4,759,122	744.02	10.72
9	4,178,802	780.16	9.42
10	3,598,482	816.3	8.13

Los valores resultantes de las funciones objetivo de cada intervalo servirán para construir el frente de Pareto. Durante este proceso, algunas soluciones pueden tener problemas de convergencia como consecuencia de las diferentes configuraciones de búsqueda que tiene disponible el modelo de la superestructura y las no-linealidades en las ecuaciones. Los solucionadores tradicionales usualmente quedan detenidos en soluciones sub-óptimas o locales, de ahí la importancia de utilizar el solucionador COUENNE que tiene la capacidad de manejar términos con no convexidades y encontrar óptimos globales mediante una metodología branch and bound. El algoritmo de optimización con restricción ϵ se realizó sistemáticamente de manera manual, llevando a cabo la optimización del programa y evaluación de objetivos en el ambiente GAMS introduciendo las restricciones una a una, y recopilando los puntos y datos en una hoja de cálculo EXCEL. Posteriormente, se recopilan y ordenan los

datos para su análisis. Estos resultados se encuentran registrados en la Tabla 4.55.

Tabla 0.6 Resultados de los frentes de Pareto del problema de optimización.

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

Los frentes de Pareto en dos dimensiones obtenidos después de analizar 18 puntos (I-XVIII) muestran diversas tendencias. Excepto por algunos puntos con un evidente incremento en el impacto ambiental (debido a la selección de la alternativa H₃, ya que la extracción con CO₂ supercrítico consume gran cantidad de energía), el beneficio económico puede ser maximizado sin afectar significativamente las puntuaciones del Análisis de Ciclo

de Vida con un rango de 450 a 550, como se puede observar en la Figura 4.41. Sin embargo, en el frente de Pareto de *SR* contra *TP* (Figura 4.42) se aprecia una tendencia a disminuir el indicador social cuando aumenta el beneficio económico. Esto puede ser debido a la relación entre la pureza del producto, el precio del mismo y los costos de operación que implican obtener un alto concentrado de ω -3. Seleccionar un proceso costoso resulta en una mayor pureza de ω -3, lo que incrementa su precio en el mercado, pero reduce la cantidad de producto que puede ser donado a la comunidad.

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

- Las opciones etiquetadas como VI, XII y XIV de la Tabla 4.55 son descartadas ya que

presentan un comportamiento irregular y una puntuación alta de ACV.

- Las opciones XV a XVIII se descartan al tener un bajo beneficio económico.
- Las opciones I, II, III y V, a pesar de su buen desempeño económico, también son descartadas debido a los bajos valores del porcentaje SR.
- Además, se descartan las opciones IX y X ya que están localizadas lejos de las fronteras de Pareto, por lo que no son soluciones óptimas.
-

Después de este análisis, las opciones remanentes de interés son las configuraciones IV, VII, VIII, XI y XIII. Es importante considerar también configuraciones con opciones de procesos intensificados, ya que éstas presentan considerables oportunidades para mejorar el desempeño del proceso, tener flexibilidad para cambios y reducir el tamaño de la planta. Por ejemplo, el desgomado especial Alfa-Laval® (B_8) y la nano-neutralización (B_9) son opciones intensificadas que fueron seleccionadas en la mayor parte de los resultados de la optimización. Una evaluación comparativa utilizando herramientas adicionales puede ser de gran ayuda para evaluar las

opciones restantes y obtener la mejor configuración de diseño óptimo sustentable.

Comparativa y validación mediante ACV y Análisis

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

En la Figura 4.44 se muestra la comparativa de los indicadores Endpoint calculados para estas opciones. Después de descartar la mayoría de las opciones en el paso anterior, estas alternativas son relativamente similares entre ellas, aunque es posible notar que las opciones XI y XIII tienen un menor impacto en el indicador de daños a la salud humana, mientras que las opciones IV, VII y VIII son ligeramente menos dañinas para el agotamiento de recursos, es decir, consumen menos agua, combustibles y minerales. Esta diferencia

es debido al uso de cromatografía con CO₂ supercrítico (H₄) en estas tres opciones, que, si bien el uso de CO₂ es considerado dañino para la salud humana, requiere menos recursos que la cromatografía argentométrica (H₅) seleccionada en las opciones XI y XIII.

De igual forma, es posible realizar una evaluación comparativa mediante el Análisis de Riesgos. El Índice de Seguridad Inherente permite determinar cuantitativamente de manera sencilla el riesgo que existe y la seguridad industrial de cada etapa en la configuración del proceso. Este indicador ISI es una sumatoria de los valores calculados para cada etapa por separado, y considera riesgos inherentes a las sustancias químicas involucradas y a las condiciones de operación del proceso. Para ejemplificar el cálculo de ISI, en el Apéndice F se encuentran los criterios de evaluación, la determinación del ISI para una opción de desgomado y los valores finales calculados para todas las opciones de la superestructura. Mediante estos datos se realiza la evaluación del Análisis de Riesgos de las cinco configuraciones de proceso remanentes, mostrados en la Tabla 4.56. Mientras mayor sea el puntaje ISI obtenido, la opción se considera menos segura, por lo que se deben buscar opciones con menor ISI para el diseño óptimo.

Tabla 0.7 Comparativa del Índice de Seguridad Inherente (ISI) para las opciones prometedoras.

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

Los resultados indican que las opciones VII y VIII son los diseños más seguros al obtener el menor ISI, mientras que XI y XIII presentan un mayor riesgo en general. La seguridad de una planta es parte importante del criterio social de la sustentabilidad, sin embargo, considerando que en los indicadores ACV Endpoint tuvieron un mejor desempeño las opciones con mayor riesgo en el proceso, se decide descartar la opción XIII que tiene el peor desempeño económico de las cinco. La opción IV también es descartada al tener mayor ISI que las opciones VII y VIII, además de menor porcentaje de SR. El anterior análisis deja a las opciones VII, VIII y XI como las más prometedoras, por lo que se lleva a cabo una simulación rigurosa de estos procesos mediante el software SuperPro Designer®. Para esta tarea, la base de datos creada en la primera etapa de la

metodología utilizada en el presente trabajo ayuda a complementar la información requerida por el programa, y realizar una simulación más robusta y rigurosa.

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

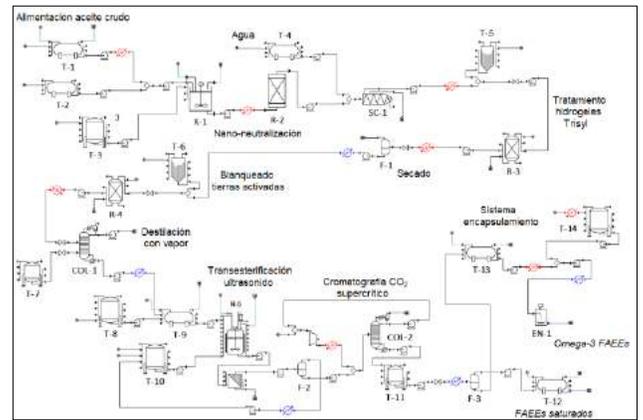


Figura 0.3 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VII.

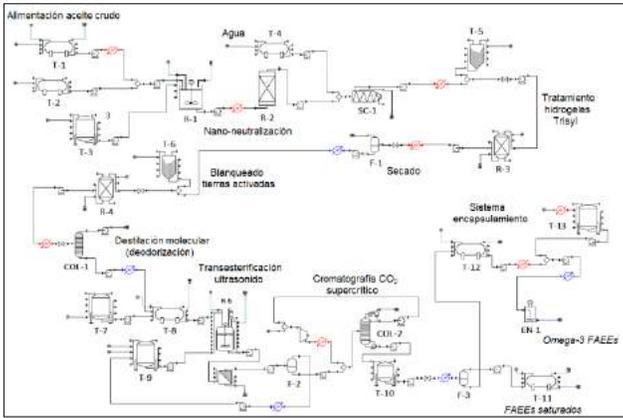


Figura 0.4 Diagrama de flujo en SuperPro Designer® de la opción VIII.

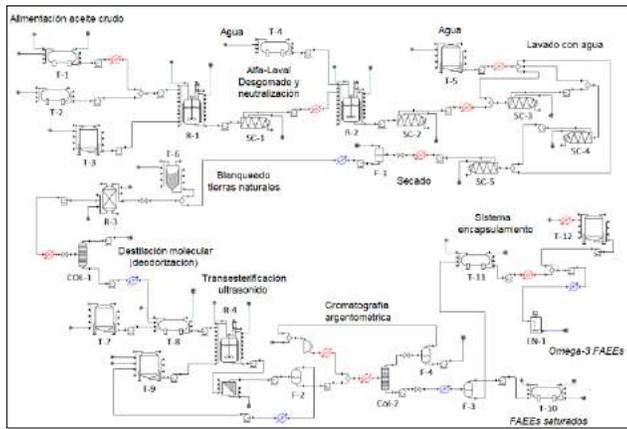


Figura 0.5 Diagrama de proceso en SuperPro Designer® de la opción XI.

Diseño óptimo sustentable final: Con base a los resultados obtenidos, la configuración óptima que mejor cumple con los criterios de la sustentabilidad es la opción VIII, ya que presenta un más amplio beneficio económico, social y de seguridad en comparación con la opción XI. En cuanto a la opción VII es bastante similar excepto por el uso de destilación convencional

para la etapa de deodorización, mientras que la opción elegida utiliza destilación molecular, una opción de proceso intensificado, lo que permite obtener una puntuación ACV ligeramente menor, así como mayor porcentaje de producto donado a la comunidad.

Tabla 0.8 Resultados de la evaluación comparativa de las opciones óptimas

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

El proceso VIII comienza con la alimentación del aceite crudo a una etapa de nano-neutralización (ver figura 4.46). El aceite es mezclado rápidamente en un tanque (R-1) con ácido fosfórico, hidróxido de sodio y agua calculados estequiométricamente, para posteriormente pasar al reactor de nano-neutralización donde es

bombeado a una presión de 6900 kPa y 60°C. A la salida del reactor, se agrega agua a la mezcla para después entrar a un separador centrífugo (SC-1), donde se separan las gomas y jabones formados, obteniendo un aceite desgomado y neutralizado. Este aceite pasa a un tratamiento con hidrogeles de sílice o Trisyl[®], donde se mezcla con estos geles en un tanque (R-3) a 75°C bajo vacío (6.7 KPa), ayudando a retirar los restos de jabones y fosfolípidos remanentes en el aceite. Luego, se retira la humedad en un secador (F-1) a 100°C bajo vacío, evitando el contacto con aire para disminuir los efectos de la oxidación.

Posteriormente, el aceite es blanqueado mediante tierras activadas; el aceite se calienta bajo vacío nuevamente (100°C, 5,000 Pa) y es mezclado con 2% de tierras activadas (R-4) para absorber los pigmentos y trazas de jabones, agua y gomas. EL aceite es filtrado y bombeado a una torre de destilación molecular (COL-1) para remover los compuestos volátiles odoríferos (150°C, 1 Pa). El aceite ahora refinado es almacenado en un tanque (T-8). La siguiente etapa es la modificación, donde se selecciona una transesterificación asistida con ultrasonido (R-5) para convertir los TAGs del aceite en FAEEs utilizando

0.8% p/p de etóxido de sodio como catalizador y etanol en una relación 6:1 molar. El equipo trabaja a 300 kPa, 60°C y una frecuencia de 35 kHz, logrando una conversión del 98% (Armenta et al., 2007). El producto es lavado y el etanol sin convertir es recirculado mediante destilación flash (F-2). Para separar las fracciones de FAEEs se utiliza cromatografía con CO₂ supercrítico con una columna de octadecilsilano (COL-2) a 65°C y 14,500 kPa, con 25 kg de CO₂ por kg de aceite. Los ésteres etílicos ricos en ω -3 son recuperados y purificados para separarlos de la fracción de saturados, y el CO₂ es recirculado al proceso. Finalmente, el concentrado de ω -3 es alimentado al proceso de encapsulado y agregación de antioxidante (EN-1), donde se forman cápsulas “softgel” de 1 gramo de aceite y están listas para ser vendidas como suplementos. Con respecto a la fracción de FAEEs saturados, estos pueden ser vendidos o utilizados como biodiesel para mejorar la rentabilidad del proceso y cerrar el modelo de Economía Circular.

La producción obtenida es de 66.94 kg/h con un concentrado de 75.9% de ω -3 FAEEs. Esta alternativa obtiene un *TP* de 7,493,974.60 \$/año, una puntuación final *ACV* de 549.03, un valor *ISI* de 83, y un porcentaje

de 13.25 de producto donado a la comunidad, logrando un equilibrio entre los criterios sustentables estudiados. Con la finalidad de resaltar la importancia de la incorporación de ACV y procesos intensificados en la selección de un diseño de proceso, se desarrolló un caso de estudio de procesamiento “tradicional” de aceite de pescado para contrastarlo con el diseño óptimo. Usualmente, las etapas de procesamiento más empleadas por la industria son las siguientes (Oterhals & Vogt, 2013): desgomado ácido (B₂), neutralización química “long-mix” (C₂), lavado y secado con agua (D₁), blanqueado con tierras activadas (E₃), destilación convencional con arrastre de vapor (F₁), modificación química (G₁) y destilación molecular (H₁) para el concentrado de ω-3. La simulación de este proceso se observa en la Figura 4.48.

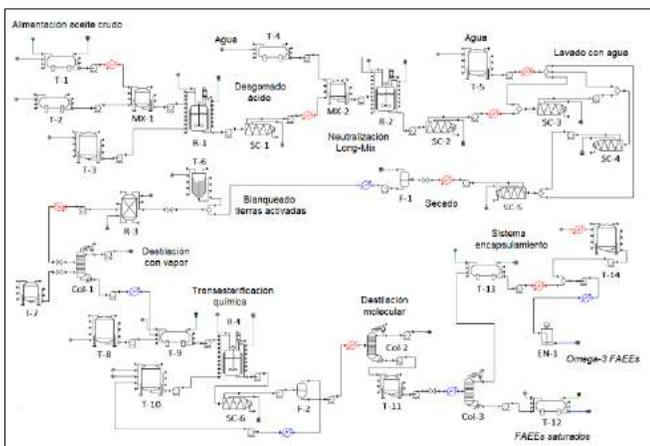


Figura 0.6 Diagrama de proceso en SuperPro Designer[®] de la opción tradicional no intensificada ni optimizada. En primera instancia, se observa que el proceso tradicional requiere una mayor cantidad de equipos y unidades de procesamiento que el diseño óptimo de la Figura 4.46. Las ganancias totales son prácticamente del doble, al igual que el porcentaje de producto donado. La puntuación global ACV y los indicadores Endpoint disminuyen para el diseño óptimo, al igual que el Índice de Seguridad Inherente, por lo que es evidente que el proceso óptimo intensificado es más seguro y ambientalmente benigno, integrando todos los criterios de la sustentabilidad en el diseño de proceso.

CONCLUSIONES

La revalorización de desechos y subproductos, principalmente en industrias alimenticias y oleoquímicas, es parte fundamental dentro de la necesaria transición hacia un modelo económico más sustentable y de carácter circular. En la metodología propuesta en el presente trabajo, diferentes herramientas y técnicas bajo este enfoque sustentable se lograron integrar para abordar un caso de estudio que involucra la producción de concentrados de Omega-3 a partir de aceite de pescado desechado.

De manera objetiva, los resultados obtenidos son los siguientes:

- i)** Se consiguió recopilar una base de datos con propiedades físicas y termodinámicas de compuestos lipídicos, así como de los métodos de predicción adecuados para complementar las propiedades cuando escasean datos experimentales.
- ii)** La base de datos incluye también información teórica y práctica para la síntesis de procesos de refinación de aceites y concentrado de ácidos grasos de interés nutracéutico, lo que sirve como precedente académico para futuros trabajos relacionados al procesamiento de lípidos.
- iii)** Se consiguió realizar una caracterización básica experimental de las muestras de aceite de atún para determinar parámetros críticos de calidad, así como su perfil de ácidos grasos y corroborar la presencia de Omega-3, particularmente DHA en un 26% aproximadamente. Estos datos son prometedores para buscar una aplicación en la

industria y llevar los resultados obtenidos a la práctica.

- iv)** Se formuló un modelo matemático de optimización que permite evaluar los tres criterios de la sustentabilidad de manera funcional, además de incluir una evaluación comparativa utilizando un enfoque más profundo del Análisis de Ciclo de Vida, así como del análisis de riesgos. Esta metodología permitió obtener un diseño óptimo sustentable que mejora en gran medida los indicadores analizados en comparación con un proceso tradicional. La implementación de las opciones de proceso se realizó en el simulador SuperPro Designer[®] para obtener resultados rigurosos.
- v)** La superestructura planteada permite visualizar una gran cantidad de procesos disponibles para el procesamiento de aceites marinos, y tiene el potencial de ser replanteada con otros procesos nuevos para extender su aplicación a distintos tipos de sistemas oleoquímicos.

vi) Se evaluaron opciones de Intensificación de Procesos, obteniendo resultados prometedores para su implementación en comparación con opciones convencionales de procesamiento.

vii) El proceso diseñado demostró ser rentable económicamente, además de tener la capacidad de incluir un beneficio social al donar un porcentaje de los suplementos producidos a las comunidades más necesitadas.

Con base en los resultados obtenidos de los distintos escenarios, la elección de alternativas en diferentes etapas puede tener un efecto significativo en el impacto ambiental, económico o social final inherente al producto, generando así varias formas de mejorar el modelo de Economía Circular. El objetivo principal de la Economía Circular es optimizar los flujos de material y energía a través del funcionamiento cuasi-cíclico del sistema, de la misma manera que funciona un ecosistema natural. En este contexto, el diseño de proceso más rentable no siempre es la opción más sustentable y, por lo tanto, maximizar la ventaja económica no garantiza la implementación de una Economía Circular.

El desarrollo futuro de la industria no debe dejar de lado los problemas sociales y debe enfocarse en proporcionar productos de calidad y accesibles a las comunidades que representan la fuerza laboral y el progreso de la humanidad de manera cooperativa. En conclusión, la revalorización de residuos de alimentos (aceite de pescado) en un enfoque de Economía Circular es una oportunidad para cerrar el nexo entre alimentos, agua y energía, así como incorporar la perspectiva sustentable al progreso humano.

REFERENCIAS

- ACGIH. (2012). *TLVs and BEIs. Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. Appendix B* (7th Ed.). American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).
- Adeoti, I. A., & Hawboldt, K. (2014). A review of lipid extraction from fish processing by-product for use as a biofuel. *Biomass and Bioenergy*, 63, pp.330–340.
- Akoh, C. C., & Min, D. B. (2002). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (2th ed.) Marcel Dekker Inc.
- Alfa Laval Inc. (2010). *Multiple choice for fats and oils refining: Alfa Laval degumming and neutralization solutions*. 2010 Report, Sweden.
- Alkio, M., Gonzalez, C., Jäntti, M., & Aaltonen, O. (2000). Purification of polyunsaturated fatty acid esters from tuna

- oil with supercritical fluid chromatography. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), pp.315–321.
- Álvarez del Castillo-Romo, A., Morales-Rodríguez, R., & Román-Martínez, A. (2018). Multiobjective optimization for the socio-eco-efficient conversion of lignocellulosic biomass to biofuels and bioproducts. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(3), pp.603–620.
- Ambrose, D. (1978). Correlation and estimation of vapor–liquid critical properties. I. Critical temperatures of organic components. *NPL Report Chem. National Physical Laboratory, Teddington, UK*, 92(09).
- André Feil, A., & Schreiber, D. (2017). Sustainability and sustainable development: unraveling overlays and scope of their meanings. *Cadernos EBAPE.BR*, 14(3), pp.667–681.
- Angulo, B., Fraile, J. M., Gil, L., & Herrerías, C. I. (2020). Comparison of Chemical and Enzymatic Methods for the Transesterification of Waste Fish Oil Fatty Ethyl Esters with Different Alcohols. *ACS Omega*, 5(3), pp.1479–1487.
- AOCS. (2003a). Introduction to the Processing of Fats and Oils. *American Oil Chemists' Society*. Champaign, Illinois.
- AOCS. (2003b). *Official method Cd 18-90. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Anisidine value*. American Oil Chemists' Society.
- AOCS. (2003c). *Official method Cd 1d-92. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Iodine Value of Fats and Oils Cyclohexane-Acetic Acid Method*. American Oil Chemists' Society.
- AOCS. (2003d). *Official method Cd 8b-90. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Peroxide value*. American Oil Chemists' Society.
- AOCS. (2009a). *Official method Ca 5a-40. Sampling and analysis of commercial fats and oils: free fatty acids*. American Oil Chemists' Society.
- AOCS. (2009b). *Official Method Ce 1b-89. Sampling and analysis of commercial fats and oils: fatty acid composition of marine oils by GLC*. American Oil Chemists' Society.
- Arab-tehrany, E., Jacquot, M., Gaiani, C., Imran, M., Linder, M., Universit, N., Les, V., & Cedex, N. (2012). Beneficial effects and oxidative stability of polyunsaturated fatty acids. *Trends in Food Science & Technology*, 25(1), pp.24–33.
- Armenta, R. E., Vinatoru, M., Burja, A. M., Kralovec, J. A., & Barrow, C. J. (2007). Transesterification of Fish Oil to Produce Fatty Acid Ethyl Esters Using Ultrasonic Energy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(11), pp.1045–1052.
- Arora, J. S. (2017). Multi-objective Optimum Design Concepts and Methods. In *Introduction to Optimum Design* (4th Ed., pp. 771–794). Elsevier Inc.
- Ashour, I., & Wennersten, R. (1989). Modified Carnahan-Starling-Soave equation for the calculation of vapor pressures for saturated fatty acids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2(2–3), pp.73–79.
- Avinash, A., & Murugesan, A. (2017). Economic analysis of biodiesel production from waste cooking oil. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(10),

- pp.890–894.
- Azapig, A., & Perdan, S. (2000). Indicators of sustainable development for industry: a general framework. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(4), pp.243–261.
- Bakshi, B. R. (2014). Methods and tools for sustainable process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 6, pp.69–74.
- Balle, T., & Cowen, D. (2013). Enzymatic concentration of Omega-3 fatty acids. In F. De Meester, R. R. Watson, & S. Zibadi (Eds.), *Omega-6/3 Fatty Acids: Functions, Sustainability Strategies and Perspectives* (pp. 341–352). Springer Science & Business Media.
- Banchero, M., Kusumaningtyas, R. D., & Gozzelino, G. (2014). Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol - A simulation case-study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), pp.4242–4249.
- Barr, W. J., & Landis, A. E. (2018). Comparative life cycle assessment of a commercial algal multiproduct biorefinery and wild caught fishery for small pelagic fish. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 23(5), pp.1141–1150.
- Baumann, H., & Tillman, A.-M. (2004). *The Hitch Hiker's Guide to LCA - An orientation in LCA methodology and application* (Ed 1.3). Studentlitteratur AB, Lund.
- Beare-Rogers, J. L., Dieffenbacher, A., & Holm, J. V. (2001). Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), pp.685–744.
- Belarbi, E. H., Molina, E., & Chisti, Y. (2000). A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. *Enzyme and Microbial Technology*, 26(7), pp.516–529.
- Belotti, P., Lee, J., Liberti, L., Margot, F., & Wächter, A. (2009). Branching and bounds tightening techniques for non-convex MINLP. *Optimization Methods and Software*, 24(4–5), pp.597–634.
- Bernal, J. L., Martín, M. T., & Toribio, L. (2013). Supercritical fluid chromatography in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 1313, pp.24–36.
- Bertran, M. O., Frauzem, R., Sanchez-Arcilla, A. S., Zhang, L., Woodley, J. M., & Gani, R. (2017). A generic methodology for processing route synthesis and design based on superstructure optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 106, pp.892–910.
- Bhattacharyya, S., & Bhattacharyya, D. K. (1989). Biorefining of high acid rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(12), pp.1809–1811.
- Bhosle, B. M., & Subramanian, R. (2005). New approaches in deacidification of edible oils - A review. *Journal of Food Engineering*, 69(4), pp.481–494.
- Biegler, L. T., & Grossmann, I. E. (2004). Retrospective on optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 28(8), pp.1169–1192.
- Biegler, L. T., Westerberg, A., & Grossmann, I. E. (1999). *Systematic Methods of Chemical Process Design*. Prentice Hall International Series.
- Bimbo, A. P. (1998). Guidelines for characterizing food-grade fish oil. *INFORM*, 9(5), pp.473–483.

- Bimbo, A. P. (2007). The Production and Processing of Marine Oils. In *Long Chain Omega-3 Specialty Oils* (H. Breivik, pp. 77–109). The Oily Press Bridgwater England.
- Blanco Rodríguez, P. (2007). *Diseño de una planta piloto de refinación de aceites vegetales*. (tesis de pregrado) Universidad de Cádiz, España.
- Bockisch, M. (1998). *Fats and oils handbook*. AOCS Press. Champaign, Illinois.
- Bonilla-Mendez, J. R., & Hoyos-Concha, J. L. (2018). Methods of extraction, refining and concentration of fish oil as a source of omega-3 fatty acids. *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 19(3), pp.645–668.
- Breivik, H. (2007). *Long-chain omega-3 specialty oils*. (1st Ed.). Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition. The Oily Press: Porsgrunn, Norway.
- Breivik, H., Haraldsson, G. G., & Kristinsson, B. (1997). Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), pp.1425–1429.
- Bucio, S. L., Solaesa, Á. G., Sanz, M. T., Melgosa, R., Beltrán, S., & Sovová, H. (2015). Kinetic study for the ethanolysis of fish oil catalyzed by Lipozyme® 435 in different reaction media. *Journal of Oleo Science*, 64(4), pp.431–441.
- Calder, P. C. (2014). Very long chain omega-3 (n-3) fatty acids and human health. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), pp.1280–1300.
- Carvajal, A. K., & Mozuraityte, R. (2016). Fish Oils: Production and Properties. *Encyclopedia of Food and Health*, pp.693–698.
- Carvajal, Ana Karina, Mozuraityte, R., Standal, I. B., Storrø, I., & Aursand, M. (2014). Antioxidants in fish oil production for improved quality. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(9), pp.1611–1621.
- Carvalho, A., Mimoso, A. F., Mendes, A. N., & Matos, H. A. (2014). From a literature review to a framework for environmental process impact assessment index. *Journal of Cleaner Production*, 64, pp.36–62.
- Ceriani, R., Gani, R., & Liu, Y. A. (2013). Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 337, pp.53–59.
- Ceriani, R., Gani, R., & Meirelles, A. J. A. (2009). Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 283(1–2), pp.49–55.
- Ceriani, R., Gonçalves, C. B., & Coutinho, J. A. P. (2011). Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy and Fuels*, 25(8), pp.3712–3717.
- Ceriani, R., & Meirelles, A. J. A. (2004). Simulation of continuous deodorizers: Effects on product streams. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(11), pp.1059–1069.
- Chakrabarty, M. M. (2003). *Chemistry and Technology of Oils & Fats* (Vol. 1). Allied Publishers.
- Chakraborty, K., & Joseph, D. (2015). Production and characterization of refined oils obtained from indian oil sardine (*Sardinella longiceps*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(3), pp.998–1009.

- Chakraborty, K., & Raj, R. P. (2007). Eicosapentaenoic acid enrichment from sardine oil by argentation chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(18), pp.7586–7595.
- Chein-Hsiun, T. (1995). Group-contribution estimation of critical temperature with only chemical structure. *Chemical Engineering Science*, 50(22), pp.3515–3520.
- Chircop, K., & Zammit-Mangion, D. (2013). On Epsilon-Constraint Based Methods for the Generation of Pareto Frontiers. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*, 3, pp.279–289.
- Choukri, A., Kinany, M. A., Gibon, V., Tirtiaux, A., & Jamil, S. (2001). Improved oil treatment conditions for soft degumming. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(11), pp.1157–1160.
- Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R., & Pagliaro, M. (2017). Enhancing and improving the extraction of omega-3 from fish oil. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 5, pp. 54–59.
- Constantinou, L., & Gani, R. (1994). New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE Journal*, 40(10), pp.1697–1710.
- Cowan, J. C. (1976). Degumming, refining, bleaching, and deodorization theory. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6), pp.344–346.
- Crexi, V. T., Monte, M. L., Soares, L. A. de S., & Pinto, L. A. A. (2010). Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. *Food Chemistry*, 119(3), pp.945–950.
- Cunha, D. C., Crexi, T., Antonio, L., & Pinto, A. (2009). Winterization of fish oil with solvent. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(1), pp.207–213.
- Cunico, L. P., Ceriani, R., Sarup, B., O'Connell, J. P., & Gani, R. (2014). Data, analysis and modeling of physical properties for process design of systems involving lipids. *Fluid Phase Equilibria*, 362, pp.318–327.
- Cunico, L. P., Hukkerikar, A. S., Ceriani, R., Sarup, B., & Gani, R. (2013). Molecular structure-based methods of property prediction in application to lipids: A review and refinement. *Fluid Phase Equilibria*, 357, pp.2–18.
- Damaceno, D. S., Perederic, O. A., Ceriani, R., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. (2018). Improvement of predictive tools for vapor-liquid equilibrium based on group contribution methods applied to lipid technology. *Fluid Phase Equilibria*, 470, pp.249–258.
- Das, U. (2006). Essential Fatty Acids - A Review. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 7(6), pp.467–482.
- Dayton, C. L. G. (2014). Enzymatic Interesterification. In *Green Vegetable Oil Processing* (pp. 205–224). AOCS Press.
- Dayton, C. L. G., & Galhardo, F. (2014). Enzymatic Degumming. In *Green Vegetable Oil Processing*. (pp. 107–145). AOCS Press.
- De Greyt, W. F. J. (2012). Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(10), pp.1126–1139.
- Dean, J. A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry*. (2nd Ed.). McGraw-Hill.

- DeMan, J. M. (1999). Principles of Food Chemistry. (3rd Ed.). NLN publications. Springer, USA.
- Diaz-Tovar, C. A., Ceriani, R., Gani, R., & Bent, S. (2010). Systematic Methodology and Property Prediction of Fatty Systems for Process Design / Analysis in the Oil and Fat Industry. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(03), pp.401–412.
- Díaz-Tovar, C. A., Gani, R., & Sarup, B. (2011). Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. *Fluid Phase Equilibria*, 302(1–2), pp.284–293.
- Diaz-Tovar, C. A., Mustaffa, A. A., Hukkerikar, A., Quaglia, A., Sin, G., Kontogeorgis, G., Sarup, B., & Gani, R. (2011). Lipid Processing Technology: Building a Multilevel Modeling Network. *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, pp.256–260.
- Dijkstra, A. J. (2010). Enzymatic degumming. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, pp.1178–1189.
- Dijkstra, A. J. (2013). Degumming. In *Edible Oil Processing from a Patent Perspective*. (pp. 121–155). Springer Science.
- Dijkstra, A. J., & Van Opstal, M. (1989). The total degumming process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(7), pp.1002–1009.
- Dillon, J. T., Aponte, J. C., Tarozo, R., & Huang, Y. (2013). Purification of omega-3 polyunsaturated fatty acids from fish oil using silver-thiolate chromatographic material and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1312, pp.18–25.
- Dinamarca, E., Garrido, F., & Valenzuela, A. (1990). Simple high vacuum distillation equipment for deodorizing fish oil for human consumption. *Lipids*, 25(3), pp.170–171.
- Ding, H., Ye, W., Wang, Y., Wang, X., Li, L., Liu, D., Gui, J., Song, C., & Ji, N. (2018). Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. *Energy*, 144, pp.957–967.
- Dołowy, M., & Pyka, A. (2015). Chromatographic methods in the separation of long-chain mono- and polyunsaturated fatty acids. *Journal of Chemistry*, 2015, pp.1–20.
- Dyerberg, J., & Bang, H. O. (1979). Haemostatic Function and Platelet Polyunsaturated Fatty Acids in Eskimos. *The Lancet*, 314(8140), pp.433–435.
- Eslick, G. D., Howe, P. R. C., Smith, C., Priest, R., & Bensoussan, A. (2009). Benefits of fish oil supplementation in hyperlipidemia: a systematic review and meta-analysis. *International Journal of Cardiology*, 136(1), pp.4–16.
- Fagan, P., & Wijesundera, C. (2013). Rapid isolation of Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids using monolithic high performance liquid chromatography columns. *Journal of Separation Science*, 36(11), pp.1743–1752.
- Fahy, E., Subramaniam, S., Murphy, R. C., Nishijima, M., Raetz, C. R. H., Shimizu, T., Spener, F., van Meer, G., Wakelam, M. J. O., & Dennis, E. A. (2009). Update of the LIPID MAPS comprehensive classification system for lipids. *Journal of Lipid Research*, 50(Supplement), pp.S9–S14.
- Fang, Y., Gu, S., Zhang, J., Liu, S., Ding, Y., & Liu, J. (2018). Deodorisation of fish oil by nanofiltration membrane

- process: focus on volatile flavour compounds and fatty acids composition. *International Journal of Food Science and Technology*, 53(3), pp.692–699.
- FAO. (2017). *Standard for Fish Oils*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Codex Alimentarius Commission Report STAN 329-2017.
- Farooqui, A. A. (2009). Beneficial effects of fish oil on human brain. (1th Ed.). *Springer Science*.
- Feng, X., Patterson, D. A., Balaban, M., Fauconnier, G., & Emanuelsson, E. A. C. (2013). The spinning cloth disc reactor for immobilized enzymes: A new process intensification technology for enzymatic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 221, pp.407–417.
- Ferdosh, S., Sarker, Z. I., Norulaini, N., Oliveira, A., Yunus, K., Chowdury, A. J., Akanda, J., & Omar, M. (2015). Quality of Tuna Fish Oils Extracted from Processing the By-Products of Three Species of Neritic Tuna Using Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(4), pp.432–441.
- Fernandez-Lafuente, R. (2010). Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and prospects as an industrial biocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62(3–4), pp.197–212.
- Finco, A. M. de O., Mamani, L. D. G., Carvalho, J. C. de, de Melo Pereira, G. V., Thomaz-Soccol, V., & Soccol, C. R. (2017). Technological trends and market perspectives for production of microbial oils rich in omega-3. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(5), pp.656–671.
- Fiori, L., Manfrini, M., & Castello, D. (2014). Supercritical CO₂ fractionation of Omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Food and Bioproducts Processing*, 92(2), pp.120–132.
- Fiori, L., Volpe, M., Lucian, M., Anesi, A., Manfrini, M., & Guella, G. (2017). From Fish Waste to Omega-3 Concentrates in a Biorefinery Concept. *Waste and Biomass Valorization*, 8(8), pp.2609–2620.
- Fischedick, M., Roy, J., Abdel-Aziz, A., Acquaye, A., Allwood, J. M., Ceron, J. P., Geng, Y., Kheshgi, H., Lanza, A., Perczyk, D., Price, L., Santalla, E., Sheinbaum, C., & Tanaka, K. (2014). Chapter 10: Industry. In *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. pp.739–810.
- Floudas, C. A. (1995). *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and Applications*. New York: Oxford University Press.
- Fournier, V., Destailhats, F., Lambelet, P., Dionisi, F., Sébédio, J.-L., & Berdeaux, O. (2007). Degradation products formed from long-chain PUFA during deodorization of fish oil. *Lipid Technology*, 19(1), pp.9–11.
- Freund, H., & Sundmacher, K. (2008). Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes. Part 1. From unit operations to elementary process functions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(12), pp.2051–2060.
- Gani, R., & Marrero, J. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183, pp.183–208.

- García-Moreno, P. J., Guadix, A., Gómez-Robledo, L., Melgosa, M., & Guadix, E. M. (2013). Optimization of bleaching conditions for sardine oil. *Journal of Food Engineering*, 116(2), pp.606–612.
- García-Santander, C. M., Gómez-Rueda, S. M., De Lima Da Silva, N., De Camargo, C. L., Kieckbusch, T. G., & Wolf MacIel, M. R. (2012). Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 92(1), pp.158–161.
- García, A., Álvarez, S., Riera, F., Álvarez, R., & Coca, J. (2006). Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, 74(4), pp.516–522.
- Gargalo, C. L., Cheali, P., Posada, J. A., Gernaey, K. V., & Sin, G. (2016). Economic Risk Assessment of Early Stage Designs for Glycerol Valorization in Biorefinery Concepts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, pp.6801–6814.
- Ghasemian, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., & Ahmadi Gavlighi, H. (2017). Omega-3 PUFA concentration by a novel PVDF nano-composite membrane filled with nano-porous silica particles. *Food Chemistry*, 230, pp.454–462.
- Ghasemian, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., & Gavlighi, H. A. (2015). Concentration of Omega-3 polyunsaturated fatty acids by polymeric membrane. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(11), pp.2411–2418.
- Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2016). A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114(7), pp.11–32.
- Gironi, F., & Maschietti, M. (2006). Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modelling. *Chemical Engineering Science*, 61(15), pp.5114–5126.
- Gmehling, J., Li, J., & Schiller, M. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(1), pp.178–193.
- GOED. (2017). *GOED best practice guidelines: oxidation control (Reporte 2017)*.
- Goedkoop, M., & Spriensma, R. (2001). *The Eco-indicator 99 - A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Manual for Designers*. (Reporte 3rd Ed.). PRé Consultants B.V.
- Gogate, P. R. (2008). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(4), pp.515–527.
- Goodrum, J. W., & Geller, D. P. (2002). Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology*, 84(1), pp.75–80.
- Grace & Co., W. R. (2011). *TRISYL® Silica Gel for Refining Edible Oil*. Disponible en: www.grace.com/food-and-beverage/en-US/edible-oil-refining-aids.
- Grand View Research. (2018). Omega 3 Market Size, Share & Trend

- Analysis Report By Application (Supplements & Functional Foods, Pharmaceuticals, Infant formulas, Pet & Animal Feed), By Region, And Segment Forecasts, 2012-2022. (*Industry Analysis Report*).
- Gullapalli, R. P. (2010). Review: Soft Gelatin Capsules (Softgels). *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99(10), pp.4107–4148.
- Gunstone, F. D. (2008). The Major Sources of Oils and Fats. In *Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series*. (pp. 11–25). Blackwell Publishing Ltd.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. (2007). *The Lipid Handbook* (3rd Ed.). CRC Press.
- Gupta, M. K. (2017). Practical Guide to Vegetable Oil Processing. (2nd Ed.). *AOCS Press*. Elsevier Inc.
- Hamm, W., Hamilton, R. J., & Desmet, G. C. (2013). *Edible Oil Processing* (2nd ed.). Wiley-Blackwell.
- Haraldsson, G. G., & Kristinsson, B. (1998). Separation of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid in fish oil by kinetic resolution using lipase. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), pp.1551–1556.
- Hatayama, H. K., Chen, J. J., De Vera, E. R., Stephens, R. D., & Storm, D. L. (1980). *A Method for Determining the Compatibility of Hazardous Wastes*. Environmental Protection Agency (EPA). (Reporte)
- Heikkilä, A. M. (1999). Inherent safety in process plant design. An index-based approach. *VTT Publications* (tesis doctoral). Technical Research Centre of Finland. Espoo, Finlandia.
- Hielscher Ultrasound Technology. (2020). *Biodiesel Production & Transesterification*. Disponible en: https://www.hielscher.com/biodiesel_transesterification_01.htm
- Ho, W. W. S., Ng, H. K., & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, 100, pp.553–563.
- Holm, H. C., & Cowan, D. (2008). The evolution of enzymatic interesterification in the oils and fats industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(8), pp.679–691.
- Homayooni, B., Sahari, M. A., & Barzegar, M. (2014). Concentrations of omega-3 fatty acids from rainbow sardine fish oil by various methods. *International Food Research Journal*, 21(2), pp.743–748.
- Huerta-Yépez, S., Tirado-Rodríguez, A. B., & Hankinson, O. (2016). Role of diets rich in omega-3 and omega-6 in the development of cancer. *Boletín Medico Del Hospital Infantil de Mexico*, 73(6), pp.446–456.
- Huijbregts, M. A. J., Steinmann, Z. J. N., Elshout, P. M. F., Stam, G., Verones, F., Vieria, M., Zijp, M., Hollander, A., & Van Zelm, R. (2016). ReCiPe2016: A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22, pp.138–147.
- Hukkerikar, A. S., Sarup, B., Ten Kate, A., Abildskov, J., Sin, G., & Gani, R. (2012). Group-contribution + (GC +) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase*

- Equilibria*, 321, pp.25–43.
- Innis, S. M. (2007). Dietary (n-3) Fatty Acids and Brain Development. *The Journal of Nutrition*, 137(4), pp.855–859.
- International Standards Organization. (2001). *ISO 5555:2001. Animal and vegetable fats and oils - Sampling*.
- Ismail, A., Bannenberg, G., Rice, H. B., Schutt, E., & Mackay, D. (2016). Oxidation in EPA and DHA rich oils: An overview. *Lipid Technology*, 28(3–4), pp.55–59.
- ISO 14040. (2006). Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework. In *International organization for standardization*.
- ISO 14044. (2006). Environmental management — Life Cycle Assessment — Requirements and guidelines. In *International organization for standardization*.
- Ivanovs, K., & Blumberga, D. (2017). Extraction of fish oil using green extraction methods: A short review. *Energy Procedia*, 128, pp.477–483.
- Jayathilakan, K., Sultana, K., Radhakrishna, K., & Bawa, A. S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat , poultry and fish processing industries: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), pp.278–293.
- Jefferies, D., Muñoz, I., Hodges, J., King, V. J., Aldaya, M., Ertug, A., Milà, L., & Hoekstra, A. Y. (2012). Water Footprint and Life Cycle Assessment as approaches to assess potential impacts of products on water consumption. Key learning points from pilot studies on tea and margarine. *Journal of Cleaner Production*, 33, pp.155–166.
- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure component properties from Group Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1–6), pp.233–243.
- Johnson, E. P. (2012). Carbon footprints of heating oil and LPG heating systems. *Environmental Impact Assessment Review*, 35, pp.11–22.
- Jones, M., Forero-Hernandez, H., Zubov, A., Sarup, B., & Sin, G. (2018). Superstructure Optimization of Oleochemical Processes with Surrogate Models. *Computer Aided Chemical Engineering*. 44(1), pp.277-282.
- Kalakul, S., Malakul, P., Siemanond, K., & Gani, R. (2013). Software Integration of Life Cycle Assessment and Economic Analysis for Process Evaluation. *Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA)*. pp.917–922.
- Kamarden, H., Kidam, K., Hashim, H., Hassim, M. H., Shahlan, S. S., Ngadi, N., Johari, A., Kamaruddin, M. J., & Ten, J. Y. (2018). Process simulation of integrated palm oil mill, refinery and oleochemical processes. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 458(012062), pp.1-6.
- Kashiwagi, S., & Huang, P. L. (2012). Dietary Supplements and Cardiovascular Disease: What is the Evidence and What Should We Recommend? *Cardiovascular Risk Factors, March*, pp.449-464.
- Kaynak, G., Ersoz, M., & Kara, H. (2004). Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), pp.131–138.
- Khatri, P., & Jain, S. (2017). Environmental life cycle assessment of

- edible oils: A review of current knowledge and future research challenges. *Journal of Cleaner Production*, 152, pp.63–76.
- Kim, S. jin, & Kim, H. K. (2016). Production of Omega-3 Fatty Acid Ethyl Esters from Menhaden Oil Using *Proteus vulgaris* Lipase-Mediated One-Step Transesterification and Urea Complexation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 179(2), pp.347–360.
- Klincewicz, K. M., & Reid, R. C. (1984). Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods. *AIChE Journal*, 30(1), pp.137–142.
- Kolska, Z., Kukul, J., Zábanský, M., & Ruzicka, V. (2008). Estimation of the Heat Capacity of Organic Liquids as a Function of Temperature by a Three-Level Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 47, pp.2075–2085.
- Kolská, Z., Ruzicka, V., & Gani, R. (2005). Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 44, pp.8436–8454.
- Kossoy, R. A., & Akhmetshin, Y. G. (2012). Simulation-based approach to design of inherently safer processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(5), pp.349–356.
- Kravanja, S., Šilih, S., & Kravanja, Z. (2005). The multilevel MINLP optimization approach to structural synthesis: The simultaneous topology, material, standard and rounded dimension optimization. *Advances in Engineering Software*, 36(9), pp.568–583.
- Kreulen, H. P. (1976). Fractionation and winterization of edible fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6), pp.393–396.
- Krey, V., Masera, O., Blanforde, G., Bruckner, T., Cooke, R., Fish-Vanden, K., Haberl, H., Hertwich, E., Kriegler, E., Müller, D., Paltsev, S., Price, L., Schlömer, S., Uerge-Vorsatz, D., Van Vuuren, D., & Zwickel, T. (2014). Annex II: Metrics & Methodology. In *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 1281–1328).
- Kris-Etherton, P. M., Harris, W. S., & Appel, L. J. (2002). Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation*, 106(21), pp.2747–2757.
- Laguerre, M., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, 46(5), pp.244–282.
- Lamas, D. L., & Massa, A. E. (2017). Enzymatic Degumming of Ray Liver Oil Using Phospholipase A1: Efficiency, Yield and Effect on Physicochemical Parameters. *International Journal of Bioorganic Chemistry*, 2(3), pp.87–93.
- Lands, W. E. M. (2005). Fish, Omega-3 and Human Health. (2nd Ed.). *AOCS Press*.
- Landucci, G., Nucci, B., Pelagagge, L., & Nicoletta, C. (2011). Hazard assessment of edible oil refining: Formation of flammable mixtures in storage tanks. *Journal of Food*

- Engineering*, 105, pp.105–111.
- Lardon, L., Hélias, A., & Sialve, B. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science & Technology*, 43(17), pp.6475–6481.
- Lee, S. J., & Ying, D. Y. (2008). Encapsulation of fish oils. In N. Garti (Ed.), *Delivery and Controlled Release of Bioactives in Foods and Nutraceuticals* (pp. 370–403). Woodhead Publishing Limited.
- Lee, S., Posarac, D., & Ellis, N. (2011). Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12), pp.2626–2642.
- Lehninger, A. L., Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2005). *Lehninger principles of biochemistry*. (6th Ed.). Macmillan.
- Lei, Q., Ba, S., Zhang, H., Wei, Y., Lee, J. Y., & Li, T. (2016). Enrichment of omega-3 fatty acids in cod liver oil via alternate solvent winterization and enzymatic interesterification. *Food Chemistry*, 199, pp.364–371.
- Lembke, P. (2013). Production techniques for Omega-3 concentrates. In F. De Meester, R. R. Watson, & S. Zibadi (Eds.), *Omega-6/3 Fatty Acids: Functions, Sustainability Strategies and Perspectives* (pp. 353–364). Springer Science & Business Media.
- Lewandowski, M. (2016). Designing the business models for circular economy-towards the conceptual framework. *Sustainability*, 8(1), pp.1–28.
- Likožar, B., Pohar, A., & Levec, J. (2016). Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, 142, pp.326–336.
- Linder, M., Matouba, E., Fanni, J., & Parmentier, M. (2002). Enrichment of salmon oil with n-3 PUFA by lipolysis, filtration and enzymatic re-esterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(8), pp.455–462.
- Liu, S., Zhang, C., Hong, P., & Ji, H. (2006). Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) of tuna oil by urea complexation: Optimization of process parameters. *Journal of Food Engineering*, 73(3), pp.203–209.
- Lourinho, G., & Brito, P. (2015). Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(2), pp.287–316.
- Lutze, P., Román-Martínez, A., Woodley, J. M., & Gani, R. (2012). A systematic synthesis and design methodology to achieve process intensification in (bio) chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, 36(1), pp.189–207.
- Lydersen, A. L. (1955). Estimation of critical properties of organic compounds. *College Engineering University Wisconsin, Engineering Experimental Station, Report 3, Madison, WI, April*.
- Maes, J., De Meulenaer, B., Van Heerswynghe, P., De Greyt, W., Eppe, G., De Pauw, E., & Huyghebaert, A. (2005). Removal of dioxins and PCB from fish oil by activated carbon and its influence on the nutritional quality of the oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(8),

- pp.593–597.
- Mag, T. (2007). *Process of converting rendered triglyceride oil from marine sources into bland, stable oil*. (US Patent No. 7,179,491).
- Magallanes, L. M., Tarditto, L. V., Grosso, N. R., Pramparo, M. C., & Gayol, M. F. (2019). Highly concentrated omega-3 fatty acid ethyl esters by urea complexation and molecular distillation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(2), pp.877–884.
- Magnussen, T., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1981). Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(2), pp.331–339.
- Maina, S., Kachrimanidou, V., & Koutinas, A. (2017). A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 8, pp.18–23.
- Manjula, S., & Subramanian, R. (2006). Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(7), pp.569–592.
- Mansouri, S. S., Udugama, I. A., Cignitti, S., Mitic, A., Floresalsina, X., & Gernaey, K. V. (2017). Resource recovery from bio-based production processes: a future necessity? *Current Opinion in Chemical Engineering*, 18, pp.1–9.
- Marangoni, A. G., & Rousseau, D. (1995). Engineering triacylglycerols: The role of interesterification. *Trends in Food Science and Technology*, 6(10), pp.329–335.
- Marchese, J., Ochoa, N. A., Pagliero, C., & Almandoz, C. (2000). Pilot-scale ultrafiltration of an emulsified oil wastewater. *Environmental Science and Technology*, 34(14), pp.2990–2996.
- Mariem, K., & Fatima, B. (2017). Reduction of Free Fatty Acid Content of Crude Sardine Oil by Enzymatic Esterification at Laboratory Scale. *International Journal of Biological Chemistry*, 11(2), pp.23–29.
- Marques, M. R. C., Cole, E., Kruep, D., Gray, V., Murachanian, D., Brown, W. E., & Giancaspro, G. I. (2009). Liquid-filled Gelatin Capsules. *Pharmacoepial Forum*, 35(4), pp.1029–1041.
- Marrero, J., & Pardillo, E. (1999). Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChE Journal*, 45(3), pp.615–621.
- Martín, M., & Grossmann, I. E. (2014). Simultaneous optimization and heat integration for the coproduction of diesel substitutes: Biodiesel (FAME and FAEE) and glycerol ethers from algae oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(28), pp.11371–11383.
- Maschietti, M., & Pedacchia, A. (2014). Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *Journal of Supercritical Fluids*, 86, pp.76–84.
- Matricarde-Falleiro, R. M., Akisawa-Silva, L. Y., Meirelles, A. J. A., & Krähenbühl, M. A. (2012). Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. *Thermochimica Acta*, 547, pp.6–12.
- Maza, A., Ormsbee, R. A., & Strecker, L. R. (1992). Effects of deodorization and steam-refining parameters on finished oil

- quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(10), pp.1003–1008.
- Mena, F., & Tréton, J. (2013). Trans-fatty acids, dangerous bonds for health? A background review paper of their use, consumption, health implications and regulation in France. *European Journal of Nutrition*, 52(4), pp.1289–1302.
- Mendow, G., & Querini, C. A. (2013). High performance purification process of methyl and ethyl esters produced by transesterification. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp.93–101.
- Mensink, R. P., Zock, P. L., Kester, A. D. M., & Katan, M. B. (2003). Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: A meta-analysis of 60 controlled trials. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77(5), pp.1146–1155.
- Micha, R., Khatibzadeh, S., Shi, P., Fahimi, S., Lim, S., Andrews, K. G., Engell, R. E., Powles, J., Ezzati, M., & Mozaffarian, D. (2014). Global, regional, and national consumption levels of dietary fats and oils in 1990 and 2010: A systematic analysis including 266 country-specific nutrition surveys. *The BMJ*, 348(g2272), pp.1-20.
- Monte, M. L., Monte, M. L., Pohndorf, R. S., Crexi, V. T., & Pinto, L. A. A. (2015). Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(6), pp.829–836.
- Moorthy, A. S., Liu, R., Mazzanti, G., & Wesdorp, L. H. (2016). Estimating Thermodynamic Properties of Pure Triglyceride Systems Using the Triglyceride Property Calculator. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(2), pp.187–199.
- Morais, S., Mata, T. M., Martins, A. A., Pinto, G. A., & Costa, C. A. V. (2010). Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 18(13), pp.1251–1259.
- Moreno-Pérez, S., Guisan, J. M., & Fernandez-Lorente, G. (2014). Selective ethanolysis of fish oil catalyzed by immobilized lipases. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), pp.63–69.
- Mota, B., Gomes, M. I., Carvalho, A., & Barbosa-Povoa, A. P. (2015). Towards supply chain sustainability: Economic, environmental and social design and planning. *Journal of Cleaner Production*, 105, pp.14–27.
- Mousavi-Avval, S. H., Rafiee, S., Sharifi, M., Hosseinpour, S., Notarnicola, B., Tassielli, G., & Renzulli, P. A. (2016). Application of multi-objective genetic algorithms for optimization of energy, economics and environmental life cycle assessment in oilseed production. *Journal of Cleaner Production*, 140(2017), pp.804–815.
- Mu, H., Xu, X., & Høy, C. E. (1998). Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(9), pp.1187–1193.
- Munir, M. T., Soheil, S., Udugama, I. A., Baroutian, S., Germaey, K.

- V, & Young, B. R. (2018). Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 96, pp.64–75.
- Murray, R. K., Granner, D. K., Mayes, P. A., & Rodwell, V. W. (2009). *Harper's Illustrated Biochemistry*. (28th Ed.). McGraw Hill Medical.
- Nascimento, V. L. V., Bermúdez, V. M. S., Oliveira, A. L. L., Kleinberg, M. N., Ribeiro, R. T. M., Abreu, R. F. A., & Carioca, J. O. B. (2015). Characterization of a hydrolyzed oil obtained from fish waste for nutraceutical application. *Food Science and Technology*, 35(2), pp.321–325.
- Neubronner, J., Schuchardt, J. P., Kressel, G., Merkel, M., Von Schacky, C., & Hahn, A. (2011). Enhanced increase of omega-3 index in response to long-term n-3 fatty acid supplementation from triacylglycerides versus ethyl esters. *European Journal of Clinical Nutrition*, 65(2), pp.247–254.
- Nieto, S., Galleguillos, A., Sanhueza, J., & Valenzuela, A. (1993). Desodorización de aceite de pescado mediante destilación a alto vacío: preservación de las características químicas del aceite. *Grasas y Aceites*, 44(1), pp.35–38.
- Nonhebel, S. (2004). On resource use in food production systems: The value of livestock as “rest-stream upgrading system.” *Ecological Economics*, 48(2), pp.221–230.
- Noureddini, H., Teoh, B. C., & Clements, L. D. (1992). Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(12), pp.1184–1188.
- O'Brien, R. D. (2008). *Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications*. (3rd ed.). CRC Press.
- Ochoa, N., Pagliero, C., Marchese, J., & Mattea, M. (2001). Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes. *Separation and Purification Technology*, 22–23(August), pp.417–422.
- Oliveira, A. C. M., & Miller, M. R. (2014). Purification of Alaskan walleye pollock (*Gadus chalcogrammus*) and New Zealand hoki (*Macruronus novaezelandiae*) liver oil using short path distillation. *Nutrients*, 6(5), pp.2059–2076.
- Olli, J. J., Breivik, H., & Thorstad, O. (2013). Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-path distillation with a working fluid. *Chemosphere*, 92(3), pp.273–278.
- Omegavia. (2010). *How to Buy the Best Fish Oil Supplements – Part 3: Freshness*. Disponible en <https://omegavia.com/best-fish-oil-supplement-3/>
- Ortiz, C., Ferreira, M. L., Barbosa, O., Dos Santos, J. C. S., Rodrigues, R. C., Berenguer-Murcia, Á., Briand, L. E., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). Novozym 435: The “perfect” lipase immobilized biocatalyst? *Catalysis Science and Technology*, 9(10), pp.2380–2420.
- Oterhals, Å., Kvamme, B., & Berntssen, M. H. G. (2010). Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships. *Chemosphere*, 80(2), pp.83–92.
- Oterhals, Å., & Vogt, G. (2013). Impact of extraction, refining and concentration stages on the stability of fish oil. In *Food Enrichment with Omega-3 Fatty Acids* (pp. 111–129). Woodhead Publishing.

- Othman, M. R., Repke, J. U., Wozny, G., & Huang, Y. L. (2010). A modular approach to sustainability assessment and decision support in chemical process design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(17), pp.7870–7881.
- Padrón Páez, J. I., Carvalho, A., Prado-Rubio, O. A., & Román-Martínez, A. (2017). Assessment of sustainable wastewater treatment networks design applying LCA. *Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27*, 40, pp.2707–2712.
- Patterson, H. B. W. (2009). Adsorption. In *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice* (2nd ed., pp. 53–67). AOCS Press.
- Perederic, O. A., Cunico, L. P., Kalakul, S., Sarup, B., Woodley, J. M., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. (2018). Systematic identification method for data analysis and phase equilibria modelling for lipids systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 121, pp.153–169.
- Perederic, O. A., Mansouri, S. S., Appel, S., Sarup, B., Woodley, J. M., & Kontogeorgis, G. M. (2020). Process Analysis of Shea Butter Solvent Fractionation Using a Generic Systematic Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, pp.9152–9164.
- Pereira, E., Meirelles, A. J. A., & Maximo, G. J. (2020). Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. *Fluid Phase Equilibria*, 508(112440), pp.1–20.
- Pettinello, G., Bertucco, A., Pallado, P., & Stassi, A. (2000). Production of EPA enriched mixtures by supercritical fluid chromatography: From the laboratory scale to the pilot plant. *Journal of Supercritical Fluids*, 19(1), pp.51–60.
- Piacentini, R. D., & Della Ceca, L. S. (2017). The use of environmental sustainability criteria in industrial processes. *Drying Technology*, 35(1), pp.1–3.
- Pieragostini, C., Mussati, M. C., & Aguirre, P. (2012). On process optimization considering LCA methodology. *Journal of Environmental Management*, 96(1), pp.43–54.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Connell, J. P. (2001). The Properties of Gases and Liquids. In *New York: McGraw-Hill* (5th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Ponce-ortega, J. M., Al-thubaiti, M. M., & El-halwagi, M. M. (2012). Process intensification: New understanding and systematic approach. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 53, pp.63–75.
- Popovic, T., Barbosa-Póvoa, A., Kraslawski, A., & Carvalho, A. (2018). Quantitative indicators for social sustainability assessment of supply chains. *Journal of Cleaner Production*, 180, pp.748–768.
- Popovic, T., Kraslawski, A., Barbosa-Póvoa, A., & Carvalho, A. (2017). Quantitative indicators for social sustainability assessment of society and product responsibility aspects in supply chains. *Journal of International Studies*, 10(4), pp.9–36.
- Proctor, A., & Toro-Vázquez, J. F. (1996). The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 73(12), pp.1627–1633.
- Raj, A. (2015). Soft Gelatin Capsules (Softgels). *PharmaTutor*, 3(10), pp.16–18.
- Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). *Multi-Objective*

- Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications* (1st ed.). Wiley: New York.
- Ribeiro, M. H. L., Lourenço, P. A. S., Monteiro, J. P., & Ferreira-Dias, S. (2001). Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetable oil in hexane to activated earths and carbons. *European Food Research and Technology*, 213(2), pp.132–138.
- Riha, V., & Brunner, G. (2000). Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 17(1), pp.55–64.
- Rohm, H., Schäper, C., & Zahn, S. (2018). Interesterified fats in chocolate and bakery products: A concise review. *LWT - Food Science and Technology*, 87, pp.379–384.
- Román-Martínez, A. (2011). *A model-based framework for design of intensified enzyme-based processes* (tesis doctoral). Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark.
- Rossi, P., Grosso, N. R., Pramparo, M. del C., & Nepote, V. (2012). Fractionation and concentration of Omega-3 by molecular distillation. In T. G. Bradley & F. P. Vargas (Eds.), *Eicosapentaenoic Acid: Sources, Health Effects and Role in Disease Prevention* (1st Ed., pp. 177–203). Nova Biomedical.
- Roy, N., Eljack, F., Jiménez-Gutiérrez, A., Zhang, B., Thiruvenkataswamy, P., El-Halwagi, M., & Mannan, M. S. (2016). A review of safety indices for process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 14, pp.42–48.
- Rubio-Rodríguez, N., Beltrán, S., Jaime, I., Diego, S. M. De, Sanz, M. T., & Carballido, J. R. (2010). Production of Omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(1), pp.1–12.
- SaintyCo. (2019). *Capsule Size: The Definitive Guide*. Disponible en: <https://www.saintytec.com/capsule-size-the-definitive-guide/>
- Sánchez, B. S., Benitez, B., Querini, C. A., & Mendow, G. (2015). Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 131, pp.29–35.
- Sathivel, S., & Prinyawiwatkul, W. (2004). Adsorption of FFA in crude catfish oil onto chitosan, activated carbon, and activated earth: A kinetics study. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(5), pp.493–496.
- Schmidt, J. H. (2010). Comparative life cycle assessment of rapeseed oil and palm oil. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(2), pp.183–197.
- Schmidt, J. H. (2015). Life cycle assessment of five vegetable oils. *Journal of Cleaner Production*, 87(C), pp.130–138.
- Schuchardt, J. P., & Hahn, A. (2013). Bioavailability of long-chain omega-3 fatty acids. *Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 89(1), pp.1–8.
- Seider, W. D., Lewin, D. R., Seader, J. D., Widagdo, S., Gani, R., & Ming Ng, K. (2018). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (4th Ed.). John Wiley & Sons.
- Sreewatthanawut, I., Baptista, I. I. R., Boam, A. T., Hodgson, A., & Livingston, A. G. (2011). Nanofiltration process for the nutritional enrichment and refining of rice bran oil. *Journal*

- of *Food Engineering*, 102(1), pp.16–24.
- Shabbir, Z., Tay, D. H. S., & Ng, D. K. S. (2012). A hybrid optimisation model for the synthesis of sustainable gasification-based integrated biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), pp.1568–1581.
- Shahidi, F. (2005). *Bailey's Industrial Oil & Fat Products* (6th ed.). John Wiley & Sons.
- Shahidi, F., & Wanasundara, U. N. (1998). Omega-3 fatty acid concentrates: Nutritional aspects and production technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 9(6), pp.230–240.
- Sharma, Y. C., Singh, B., Madhu, D., Liu, Y., & Yaakob, Z. (2014). Fast synthesis of high quality biodiesel from “waste fish oil” by single step transesterification. *Biofuel Research Journal*, 1(3), pp.78–80.
- Sharma, Y. C., Yadav, M., & Upadhyay, S. N. (2019). Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13(1), pp.174–191.
- Shimada, Y., Ogawa, J., Watanabe, Y., Nagao, T., Kawashima, A., Kobayashi, T., & Shimizu, S. (2003). Regiospecific Analysis by Ethanolysis of Oil with Immobilized Candida antarctica Lipase. *Lipids*, 38(12), pp.1281–1286.
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., Baba, T., Ooguri, T., Moriyama, S., Terai, T., & Tominaga, Y. (2001). Ethyl esterification of docosahexaenoic acid in an organic solvent-free system with immobilized Candida antarctica lipase. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(1), pp.19–23.
- Silk, D., Mazzali, B., Gargalo, C. L., Pinelo, M., A Udugama, I., & Mansouri, S. S. (2020). A decision-support framework for techno-economic-sustainability assessment of resource recovery alternatives. *Journal of Cleaner Production*, 266(121854), pp.1-18.
- Simat, V., Vlahovic, J., Soldo, B., Skroza, D., Ljubenkovic, I., & Generalic, I. (2019). Production and Refinement of Omega-3 Rich Oils. *Foods*, 8(4), 125., pp. 1-14.
- Soccol, M. C. H., & Oetterer, M. (2003). Seafood as functional food. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 46(3), pp.443–454.
- Solaesa, Á. G., Sanz, M. T., Falkeborg, M., Beltrán, S., & Guo, Z. (2016). Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation. *Food Chemistry*, 190, pp.960–967.
- Song, G., Zhang, M., Peng, X., Yu, X., Dai, Z., & Shen, Q. (2018). Effect of deodorization method on the chemical and nutritional properties of fish oil during refining. *Lwt - Food, Science and Technology*, 96(149), pp.560–567.
- Sotoft, L. F., Rong, B., Christensen, K. V., & Norddahl, B. (2010). Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresource Technology*, 101(14), pp.5266–5274.
- Sousa, J., Souza, A., Torres, A., & Freire, D. (2014). Production of MLM-Type structured lipids from fish oil catalyzed by Thermomyces lanuginosus lipase. *BMC Proceedings*, 8(S4), pp.44.

- Stankiewicz, A., & Drinkenburg, A. A. H. (2004). Process Intensification: History, Philosophy, Principles. In A. Stankiewicz & J. A. Moulijn (Eds.), *Re-engineering the chemical processing plant*. (pp. 1–32).
- Stavarache, C., Vinatoru, M., & Maeda, Y. (2007). Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3), pp.380–386.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2005). Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(5), pp.367–372.
- Stout, L. E., Chamberlain, D. F., & McKelvey, J. M. (1949). Factors influencing vegetable oil bleaching by adsorption. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 26(3), pp.120–126.
- Suseno, S. H., Nurnafisah, I., Jacob, A. M., & Izaki, A. F. (2015). Optimization of Bleaching Condition for Sardine Oil from Fish Meal By-Product. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 7(4), pp.334–340.
- Suseno, S. H., Sri Hayati, S., & Izaki, A. F. (2014). Fatty Acid Composition of Some Potential Fish Oil from Production Centers in Indonesia. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(3), pp.975–980.
- Svatoňová, T., Herák, D., & Kabutey, A. (2015). Financial Profitability and Sensitivity Analysis of Palm Oil Plantation in Indonesia. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 63(4), pp.1365–1373.
- Svenson, E., & Willits, J. (2014). Nano Neutralization. In *Green Vegetable Oil Processing* (pp. 147–157). AOCS Press.
- Tena, N., Lobo-Prieto, A., Aparicio, R., & García, D. L. (2018). Storage and Preservation of Fats and Oils. In *Encyclopedia of Food Security and Sustainability* (Vol. 2, pp. 605–618). Elsevier Inc.
- Thomas, A., & Trentesaux, D. (2014). Are intelligent manufacturing systems sustainable? *Studies in Computational Intelligence*, 544, pp.3–14.
- Tolstorebrov, I., Eikevik, T. M., & Bantle, M. (2014). A DSC determination of phase transitions and liquid fraction in fish oils and mixtures of triacylglycerides. *Food Research International*, 58, pp.132–140.
- Tomei, J., & Helliwell, R. (2016). Food versus fuel? Going beyond biofuels. *Land Use Policy*, 56, pp.320–326.
- Tran, N. N., Tišma, M., Budžaki, S., McMurchie, E. J., Gonzalez, O. M. M., Hessel, V., & Ngothai, Y. (2018). Scale-up and economic analysis of biodiesel production from recycled grease trap waste. *Applied Energy*, 229, pp.142–150.
- Tugnoli, A., Santarelli, F., & Cozzani, V. (2008). An approach to quantitative sustainability assessment in the early stages of process design. *Environmental Science and Technology*, 42(12), pp.4555–4562.
- Udugama, I. A., Petersen, L. A. H., Falco, F. C., Junicke, H., Mitic, A., Alsina, X. F., Mansouri, S. S., & Gernaey, K. V. (2020). Resource recovery from waste streams in a water-energy-food nexus perspective: Toward more sustainable food processing. *Food and Bioproducts Processing*, 119, pp.133–147.

- Ulrich, G. D. (1984). A guide to chemical engineering process design and economics (1st Ed.). *John Wiley & Sons*.
- USDA. (2019). *United States Department of Agriculture*. Disponible en: www.fas.usda.gov (Consultado: 04/02/2020).
- Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P. D., & Regupathi, I. (2015). Refining of edible oils: A critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(1), pp.13–23.
- Valenzuela B, R., Bascañan G, K., Valenzuela B, A., & Chamorro M, R. (2009). Ácidos grasos omega-3, enfermedades psiquiátricas y neurodegenerativas: Un nuevo enfoque preventivo y terapéutico. *Revista Chilena de Nutricion*, 36(4), pp.1120–1128.
- Van de Sande, R. L. K. M., & Segers, J. (1989). *Method of refining glyceride oils*. (European Patent 0 348 004 assigned to Unilever®).
- Vázquez, L., & Akoh, C. C. (2012). Enrichment of stearidonic acid in modified soybean oil by low temperature crystallisation. *Food Chemistry*, 130(1), pp.147–155.
- Venkata Mohan, S., Nikhil, G. N., Chiranjeevi, P., Reddy, C. N., Rohit, M. V., & Kumar, A. N. (2016). Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. *Bioresource Technology*, 215, pp.2–12.
- Vezzoli, C. (2018). *Design for environmental sustainability. Life Cycle Design of Products* (2nd Ed.). Springer.
- Vijayan, G. (2013). *Enzymatic transesterification of fish oil for the production of biodiesel*. (tesis de maestría) Dalhousie University. Halifax, Nova Scotia.
- Wanasundara, U. N., & Fereidoon, S. (1998). Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chemistry*, 63(3), pp.335–342.
- Wanasundara, U. N., & Shahidi, F. (1998). Lipase-assisted concentration of n-3 polyunsaturated fatty acids in acylglycerols from marine oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(8), pp.945–951.
- Wanasundara, U. N., & Shahidi, F. (1999). Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: Optimization of reaction conditions. *Food Chemistry*, 65(1), pp.41–49.
- Wang, W., Li, T., Ning, Z., Wang, Y., Yang, B., Ma, Y., & Yang, X. (2012). A process for the synthesis of PUFA-enriched triglycerides from high-acid crude fish oil. *Journal of Food Engineering*, 109(3), pp.366–371.
- Watters, C. A., Edmonds, C. M., Rosner, L. S., Sloss, K. P., & Leung, P. (2012). A Cost Analysis of EPA and DHA in Fish, Supplements, and Foods. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 2(8), pp.1-5.
- Wittig, R., Lohmann, J., & Gmehling, J. (2003). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(1), pp.183–188.
- Woollard, D. C., & Indyk, H. E. (2004). Tocopherols. Properties and Determination. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 5789–5796). Elsevier Science Ltd.
- Xu, X. (2003). Engineering of enzymatic reactions and reactors for lipid modification and synthesis. *European Journal of Lipid*

Science and Technology, 105(6), pp.289–304.

Xu, X., Porsgaard, T., Zhang, H., Adler-Nissen, J., & Høy, C. E.

(2002). Production of structured lipids in a packed-bed reactor with *Thermomyces lanuginosa* lipase. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(6), pp.561–565.

Yan, X., Zhao, X., Ma, G., Dai, L., Du, W., & Liu, D. (2018).

Enzymatic ethanolsis of fish oil for selective concentration of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) with flexible production of corresponding glycerides and ethyl esters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(8), pp.2399–2405.

Yang, S., Zhang, Y., Yue, W., Wang, W., Wang, Y. Y., Yuan, T.

Q., & Sun, R. C. (2016). Valorization of lignin and cellulose in acid-steam-exploded corn stover by a moderate alkaline ethanol post-treatment based on an integrated biorefinery concept. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), pp.1–14.

Yang, T., Fruekilde, M. B., & Xu, X. (2003). Applications of

immobilized *Thermomyces Lanuginosa* lipase in interesterification. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(9), pp.881–887.