

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



“Alternativas tecnológicas para la microencapsulación de aceite de chía mediante impregnación asistida con dióxido de carbono supercrítico”

**Proyecto Integrador conforme a los requisitos para obtener el título de
Ingeniero Químico**

Por

Pereyra Carpineti, Julieta

Córdoba

2019

El presente proyecto integrador “Alternativas tecnológicas para la microencapsulación de aceite de chía mediante impregnación asistida con dióxido de carbono supercrítico” desarrollado por Pereyra Carpineti Julieta, ha sido dirigido por:

.....

Nicolás Gañán

Prof. Asistente UNC – Investigador Asistente CONICET

.....

Agustín González

Prof. Asistente UNC – Investigador Asistente CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias, Exactas, Físicas y Naturales

Escuela de Ingeniería Química

El presente proyecto integrador de la carrera Ingeniería Química ha sido aprobado el

/ / , mereciendo la calificación de (.....)

Firmas Tribunal Evaluador

DEDICATORIA

A mis padres y hermano por ser lo más importante que me dio la vida y el apoyo incondicional que me permitió llegar hasta donde ahora me encuentro.

A mi familia y amigos por ser el soporte en mi vida, acompañarme y darme fuerza en los momentos más difíciles.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todos los que hicieron posible este trabajo.

A mis directores, Agustín González y Nicolás Gañán, que confiaron en mí, me guiaron, me acompañaron y brindaron todos sus conocimientos y experiencia. Gracias también por su compromiso y apoyo incondicional.

A mis amigos y amigas que me regaló esta hermosa carrera, en especial a Eni, Sara y Flor con quienes compartimos día tras día a lo largo de estos años y fueron un apoyo fundamental que hicieron que mis momentos fueran inolvidables.

A mis amigas de la vida, Belu, Flor y Agus, que me acompañaron todos estos años e hicieron que esta carrera sea más amena.

A mi familia que me ayudaron a encontrar la salida en los laberintos que se presentaron en el camino y todo su cariño.

A la FCEFyN, por la formación.

A los investigadores del ICTA y a la facultad de Ciencias Químicas, por brindarme un espacio en sus instalaciones.

Al instituto ISIDSA, que colaboró con los ensayos físicos.

Al CONICET, que gracias a su financiamiento hicieron posible la realización del presente trabajo.

Finalmente, me detendré a quienes tengo que agradecerles todo, mis padres, Sonia y Sergio y a mi hermano Santiago, por todo su apoyo y comprensión, por transmitirme todos sus valores que me han formado como persona y por el amor que día a día me han brindado. Son lo más preciado de mi vida.

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS	11
ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE TABLAS	15
RESUMEN	16
ABSTRACT	18
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	20
OBJETIVOS	24
OBJETIVO GENERAL	24
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	25
1.1. Alimentos funcionales	26
1.1.1. La chía	26
1.1.2. Importancia de la chía en la salud	27
1.1.3. Oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados ω -3	29
1.2. Generalidades de la microencapsulación	30
1.2.1. Materiales involucrados en la microencapsulación	31
1.2.2. Tipos de microcápsulas	32
1.2.3. Técnicas de microencapsulación	33
1.2.3.1. Secado por aspersión o atomización (“spray drying”)	34
1.2.3.2. Secado por liofilización	36
1.2.3.3. Impregnación asistida con solventes supercríticos	36
1.3. Fluidos supercríticos	37
1.3.1. Aspectos generales	37
1.3.2. Propiedades de los fluidos supercríticos	38
1.3.3. Dióxido de carbono supercrítico	40
CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE MERCADO	41
2.1. Introducción	42
2.2. Cultivo de la chía en Argentina	42
2.3. Mercado interno	43
2.4. Mercado externo	44
2.5. Oferta y demanda	45
2.6. Proyecciones de producción de chía en Argentina	47
2.7. Conclusión	50
CAPÍTULO 3: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA IMPREGNACIÓN SUPERCRÍTICA DE ACEITE DE CHÍA	53

	9
3.1. Introducción	54
3.2. Materiales, métodos y equipo de impregnación	55
3.2.1. Micropartículas de proteína de soja	55
3.2.2. Aceite de chía	55
3.2.3. Etanol	56
3.2.4. Equipo de impregnación y sus componentes	56
3.2.5. Desarrollo del ensayo de impregnación	58
3.2.5.1. Preparación y carga de las muestras	58
3.2.5.2. Presurización	59
3.2.5.3. Impregnación	60
3.2.5.4. Despresurización	60
3.2.6. Diseño experimental	61
3.2.7. Estudios de la distribución de aceite	62
3.2.8. Caracterización de las microcápsulas impregnadas	63
3.2.8.1. Contenido de humedad	63
3.2.8.2. Morfología y tamaño de las microcápsulas	64
3.2.9. Estudio de la estabilidad oxidativa del aceite microencapsulado	64
3.2.9.1. Determinación del valor de hidroperóxidos (HPV)	64
3.2.9.2. Composición de ácidos grasos	65
3.2.9.3. Test de Rancimat	66
3.2.10. Digestión in-vitro salival, gástrica e intestinal	66
3.3. Resultados y discusiones	67
CAPÍTULO 4: ELEMENTOS PARA EL DISEÑO DE UN PROCESO A ESCALA INDUSTRIAL	85
4.1. Introducción	86
4.2. Modelado y análisis del equilibrio termodinámico de fases	86
4.2.1. Ecuación de Estado a Contribución Grupal (GC-EOS)	86
4.2.1.1. Subrutina de cálculo	89
4.2.2. Equilibrio de fases del sistema [aceite de chía + CO ₂ + etanol]	90
4.2.3. Discusión	96
4.2.4. Conclusiones	98
4.3. Propuesta preliminar del proceso industrial	99
4.3.2. Cálculo de consumo energético del ciclo de CO ₂	101
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	113
BIBLIOGRAFÍA	115
ANEXOS	119
I - Ejemplo de planilla de cálculo de la subrutina GCTHREE	120

	10
II. - Ecuaciones del modelo GC-EOS	122
III. - Tablas de parámetros utilizados en el modelo GC-EOS	123
IV. - Composición de las fases en equilibrio para el sistema aceite de chía (TG) + CO₂ + etanol (calculadas con la GC-EOS, en fracción másica)	124

ABREVIATURAS

CO₂ Dióxido de Carbono

CO₂SC: Dióxido de Carbono Supercrítico

FSC: Fluido Supercrítico

MC: Microcápsulas

ME: Microesferas

MP: Micropartículas

AC: aceite de chía

Pc: Presión Crítica

Tc: Temperatura Crítica

°C: grados centígrados

AG: ácidos grasos

AGPI: ácidos grasos poliinsaturados

AGPICL: ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga

ALA: ácido α -linolénico

APS/ SPI: aislado de proteínas de soja

AS: aceite superficial o libre

AT: aceite total

bar/min: bares por minuto

bar: bares de presión

cm: centímetros

%EE: Eficiencia de encapsulación

%ER: Eficiencia de retención

g: gramo

h: horas

AOCS: American Oil Chemists' Society

EOS: ecuación de estado

GC-EOS: ecuación de estado a contribución grupal

GCTHREE: subrutina de cálculo de flash multifásico a temperatura y presión constante

G: energía libre de Gibbs.

GE: energía de Gibbs de exceso

ICTA: Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

IP: Índice de peróxidos

LA: ácido linoleico

m: metros

meq: miliequivalentes

min: minutos

mL: mililitro

s: segundos

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración de cultivos de chía y su respectiva semilla.	27
Figura 2. Representación de la estructura del ácido graso ω -3.	27
Figura 3. Formas geométricas e irregulares de microcápsulas. (A) Morfología de microcápsulas, (B) Morfología de micropartículas.....	33
Figura 4. Diagrama de un secador por aspersion (BUCHI 290) Fuente: Buchi Labortechnik, Training papers spray-drying Consultado 2017.	35
Figura 5. Diagrama <i>presión-temperatura</i> de los estados de la materia, para sustancias puras.	37
Figura 6. Variación de diferentes propiedades del CO ₂ con la presión (a 313,2 K). η = viscosidad; ρ = densidad; D ₁₁ = difusividad.....	39
Figura 7. Destinos de las exportaciones de chía de la Argentina (en miles de US\$). Estimaciones en base a: INDEC, USITC, TARIC (CE) y NOSIS, 2014.....	45
Figura 8. Venta de productos con advertencias sobre salud y nutrición (HNR) contra ventas de nuevos alimentos, introducidos al mercado en 2009 y 2010 Fuente: USDA, United States Department of Agriculture, 2014.	47
Figura 9. Proyección de producción chía 2015-2025. Escenarios.....	50
Figura 10. Prensa de tornillo	57
Figura 11. Esquema - sistema de impregnación y componentes.	56
Figura 12. Celda de malla metálica.	58
Figura 13. Tapa de la celda.....	58
Figura 14. Celda de impregnación a alta presión (IDTQ-FCEFYN-UNC)	59
Figura 15. Generador de presión.	59
Figura 16. Micrografías superficiales de SPI nativa, SPI seca, SPI secada y aireada.	68
Figura 17. Distribución de tamaño de partículas del aislado de proteínas de soja (SPI) y las micropartículas obtenidas por secado (MP).	71
Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para %ER.....	72
Figura 19. Efectos principales para %ER.....	72
Figura 20. Efecto del tiempo en la eficiencia de impregnación.....	76
Figura 21. Micrografías superficiales de SPI seca y SPI secada e impregnada.....	77
Figura 22. Índice de peróxidos vs tiempo para MC y AC.	79
Figura 23. Perfil de ácidos grasos obtenidos por cromatografía gaseosa. (Martínez y otros, 2015)	81

Figura 24. Diagrama ternario [aceite + CO ₂ + etanol] a 60°C - 160 bar. Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa. (■)	
Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.	92
Figura 25. Diagrama ternario [aceite + CO ₂ + etanol] a 40°C - 160 bar. Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa. (■)	
Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.	93
Figura 26. Diagrama ternario [aceite + CO ₂ + etanol] a 40°C - 100 bar. Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa. (■) Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.....	94
Figura 27. Diagrama ternario [aceite + CO ₂ + etanol] a 60°C - 100 bar. Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa. (■)	
Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.	95
Figura 28. Diagrama de fase de la mezcla pseudoternaria de aceite de girasol (trioleína) + etanol + CO ₂ a 40°C y 130 bar. ■, Línea experimental L + L; ▲, experimental L + SC; ★ fase experimental homogénea; - - -, modelo GC-EoS.	97
Figura 29. Diagrama de fase de la mezcla pseudoternaria de aceite de girasol (trioleína) + etanol + CO ₂ a 60°C y 200 bar. ■, línea experimental L + L; ▲, experimental L + SC; ★ fase experimental homogénea; - - -, modelo GC-EoS.	97
Figura 30. Esquema del proceso industrial de microencapsulación.	100
Figura 31. Etapas del proceso de impregnación. Reciclo del solvente a través de: (—) compresor, (- - -) bomba.	106
Figura 32. Diagrama Temperatura-Entropía del CO ₂ puro para la compresión del solvente usando un <i>compresor</i>	103
Figura 33. Diagrama Temperatura-Entropía del CO ₂ puro para la compresión del solvente usando una <i>bomba</i>	103

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Información nutricional de la semilla de chía (USDA Food Composition Databases)	28
Tabla II: Propiedades críticas de algunas sustancias.	40
Tabla III. Niveles y variables de operación.	61
Tabla IV. Condiciones experimentales.	62
Tabla V. Resultados de los ensayos de impregnación.	70
Tabla VI. Análisis de varianza (ANOVA) para la eficiencia de retención (%ER):	71
Tabla VII. Efectos estimados para %ER.	73
Tabla VIII. Análisis de varianza para %EE.	73
Tabla IX. Resultados de eficiencias variando el tiempo de impregnación.	74
Tabla X. Resultados promedio de eficiencias variando el tiempo.	75
Tabla XI. Contenido de humedad en MC impregnadas.	76
Tabla XII. HPV de MC y AC a 0, 15, 30 y 60 días impregnado en cond. óptimas.	78
Tabla XIII. HPV de MC y AC para diferentes variables	79
Tabla XIV. Calidad y composición del aceite de chía. (Martínez y otros, 2015).	80
Tabla XV. Composición relativa de ácidos grasos a los 0 días de almacenamiento.	81
Tabla XVI. Composición relativa de ácidos grasos a los 15 días de almacenamiento.	82
Tabla XVII. Composición relativa de ácidos grasos a los 30 días de almacenamiento.	82
Tabla XVIII. Composición relativa de ácidos grasos a los 60 días de almacenamiento.	83
Tabla XIX. Digestión in-vitro salival, gástrica e intestinal.	84
Tabla XX. Fracciones másicas para cada punto experimental (con etanol). TG: aceite de chía modelado como trilinolenina.	91
Tabla XXI. Fracciones másicas para cada punto experimental (sin etanol). TG: aceite de chía modelado como trilinolenina.	91
Tabla XXII. Comparación de gastos energéticos por kg de CO ₂ comprimido y recirculado.	111

RESUMEN

Alternativas tecnológicas para la microencapsulación de aceite de chía mediante impregnación asistida con dióxido de carbono supercrítico.

Palabras clave: Impregnación supercrítica; Microcápsulas; Calidad química, Aceite de chía.

En este proyecto integrador se estudiaron las alternativas tecnológicas de la metodología de impregnación mediante el uso de dióxido de carbono supercrítico, con el objetivo de lograr la microencapsulación de aceite de chía en micropartículas de proteínas de soja.

Se utilizó una celda de alta presión con fluido supercrítico (CO₂) para realizar experimentos de impregnación en distintas condiciones de presión y temperatura (100–160 bar, 40–60°C, con o sin agregado de etanol como cosolvente). En estas condiciones, se analizó el porcentaje de eficiencia de retención (%ER) como así también la eficiencia de encapsulación (%EE) del aceite de chía en las microcápsulas. Con los resultados experimentales obtenidos se determinaron las condiciones óptimas de operación y se estudió y caracterizó las microcápsulas impregnadas. Los resultados experimentales esperados fueron alcanzados con éxito, logrando la obtención de microcápsulas con %ER cercanas al 40% y %EE superiores al 90%. Las microcápsulas obtenidas mostraron forma esférica y tamaños entre 1 y 10 micras sin la presencia de poros o fisuras. El proceso de microencapsulación no generó efectos adversos sobre la calidad química de los aceites, mostrando excelente estabilidad a diferentes tiempos de almacenamiento respecto de aceites sin encapsular, evidenciándose un marcado efecto protector proporcionado por las microcápsulas.

Se utilizó el modelo a contribución grupal GC-EOS, para explorar el comportamiento del sistema [CO₂ + aceite + etanol] e interpretar los resultados experimentales. En el análisis, se utilizaron herramientas y consideraciones de la Ingeniería del Equilibrio de Fases. Luego de haber encontrado las condiciones recomendables de operación, se propuso un esquema de proceso de impregnación a escala industrial. También se diseñó y analizó el ciclo del solvente (incluyendo bomba/compresor e intercambiadores de calor) y se estimó el consumo energético requerido en cada caso. Este estudio muestra resultados muy positivos respecto a la utilización y escalado de la técnica de impregnación con fluidos supercríticos para la microencapsulación de

aceite de chía. Esta metodología posibilitaría la incorporación de este componente como ingrediente con el fin de desarrollar alimentos funcionales ricos en omega-3, los cuales tendrán un papel importante en la mejora de la calidad nutricional de la dieta de sus consumidores.

ABSTRACT

Alternative technologies for chia oil microencapsulation using supercritical carbon dioxide assisted impregnation.

Key words: supercritical impregnation, microcapsules, chemical quality, chia oil.

In this final project, an alternative technology has been studied using supercritical carbon dioxide, in order to achieve the microencapsulation of chia oil in soy protein microparticles.

A high pressure cell has been used to perform impregnation experiments with supercritical CO₂ under different pressure and temperature conditions (100–160 bar, 40–60°C, with or without ethanol as cosolvent). Given these conditions, the retention efficiency (%ER) as well as the encapsulation efficiency (%EE) of chia oil in the microcapsules have been analysed. Being gathered the experimental results, the optimal operation conditions have been selected and impregnated microcapsules have been studied and characterized. The experimental results reached successfully the expectations, achieving microcapsules with %ER close to 40% and %EE higher than 90%. The resulting microcapsules presented a spherical shape and sizes between 1 and 10 micrometers, without showing any pore or fissure. The microencapsulation process did not introduce any adverse effect regarding the chemical quality of the oils, showing excellent stability for different storage periods in respect of the unencapsulated oils, evidencing a strong protective effect proportionated by the microcapsules.

In order to explore the system phase behaviour and to understand the experimental results, the group contribution method GC-EOS has been used. Different assets and considerations from the Phase Equilibrium Engineering have been used to carry out the analyses. After finding the recommended operation conditions, an industrial impregnation process scheme was proposed. Furthermore, the CO₂ cycle has been designed and analysed (including pumps/compressors and heat exchangers), and the energy consumption for each mode and stage was estimated.

This research showed extremely positive results regarding the usefulness of the impregnation technique with supercritical fluids for the microencapsulation of chia oil, being possible as well to be implemented in an industrial scale. This methodology

would allow the incorporation of chia oil as an ingredient in order to develop functional food rich in omega-3, which would have an important role in the improvement of the nutritional quality in the consumers' diet.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Las tendencias actuales en alimentación muestran un acentuado interés de los consumidores hacia alimentos que además de tener mayor valor nutritivo aporten beneficios a las funciones fisiológicas del organismo. En nuestro país se observa un marcado aumento en la oferta de alimentos denominados “funcionales”, debido a la necesidad de incorporación de micronutrientes que son ingeridos en baja proporción en la dieta diaria de ciertos individuos.

Los alimentos ricos en **ácidos grasos poliinsaturados** proveen numerosos beneficios para la salud. El mayor conocimiento acerca de la influencia del tipo de ácidos grasos ingeridos sobre la salud, ha despertado interés en aumentar el consumo de estos ácidos grasos, los cuales se agrupan en las series omega-9, omega-6 y omega-3. Una alimentación rica en estos compuestos disminuye el riesgo de padecer muchas enfermedades, especialmente las cardiovasculares, cáncer y síndrome metabólico. Su consumo habitual constituye un remedio eficaz para reducir el nivel de colesterol y de triglicéridos en sangre, y contribuye a regular la presión arterial (Simopoulos y otros, 1999).

Entre las fuentes vegetales, las semillas de **chía**, con un 32-39% de aceite, constituyen la fuente más rica en ácidos grasos omega-3 (61-70%). El consumo de 1 g de aceite de chía diario cubre los requerimientos básicos en un adulto sano (Simopoulos y otros, 2000).

Un alimento que contenga mayor contenido de ácidos grasos insaturados, resulta favorable desde el punto de vista nutricional; sin embargo, a menudo se presentan inconvenientes de estabilidad oxidativa lo que se traduce en una menor vida útil del alimento ya que cuando estos aceites se encuentran expuestos a factores medioambientales como el aire, la luz y la temperatura, se oxidan, alterando su calidad química y organoléptica (Martínez y otros, 2013). Es por esto que la incorporación de estos aceites a alimentos elaborados se ve limitada debido a condiciones de procesamiento como horneados, amasados y largos periodos de almacenamiento, etc.

Una tecnología capaz de prevenir la oxidación del aceite y mantener sus características nutricionales intactas, es la **microencapsulación** (González y otros, 2016). El proceso convierte el aceite en un polvo, que puede ser fácilmente manipulado y utilizados para la elaboración de productos nutracéuticos y/o alimentos funcionales (Gallardo y otros, 2013).

Existen diferentes métodos de microencapsulación de aceites vegetales como secado por aspersión, liofilización, coacervación, etc. González y otros, 2016 realizaron un análisis comparativo de las microcápsulas obtenidas por secado por aspersión y por liofilización utilizando proteínas de soja y maltodextrina como materiales de la pared. Los autores estudiaron las propiedades morfológicas encontrando un aspecto esférico y en escamas para microcápsulas pulverizadas y liofilizadas, respectivamente. Además, midieron la eficiencia de retención y encapsulación y no encontraron diferencias significativas con la variación del método de secado o la proporción de los componentes de la pared. La estabilidad oxidativa de los aceites microencapsulados en condiciones oxidantes aceleradas presentó factores de protección mayores a 2 veces para todas las muestras. Finalmente, la estabilidad oxidativa durante el almacenamiento de aceite de chía demostró que el aceite microencapsulado presentaba un efecto protector generado por la matriz de la pared. Estos resultados se reflejan en un aumento de la vida útil del aceite de chía microencapsulado. Estos resultados sientan las bases para el desarrollo de metodologías alternativas más limpias y menos exploradas como lo es la **impregnación asistida por CO₂ supercrítico (CO₂SC)**. Este método se ha propuesto como alternativa promisorio debido a varias ventajas (Cocero y otros, 2009). Por encima de su punto crítico ($P_c=73$ bar, $T_c=31^\circ\text{C}$), el CO₂ combina propiedades de solventes líquidos (alta densidad y poder de solvatación) con propiedades de transporte similares a las de los gases (baja viscosidad y alta difusividad), lo cual le otorga una gran capacidad de disolver distintos solutos y penetrar en matrices porosas. A su vez, la solubilidad de compuestos en CO₂SC depende fuertemente de las condiciones de presión y temperatura, pudiendo lograrse una drástica insolubilización y precipitación mediante una reducción de su densidad. La impregnación asistida por CO₂SC se basa en estos efectos, y puede describirse como un proceso de tres etapas: (1) la solubilización del compuesto a impregnar (en este caso aceite de chía) en el CO₂SC en condiciones de alta presión; (2) la penetración de la matriz a impregnar (micropartículas de proteínas de soja) por parte del sistema fluido [CO₂SC + soluto], y (3) la reducción de presión del sistema,

con la consiguiente desorción del CO₂ y la rápida precipitación del soluto en el interior de la matriz porosa obteniendo de esta forma las esferas de proteínas con aceite en su interior. La gran ventaja brindada por esta metodología frente a otras se basa en la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas para la obtención de microcápsulas de aceite de chía teniendo en cuenta los inconvenientes de estabilidad oxidativa que este aceite presenta.

Existen estudios en la literatura técnica y científica que indican que esta tecnología puede aprovecharse ventajosamente para incorporar aceites comestibles y aromas en carriers particulados, tanto para mejor procesamiento y manipulación como para su protección de agentes ambientales de deterioro. Así, se ha estudiado la impregnación de partículas de almidón modificado con aceite de lavanda (Varona y otros, 2011), la microencapsulación de aceite esencial de orégano en almidones (Almeida y otros, 2013), la impregnación de aceite de lino y ácido oleico en almidón pregelatinizado (Comin y otros, 2012) y la impregnación de films compuestos de almidón con cinamaldehído (Sousa y otros, 2014). En estos trabajos se ha observado que el rendimiento de impregnación y encapsulación puede depender fuertemente de las condiciones de presión y temperatura del proceso, tanto por su efecto sobre las propiedades de transporte del CO₂ (viscosidad, difusividad) como sobre el equilibrio termodinámico del sistema {CO₂SC + soluto + matriz de soporte}.

Respecto a los antecedentes encontrados en Proyectos de Integración (PI) presentados en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la UNC, durante el período 2015-2018 se han presentado 3 proyectos integradores de Ingeniería Química que involucraron en mayor o menor medida el uso de la tecnología de impregnación con CO₂SC para la obtención de materiales activos, utilizando equipamientos disponibles en la FCEFyN. Sin embargo, en estos proyectos se buscaba incorporar agentes activos a materiales poliméricos utilizados comúnmente para el envasado de alimentos o materias primas alimenticias. No existen reportes en la literatura científica referidos a la encapsulación o incorporación de aceite de chía mediante esta metodología.

Las condiciones de despresurización del sistema pueden tener también gran influencia en la cantidad relativa de soluto que condensa o precipita en el interior de la matriz o partícula polimérica con respecto a la que es arrastrada hacia el exterior

por la desorción del CO₂. Por lo tanto, las condiciones de procesamiento deben ser exploradas y optimizadas para cada sistema particular.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación, un factor importante es estudiar y caracterizar el aceite microencapsulado. Resulta trascendental el estudio de parámetros de calidad física y química de los aceites microencapsulados obtenidos, mediante la modificación de distintas variables de proceso, los cuales deben compararse con los valores obtenidos para muestras de aceite no encapsulado. Por otro lado, el estudio de estabilidad química de aceites debe realizarse con muestras recién preparadas y con otras almacenadas por diferentes períodos de tiempo bajo condiciones de anaquel, con el fin de analizar la influencia del tiempo de almacenamiento en su calidad química. A partir de este estudio detallado, se debe sentar las bases de una discusión enfocada en el efecto protector de las microcápsulas.

Por último, para llevar a cabo esta alternativa tecnológica a escala industrial es necesario diseñar procesos en donde las corrientes de salida del CO₂ se recirculen al sistema, con el fin de calcular el gasto energético que representa, como así también la economía del proceso, por tratarse de un sistema de circuito cerrado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este Proyecto Integrador es desarrollar un proceso de microencapsulación de aceite de chía en micropartículas de proteína de soja, utilizando la metodología de impregnación asistida por CO₂ supercrítico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❑ Poner a punto un sistema de incorporación de aceite de chía en micropartículas de proteínas de soja (SPI) mediante impregnación asistida por CO₂ supercrítico, determinándose la influencia de distintas variables operativas (presión, temperatura, tiempo, velocidad de despresurización, uso de cosolventes) en el rendimiento de encapsulación y calidad fisicoquímica del producto obtenido.
- ❑ Identificar mediante un estudio preliminar de mercado la conveniencia de su aplicación en alimentos de consumo masivo, tales como panificados y pastas.
- ❑ Analizar el equilibrio de fases del sistema (es decir, cómo depende el estado de fases del sistema de las condiciones de presión, temperatura y composición) como herramienta para seleccionar condiciones de operación adecuadas.
- ❑ Caracterizar las micropartículas impregnadas, determinándose la eficiencia de encapsulación y de retención de aceite, su morfología y tamaño, contenido de humedad, su estabilidad oxidativa y comportamiento en sistemas gastro-intestinales simulados.
- ❑ Proponer un esquema de proceso de encapsulación a escala industrial, considerando su dimensionamiento y una estimación del consumo energético a partir de las condiciones de proceso seleccionadas como óptimas.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1. Alimentos funcionales

Los alimentos funcionales son aquellos que se presentan como alimentos convencionales pero que contienen ingredientes que pueden estar o no presentes en su composición original o que se encuentran en mayor concentración. Estos nutrientes específicos afectan positivamente a las funciones selectivas (respuestas biológicas) del organismo, produciendo efectos benéficos para la salud, mejorando su estado general, reduciendo el riesgo de sufrir ciertas enfermedades, y mejorando en última instancia la calidad de vida de los individuos que los consumen. Como parte de estos componentes alimentarios se encuentran los ácidos grasos (AG) presentes en los alimentos lipídicos. Los mismos se pueden clasificar según el número de insaturaciones que contiene la cadena hidrocarbonada en: saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Estos últimos han recibido mayor atención por parte de la sociedad, ya que la esencialidad de estos nutrientes, junto a los efectos sobre distintos procesos fisiológicos y patológicos, los han convertido en el centro de investigaciones encaminadas a identificar las propiedades relevantes de los AG y la necesidad de ingerir una dieta con un perfil lipídico adecuado para que el organismo pueda enfrentarse a distintas situaciones a lo largo de su vida (Mesa y otros, 2005).

1.1.1. La chía

La chía (*Salvia hispanica*) es una planta herbácea de la familia de las lamiáceas; junto con el lino (*Linum usitatissimum*), es una de las especies vegetales con la mayor concentración de ácido graso alfa-linolénico (omega-3 u ω -3) conocidas en la actualidad. En la Figura 1, se muestra un cultivo en floración y las semillas que se obtienen.



Figura 1. Ilustración de cultivos de chía y su respectiva semilla.

Las semillas de chía, tienen varios usos medicinales y aplicaciones curativas, las cuales pueden ser aprovechadas simplemente con ingerirlas de manera habitual. La chía tiene excelentes propiedades hipocolesterolemiantes. Debido a su alto contenido de ácidos grasos omega-3, su consumo está recomendado para las personas que tienen que reducir el colesterol en la sangre y/o prevenir enfermedades coronarias (wikipedia.org/wiki/Salvia_hispanica).

1.1.2. Importancia de la chía en la salud

Esta semilla constituye una de las fuentes vegetales con la mayor concentración conocida de ácido alfa-linolénico (C18:3, ω -3), su estructura se muestra en la figura 2 (Maestri, 2010). Este ácido graso representa, en promedio, el 60 % de la composición total de ácidos grasos del aceite. Se encuentra acompañado por cantidades menores de ácido linoleico (15-21 %), porcentajes similares de palmítico y oleico (6-9 %) y pequeñas concentraciones de ácido esteárico (en general menor al 4 %) (Martínez & Maestri, 2015).

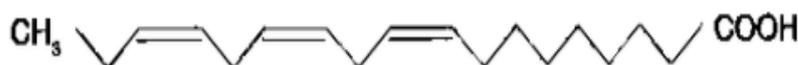


Figura 2. Representación de la estructura del ácido graso ω -3.

Las inusuales proporciones de AGPI presentes en el aceite le confieren un gran valor nutricional y terapéutico. En los últimos años, numerosas investigaciones han puesto de relieve los efectos beneficiosos que proporciona el consumo de aceite de chía,

particularmente sobre el sistema cardiovascular (Dubois y otros, 2007; Espada y otros, 2007; Vuksan y otros, 2007).

Además, el consumo de la semilla de chía proporciona importantes micronutrientes, como se indica en la Tabla I:

Tabla I. Información nutricional de la semilla de chía
(USDA Food Composition Databases)

Información nutricional			
Semilla de chía			
Cantidad por 100 gramos			
Calorías 486			
Grasas totales 31 g			
Ácidos grasos saturados 3.3 g			
Ácidos grasos poliinsaturados 24 g			
Ácidos grasos monoinsaturados 2.3 g			
Ácidos grasos trans 0.1 g			
Colesterol 0 mg			
Sodio 16 mg			
Potasio 407 mg			
Carbohidratos 42 g			
Fibra alimentaria 34 g			
Proteínas 17 g			
Vitamina A	54 IU	Vitamina C	1.6 mg
Calcio	631 mg	Hierro	7.7 mg
Vitamina B12	0 µg	Magnesio	335 mg

En la tabla I se ilustra la información nutricional de la semilla de chía. En cuanto a su aporte a la salud:

- Proteínas: Proporcionan tanta densidad de energía como los carbohidratos.
- Antioxidantes: combaten el envejecimiento y deterioro de los tejidos que causan enfermedades degenerativas (cáncer, apoplejía, infartos, artritis, etc.)
- Vitamina A: favorece la visión diurna y nocturna, la elasticidad del cutis, la formación de huesos fuertes, cabellos, dientes, encías sanas, previene manchas en la piel por la edad.

- Niacina: es una vitamina B que ayuda a combatir la depresión, stress, mejora notablemente el sistema nervioso y contribuye a la belleza de la piel.
- Calcio: previene la osteoporosis o suaviza sus efectos, y las mujeres en edad de menopausia tanto como los atletas necesitan grandes cantidades, siendo esencial en la formación de huesos y dientes.
- Fósforo: nutre el sistema nervioso y mejora la actividad cerebral como por ejemplo la memoria.
- Potasio: evita calambres, sobre todo en deportistas, mejora la actividad muscular y ayuda a mantener la presión sanguínea estable.
- Magnesio: es uno de los minerales esenciales, gran energizante físico, fundamental en la dieta del deportista, y que además ayuda en la absorción del potasio y calcio, y en problemas de depresión, debilidad muscular y presión alta.
- Zinc: promueve el sistema inmunológico saludable, agudiza el gusto y el olfato, gobierna la contractibilidad de los músculos y es importante para las glándulas prostáticas y órganos reproductores. (Palmetti, 2011)

1.1.3. Oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados ω -3

El elevado nivel de insaturación en el aceite de chía es responsable de su extremadamente baja estabilidad oxidativa, principalmente cuando es expuesto a condiciones de alta temperatura, presencia de oxígeno y luz. Se trata de un aceite secante, con valores de índice de yodo mayores a 200 y tiempos de inducción (estabilidad oxidativa a 98 °C, medida por el método Rancimat) que no superan las 3 horas (Martínez & Maestri, 2015). Por tal motivo, resulta vital utilizar tecnologías capaces de prevenir la oxidación del aceite y mantener sus características nutricionales y organolépticas intactas (González, y otros, 2016), con el fin de poder utilizar este aceite como ingrediente en alimentos que requieran procesos que involucren los factores antes mencionados como amasado, horneado u otro tipo de cocción, pasteurización y tiempos prolongados de almacenamiento.

Una de las alternativas tecnológicas que mejoran la estabilidad de los lípidos y prolongan la vida útil de los alimentos que los contienen es la adición de antioxidantes. El agregado de antioxidantes sintéticos es un procedimiento tecnológico habitual en la industria alimentaria que, a la luz de las nuevas tendencias en alimentación, está siendo cada día más cuestionado. Por otro lado, el uso de antioxidantes naturales se

encuentra ampliamente en estudio en la actualidad, sin embargo, su performance no se acerca a los de los sintéticos hasta ahora.

La microencapsulación, por su parte, constituye una alternativa tecnológica novedosa, muy importante para la protección de micronutrientes sensibles, posibilitando su incorporación en productos alimenticios. La utilización de esta tecnología puede prevenir la oxidación de aceites y mantener sus características nutricionales intactas (Ahn, y otros 2008; Serfert, y otros, 2009; Calvo, y otros, 2011; Martínez, y otros, 2012).

1.2. Generalidades de la microencapsulación

La microencapsulación es una estrategia promisoriosa que consiste en el empaque de compuestos sólidos, líquidos o gaseosos (en forma finamente dividida) dentro de micropartículas (MP), con tamaños que van de unos pocos nanómetros a unos pocos micrómetros, que puedan liberar su contenido a velocidades controladas y/o bajo condiciones específicas (Thies, 1996; Sobel, y otros, 2014).

La tecnología de encapsulación ha sido utilizada en la industria de los alimentos por más de 60 años como alternativa para proveer ingredientes y aumentar la efectividad de muchos compuestos en la industria, mejorando u otorgando otras nuevas funcionalidades (Estevinho y otros, 2013; Gharsallaoui y otros, 2007).

La protección de los AGPI ω -3 frente a la oxidación mediante la técnica de microencapsulación se basa en obtener un producto (microcápsulas) con un aspecto macroscópico en forma de polvo. Esto se consigue mediante el recubrimiento de pequeñas partículas de aceite rico en AGPI ω -3 con una matriz que tiene función de pared protectora, cuya naturaleza puede variar desde hidratos de carbono a fosfolípidos y proteínas, o ser una combinación de estos componentes.

La aplicación de esta tecnología en la industria se sustenta en las siguientes ventajas:

- ❑ Reducir la exposición del material central a factores externos, principalmente en aquellas sustancias sensibles al calor, la luz o la humedad, y en caso de compuestos altamente reactivos que tienden a oxidarse fácilmente en presencia de oxígeno.

- ❑ Provocar o permitir la liberación controlada y/o gradual de la sustancia recubierta, bajo condiciones específicas de humedad, pH, presión o esfuerzo externo, acción de enzimas, etc.
- ❑ Disminuir la volatilidad o velocidad de evaporación de la sustancia microencapsulada hacia el medio externo.
- ❑ Enmascarar el mal sabor o el mal olor de algunas sustancias usadas como aditivos en alimentos.
- ❑ Introducir en una matriz aquellas sustancias bioactivas de los alimentos para impedir que se pierdan y protegerlas de la reacción con otros compuestos.
- ❑ Separar componentes con el fin de que no reaccionen.
- ❑ Estabilizar principios activos inestables.
- ❑ Facilitar la manipulación industrial de la sustancia que se microencapsula, ya que mediante esta técnica se puede convertir un material líquido en uno sólido. Además, con ello se previene la agregación y en procesos de mezclado se asegura que la sustancia de interés se encuentre uniforme en la mezcla (Astray y otros, 2009).

1.2.1. Materiales involucrados en la microencapsulación

El material encapsulante forma un recubrimiento protector o matriz alrededor del núcleo, aislándolo del ambiente que lo rodea. Esta capa puede ser orgánica, inorgánica o ambas (Ghosh, 2006). Similar a los requerimientos de envasado de alimentos, el material de pared debe proporcionar una buena barrera al oxígeno y a la humedad. Los materiales de pared también deben ser compatibles con la matriz de alimentos y no deben tener efectos sobre el sabor, la textura o la vida útil del producto alimenticio (Astray, y otros, 2009). Diversos materiales de pared han sido empleados, siendo los polisacáridos los más utilizados (Davidov-Pardo, y otros, 2008). Por otro lado, el uso de proteínas vegetales como material de pared está siendo ampliamente desarrollado, en particular en los campos de nutrición, farmacéuticos y cosmética. Sus excelentes propiedades tensioactivas hacen que este tipo de materiales resulte muy adecuado para las técnicas de microencapsulamiento que requieren emulsiones preliminares, tales como el secado por aspersión.

El aislado de proteínas de soja (SPI) como materia prima ha mostrado ventajas debido a sus propiedades excepcionales de formar películas; a su vez, presenta buenas propiedades de barrera al oxígeno, a aromas y lípidos bajo condiciones de humedad

intermedias (Gennadios y otros, 1993, Nesterenkoy otros, 2012). Este tipo de proteínas también produce películas más suaves, más transparentes y flexibles comparadas con proteínas de otras fuentes vegetales (Guilbert y otros, 1995; González & Alvarez, 2013). Las películas basadas en SPI muestran aplicaciones potenciales importantes en las biociencias y la biotecnología.

Los SPI tienen más del 90% de proteína en base seca y se obtienen tras tratamiento alcalino y precipitación ácida de la proteína, ajustando el pH del extracto al punto isoeléctrico de las mismas. Es un proceso costoso que elimina completamente los glúcidos no solubles y los antígenos.

La proteína de soja está compuesta en su mayor parte de globulinas (75% de las proteínas del grano), donde se encuentran la glicinina (11S) y la β -conglucina (7S). La glicinina comprende 12 sub-unidades, su mayoría hidrofóbicas, es rica en azufre, y la β -conglucina (7S) es pobre en aminoácidos azufrados. Las concentraciones de ambas globulinas están relativamente en equilibrio (Daydé, 2000).

1.2.2. Tipos de microcápsulas

Existen diferentes tipos de microcápsulas y se clasifican según su estructura como: microcápsulas y micropartículas (Figura 3), cuya estructura depende de las características fisicoquímicas del material activo, la composición de la pared, y la técnica usada de microencapsulación (Sobel y otros, 2014).

En el primer tipo, la *microcápsula* (Figura 3.A), el material activo, que puede ser de naturaleza líquida o sólida, se encuentra incluido en una especie de reservorio, el cual se halla envuelto por una fina capa del material de recubrimiento. Las microcápsulas se forman frecuentemente por medios químicos (Thies, 1996; Sobel y otros, 2014).

En el segundo tipo, la *micropartícula* (Figura 3.B), el material activo se encuentra altamente disperso en la matriz polimérica. Se tiene una estructura en forma de espuma en donde el material activo se encuentra repartido en toda la microcápsula, mientras que la cubierta permanece intacta o puede estar en una estructura abierta en forma de red. Puede formarse mecánicamente a través de un proceso de atomización, cubriendo al ingrediente activo en una matriz. Este tipo de encapsulado se denomina “encapsulación de matriz”.

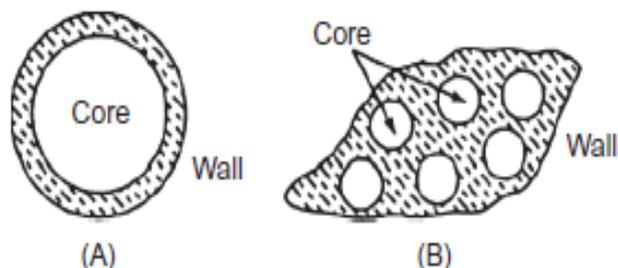


Figura 3. Formas geométricas e irregulares de microcápsulas. (A) Morfología de microcápsulas, (B) Morfología de micropartículas.

1.2.3. Técnicas de microencapsulación

Existen muchas técnicas para la obtención de microcápsulas o para combinar el ingrediente activo y el material de pared. La selección de una u otra dependerá del material de membrana, del compuesto activo a encapsular y de la aplicación final, considerando su estabilidad química, física, concentración, tamaño y forma, mecanismo de liberación, degradabilidad, biocompatibilidad y costos de producción (Boh & Sumiga, 2008).

Una clasificación de los procesos de obtención de microcápsulas, atendiendo a la naturaleza del proceso, sería la siguiente (Boh & Sumiga, 2008; Poshadri & Kuna, 2010):

- Procesos físicos: por goteo (“dropping”), secado por aspersion o atomización (“spray drying”), liofilización (“freeze drying”), secado por enfriado (“spray cooling”), lecho fluidizado, recubrimiento en bandeja y extrusión.
- Procesos fisicoquímicos: coacervación simple o compleja, atrapamiento por liposomas y gelificación iónica, microencapsulación asistida con fluidos supercríticos.
- Procesos químicos: polimerización interfacial, polimerización in situ, polimerización radicalaria, inclusión molecular en ciclodextrinas, etc.

La microencapsulación de ácidos grasos ω -3 u otros compuestos bioactivos puede realizarse utilizando varios métodos. Existen técnicas para la producción de MC; entre

las estudiadas con anterioridad a este proyecto, se encuentra el secado por aspersión, el secado por liofilización, la impregnación con CO₂ supercrítico, entre otras.

Para la preparación de aceites encapsulados tanto por secado por aspersión como por secado por liofilización, es necesaria la preparación previa de una emulsión contenedora del material a encapsular y el material de pared.

Una emulsión es una dispersión coloidal de un líquido en otro inmiscible con él; es un sistema termodinámicamente inestable, dicha inestabilidad se debe al aumento del área durante la emulsificación, que produce un incremento de la energía libre de Gibbs. Dada la diferente naturaleza de las fases orgánicas/oleosas y acuosas, son esperables diferencias significativas de densidad, que conduzcan a una separación de fases, que en la práctica supone la rotura de la emulsión y, por tanto, el fin de su vida útil. Esto representa un problema serio si no se compensa la inestabilidad termodinámica de estos sistemas mediante lo que se denomina estabilidad cinética. Es decir, se debe controlar el tamaño medio de gota, la distribución espacial de las mismas y sus propiedades funcionales a lo largo del tiempo de vida útil para la aplicación prevista de la emulsión. Por tanto, una de las propiedades más importantes de una emulsión es su estabilidad (Muñoz y otros, 2007) y su calidad en función del tamaño de gota. Este último factor es el que determinará, entre otros, el tamaño de las microcápsulas formadas. Para la preparación de las emulsiones, por lo general se realiza una suspensión del MP en agua y posteriormente ésta se emulsiona con el aceite a encapsular produciendo finas gotas del mismo, mediante agitación energética con Ultraturrax y/o homogeneización por presión. Una vez obtenidas las emulsiones, donde el tamaño de gota influirá en el tamaño de las MC y en los porcentajes y eficiencia de encapsulación, se procede al secado de las mismas.

1.2.3.1. Secado por aspersión o atomización (“spray drying”)

El secado por aspersión es ampliamente usado en la industria de los alimentos debido a que es un método económico y efectivo para proteger componentes bioactivos termosensibles (Gharsallaoui y otros, 2007).

El proceso de obtención de microcápsulas mediante secado por aspersión consiste en tres pasos: a) preparación de la suspensión; b) preparación de la emulsión; y c) atomización (Gharsallaoui y otros, 2007). En este método el componente o sustancia

a encapsular es rodeado por una matriz protectora, normalmente un polímero como goma acacia, maltodextrina, almidón, carboximetilcelulosa, aislado de proteína de soja, etc.

A su vez, el mecanismo de secado por aspersión involucra cuatro etapas: el bombeo de la alimentación, el contacto con el aire de secado, la aspersión y la separación del producto seco del aire (Figura 4). Estas cuatro fases y sus parámetros operativos tienen gran impacto en la eficiencia de secado y las propiedades del producto final (Cal & Sollohub, 2010). La atomización del líquido y el tiempo de contacto con el aire caliente, son componentes importantes del secado por aspersión, los cuales determinan la tasa de secado y la intensidad de secado (Cal & Sollohub, 2010). En equipos de escala de laboratorio los parámetros operativos son: caudal de alimentación, caudal o presión de aire de atomización, temperatura de entrada de aire, temperatura de salida de aire y porcentaje de aspiración.

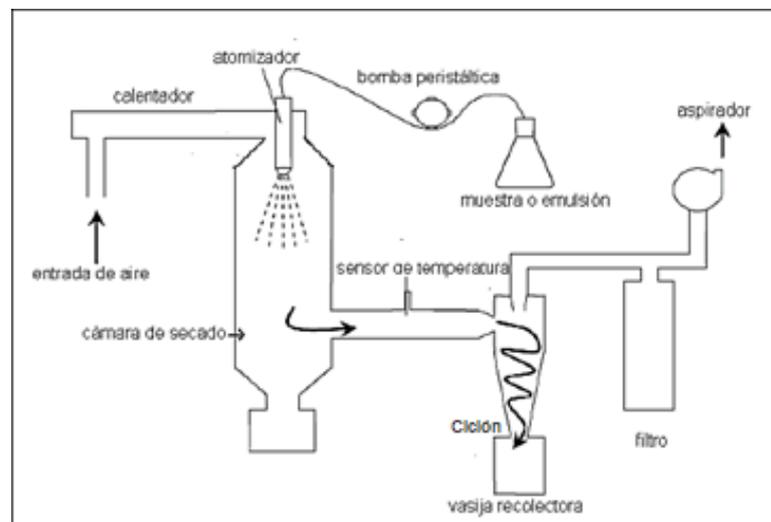


Figura 4. Diagrama de un secador por aspersión (BUCHI 290)

Fuente: Buchi Labortechnik, Training papers spray-drying Consultado 2017.

Las ventajas de este método son la disponibilidad y variedad de equipos, y la buena dispersión de partículas que puede lograrse en medios acuosos. La principal desventaja de esta tecnología reside en las condiciones de alta temperatura necesarias para el secado, lo cual dificulta el procesamiento de sustancias termosensibles (Kanawija y otros, 1992).

1.2.3.2. Secado por liofilización

La liofilización (“freeze-drying”, FD) es una tecnología de secado que permite la encapsulación de materiales biológicos al reducir la velocidad de las reacciones químicas y la degradación por calor (Strasser y otros, 2009). Se trata de un proceso donde el hielo se sublima, bajo vacío y con una pequeña cantidad de calor, para lo cual se debe trabajar por debajo del punto triple del agua (0.01°C y 4.5 mmHg).

Este método consiste en cinco etapas: a) preparación de la suspensión y emulsión; b) congelación: formación de cristales de hielo o de mezclas eutécticas utilizando temperaturas de -50 a -80 °C; c) desecación primaria: eliminación del agua del seno del producto (cristales); d) desecación secundaria: evaporación del agua ligada; e) almacenamiento: permite conservar en forma de polvo durante tiempos prolongados.

La estabilidad del compuesto bioactivo durante la liofilización y durante su almacenamiento son las principales consideraciones para la optimización de los procesos de liofilización (Carpenter y otros, 1997). Las principales desventajas son el alto gasto energético y los largos períodos de tiempo requeridos para el proceso de secado (Heldman & Hartel, 1997).

Las variables de proceso más relevantes a controlar en esta tecnología de secado son: a) la velocidad de congelación: controla el tamaño de los poros que se generan en la matriz encapsulada al definir la dimensión de los cristales de hielo en el material durante la etapa previa a la liofilización, y b) la presión de cámara: (0,1 atm) influencia la transferencia de calor, siendo un parámetro importante para el diseño del proceso de liofilización (Tang & Pikal, 2004). El secado primario se debe llevar a cabo a la presión adecuada para evitar el colapso, pero sin que sea tan baja para afectar considerablemente la velocidad de sublimación del hielo.

1.2.3.3. Impregnación asistida con solventes supercríticos

La aplicación de fluidos supercríticos (FSC) como una alternativa a estos procesos convencionales de encapsulación ha sido un campo activo de investigación e innovación durante las últimas dos décadas (Cocero y otros, 2009). La principal motivación para esto es la posibilidad de explotar las propiedades de los FSC, y en particular del dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC). Para un mayor entendimiento,

se explicarán con más detalle cada concepto de este tipo de alternativa tecnológica con fluidos supercríticos.

1.3. Fluidos supercríticos

1.3.1. Aspectos generales

Los tres estados de la materia más conocidos son el gaseoso, el líquido y el sólido. No obstante, al someter un fluido a altas presiones y temperaturas se obtiene un estado diferente: el supercrítico (figura 5). Cada sustancia posee un valor único de presión y temperatura (punto crítico) a partir de los cuales se encuentra en estado supercrítico, desapareciendo la distinción entre líquido y gas.

Los FSC poseen propiedades híbridas entre un líquido y un gas: capacidad para disolver solutos, miscibilidad con gases permanentes, alta difusividad y baja viscosidad, lo cual los convierte en sustancias muy adecuadas para muchos procesos.

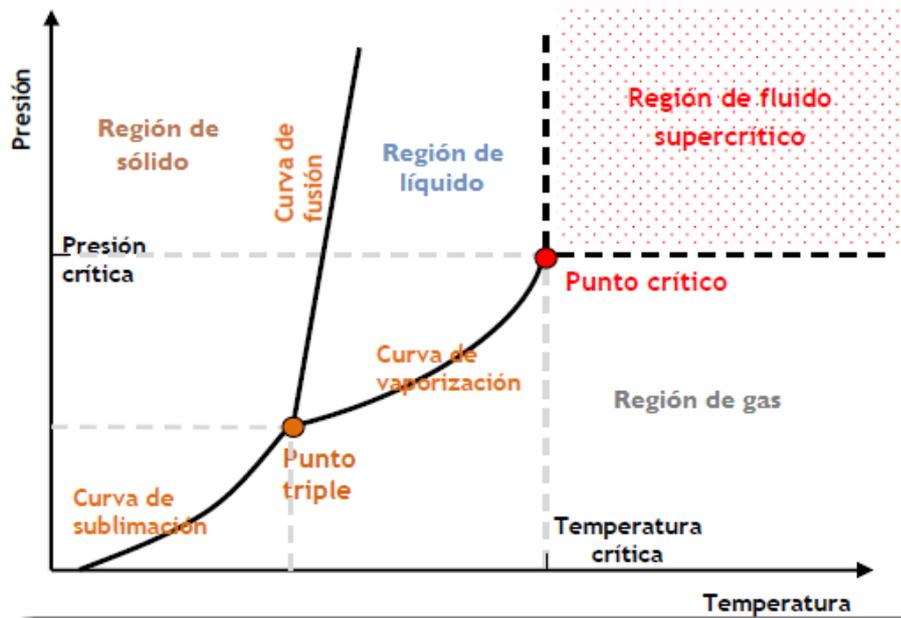


Figura 5. Diagrama *presión-temperatura* de los estados de la materia, para sustancias puras.

Los FSC pueden aplicarse en muchos procesos como una alternativa favorable al uso de solventes orgánicos.

Los beneficios de aplicar la tecnología de FSC en la industria de alimentos son varios, comenzando por su respuesta a las demandas de producir sin dañar el medio ambiente, ya que en general los solventes utilizados no son contaminantes y pueden

regenerarse fácilmente para su reutilización. La industria química requiere solventes “verdes” para su desarrollo sostenible, los problemas de residuos en los productos finales, los riesgos para el personal de planta y de laboratorios de los compuestos orgánicos volátiles y su descarga a la atmósfera son problemas que preocupan a la sociedad y son crecientemente controlados por los gobiernos y los organismos internacionales. Los procesos que involucran FSC son sustentables y eficientes en lo que respecta a costos, ofreciendo la posibilidad de obtener nuevos productos. La principal ventaja que presentan es la posibilidad de separar y realizar el secado del producto con una simple expansión, mientras que el gas puede ser recuperado, y reciclado a través de una mínima purificación, si fuera necesaria.

Existen dos solventes “verdes” de gran potencial, el dióxido de carbono y el agua supercrítica que cumplen un rol creciente en sus aplicaciones y su uso industrial.

Si bien las principales aplicaciones que han alcanzado escala industrial se basan en su uso como solventes de extracción, existen dos casos exitosos de procesos de impregnación con CO_2SC : a) la impregnación de madera con agentes antifúngicos, y b) el teñido en seco de telas, en donde el uso del CO_2SC en reemplazo del agua permitió reducir los elevados costos asociados a los procesos de secado y tratamiento de efluentes líquidos, que ya ha sido adoptada por grandes empresas textiles como Nike y Addidas. Puede decirse que se trata de una tecnología madura y sólo se requiere un buen análisis del escenario de fases adecuado, para aprovechar de la mejor manera las características solventes de estos fluidos. (Cocero y otros, 2008).

1.3.2. Propiedades de los fluidos supercríticos

Los FSC tienen ventajas operativas respecto de líquidos y gases, ya que presentan propiedades intermedias entre estos últimos. Exhiben características de transporte similares a la de los gases (baja viscosidad, elevada difusividad y muy baja tensión superficial) y densidades próximas a la de los líquidos.

La densidad de un FSC se ve muy influenciada por pequeñas variaciones en las condiciones de presión y temperatura, especialmente en la región cercana al punto crítico; mientras que aumenta considerablemente con la presión, disminuye con la temperatura. A la vez, en presencia de un soluto, se produce un fenómeno particular que es el aumento en la densidad local del FSC en las inmediaciones de la partícula de soluto disuelto, lo que no se observa en gases y líquidos, lo cual tiene gran

implicancia en procesos de adsorción-desorción de solutos con FSC.

Respecto a la viscosidad y el coeficiente de difusión, se puede observar en la figura 6 como se ven afectados estos parámetros en la región crítica y supercrítica para un fluido típico, el CO₂. La viscosidad parece tener un comportamiento similar a la de la densidad, con una variación muy grande en la zona crítica, lo que indica una influencia muy grande de la densidad sobre este parámetro. La baja viscosidad de los fluidos supercríticos en comparación con líquidos provoca que las caídas de presión durante el transporte del fluido a través de conductos o lechos empacados sean pequeñas, facilitando además el contacto entre fases y contribuyendo a acelerar la transferencia de masa. El coeficiente de difusión, como se puede observar en la figura 6, tiene una caída, que se entiende en términos de un aumento en la densidad y la viscosidad con la presión.

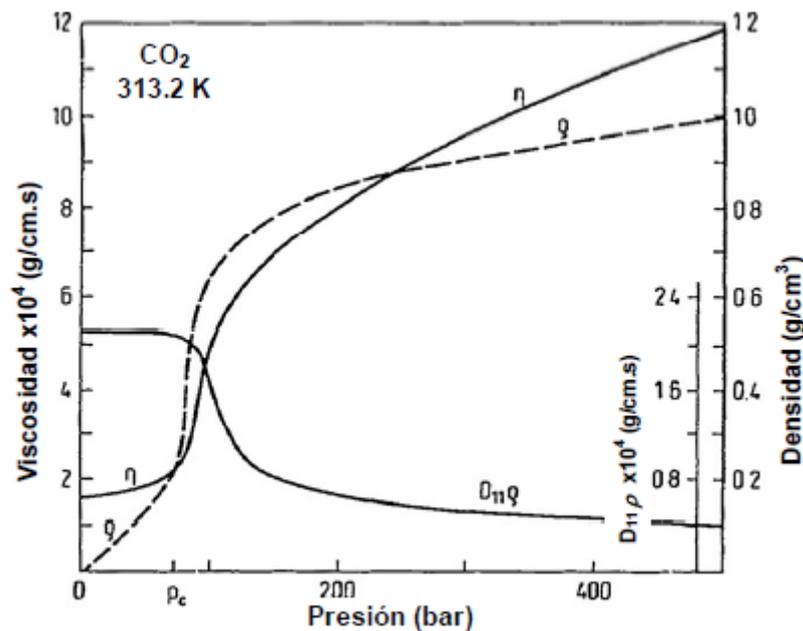


Figura 6. Variación de diferentes propiedades del CO₂ con la presión (a 313,2 K). η = viscosidad; ρ = densidad; D_{11} = difusividad.

En cuanto a la solubilidad de otras sustancias en FSC, ésta depende fuertemente de las condiciones de presión y temperatura. La temperatura tiene dos efectos contrapuestos: un aumento reduce la densidad del FSC, lo que disminuye su poder solvente; pero también se incrementa la presión de vapor de los solutos, lo que favorece su disolución. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la influencia de ambos efectos para generar la mejor condición buscada.

Estas características junto con bajos valores de la tensión superficial, permite a los FSC y los solutos disueltos en ellos penetrar e impregnar con facilidad una matriz sólida.

1.3.3. Dióxido de carbono supercrítico

En el marco de este trabajo, se utilizará dióxido de carbono como solvente y facilitador de la impregnación, ya que presenta ciertas características que son favorables a la hora de utilizarlo como fluido supercrítico:

- En primer lugar, en la tabla II se pueden observar las condiciones a partir de las cuales diferentes fluidos llegan a la condición supercrítica:

Tabla II: Propiedades críticas de algunas sustancias.

Disolvente	T_c , °C	P_c , MPa	ρ_c , kg.m ³
Dióxido de carbono	30,9	7,37	468
Hexafluoruro de azufre	45,5	3,77	735
Oxido nitroso	36,4	7,25	452
Trifluorometano	26	4,82	525
Amoniaco	132,3	11,35	235
Xenón	16,5	5,84	1110
Agua	373,9	22,06	322
Metanol	239,4	8,09	272
Etanol	240,7	6,14	276
2-Propanol	235,1	4,76	273
Etano	32,2	4,88	203
Eteno	9,1	5,04	214
Propano	96,6	4,25	217
Tolueno	318,5	318,5	292

- El CO₂ tiene una T_c (31°C) muy inferior a la de otros compuestos y cercana a la temperatura ambiente. Esto implica dos ventajas significativas a la hora de realizar la impregnación: el gasto energético para alcanzar la condición supercrítica es menor y por otro lado se evita la degradación de compuestos tales como aceites propuestos en este proyecto.
- Su alta densidad crítica (486 kg/m³) le otorga un buen poder solvente en condiciones leves de presión y temperatura.
- Es un gas en condiciones ambientales, permitiendo su completa evaporación y eliminación del producto final por simple despresurización.
- No es tóxico, reactivo ni inflamable, permitiendo una operación más segura.
- Por último, es un compuesto de bajo costo y amplia disponibilidad.

CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE MERCADO

2.1. Introducción

La finalidad del estudio de mercado, tiene como objetivo demostrar o probar que existe un número suficiente de individuos, empresas y otras entidades económicas que, dadas ciertas condiciones, representan una demanda que justifique este proyecto. Para garantizar la calidad del estudio se deben cumplir las siguientes acciones:

- Identificar las variables más importantes que se encuentran en el mercado de la chía.
- Acceder a la información precisa sobre el comportamiento de este mercado.
- Proyectar su comportamiento a futuro.
- Procesar y analizar la información recopilada.

Para la realización del presente capítulo, todos los datos más recientes fueron extraídos de la siguiente fuente: UCAR (Unidad para el Cambio Rural), “Tendencias, diagnósticos y prospecciones: Caracterización y diagnóstico de la cadena de valor de la chía en la Argentina”, Lic. Jorge Scalise - Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM) para el Ministerio de Agroindustria, Presidencia de la Nación, 2015).

2.2. Cultivo de la chía en Argentina

El interés por el cultivo de este grano en América del Sur fue inducido por el argentino Ricardo Ayerza, quien instalado en Estados Unidos y asociado con la Universidad de Arizona comenzó a desarrollar la producción y comercialización de chía a través del Northwestern Argentina Regional Project en la primera mitad de la década de los 90. Para esto, se relacionó con productores medianos y grandes de Salta y aportó sistemas de siembra y cultivo. El modelo que promovía era el de la “agricultura por contrato”. Luego Nutracéutica Sturla SRL, una empresa familiar creada en 2006 con el objetivo de colocar en el mercado semillas enteras, triturados, harinas y aceites, donde se destaca la chía como principal producto. Entre sus principales clientes se pueden mencionar a Pepsico, Arcor y Kraft Foods.

A partir de 2011/12 se apreció un salto explosivo de la chía debido a la sequía en el NOA. El fracaso de las siembras de soja y, en parte, la de porotos, debido a la falta de lluvias en la etapa inicial de los cultivos, ya que la siembra de la soja y los porotos es en octubre, noviembre y diciembre y de la chía en enero y febrero, incidió en la pérdida de los cultivos tradicionales la cual condujo a la suba del precio de la semilla.

La chía en Argentina se cosecha en el NOA, zonas secas desde Santiago del Estero, Catamarca, Formosa, Tucumán, Salta y el este de Jujuy.

2.3. Mercado interno

El mercado interno de chía es de 500 toneladas anuales para el consumo directo (sin tratamiento industrial) y 350 toneladas para la elaboración de cápsulas de aceite (se producen 70.000 litros de aceite al año). Nutracéutica Sturla ocupa un lugar preponderante, con más del 50% del mercado total (incluyendo subproductos con destino a las industrias farmacológicas).

A partir de la presente década, bajo el incentivo de la escalada de los precios internacionales y los cambios surgidos en el consumo hacia alimentos más sanos y suplementos dietarios, aparecieron otros jugadores interesados por esta semilla. Algunos, con destino a la nueva química nutricional y farmacéutica argentina (Nutracéutica Sturla, Elea, Le Farmen, entre otras) que, en forma paralela a su desarrollo en el mercado interno, comenzaron a ocupar espacios en el mercado internacional para fortalecer su estructura comercial y administrativa. Al igual que Functional Products, estas empresas operaban con contratos cerrados y secretos, ampliando el área de injerencia al pedemonte de la yunga tucumano-boliviana y el norte salteño. Inmediatamente después, comenzaron a pujar operadores comerciales organizados para el comercio internacional a quienes se sumaron algunas empresas nacionales con experiencia en el procesamiento y comercio de especias (como La Pachamama). Esta situación derivó en la ruptura generalizada de los contratos vigentes (productores que tenían compromisos firmados con laboratorios o exportadores a precios más bajos de los del mercado circunstancial se vieron incentivados a incumplir los contratos y pusieron en riesgo las finanzas de sus acreedores) y la construcción de un mercado caótico donde entran y salen numerosos operadores. Sin embargo, los operadores tradicionales (empresas especialistas en nutracéutica, industria farmacéutica) entienden que en el futuro el mercado se orientará nuevamente hacia el de especialidades, abandonando paulatinamente el funcionamiento de commodities.

La chía, que hasta ese momento era un cultivo cerrado para operadores con contrato previo, se expandió descontroladamente empujada por los precios del mercado internacional y la aparición de compradores locales y extranjeros en la región.

2.4. Mercado externo

Entre el 96 y el 97% de la producción de chía tiene como destino la exportación. La misma es realizada por empresas especializadas en el comercio de specialities. Son empresas de capitales nacionales como La Pachamama S.R.L., DMC Agroindustrial S.R.L., La Voluntad S.A., La Escondida S.R.L. aunque en el mercado nacional hay algunas empresas extranjeras como ser Chia Seeds (Bolivia), Chia Corp (Paraguay), Bio Grain, Alquimia S.A., Functional Products Trading S.A. También exportan las empresas dedicadas al mercado interno, Nutracéutica Sturla S.A., Bernexia (marca de Functional Products Trading S.A.), Laboratorios Elea, Laboratorio La Farmen, Sol Azteca. BASF y DSM compraron las empresas productoras de omega 3 Egnatec y Ocean Nutrition, que tienen su logística desarrollada para productos segmentados (semillas, aceites y otros subproductos).

En 2012 Argentina fue el primer productor y exportador mundial de chía, ubicado a una distancia considerable de sus principales competidores (Bolivia, Paraguay y México). En 2013 pasó a ocupar el tercer puesto en el ranking de exportadores (después de Bolivia y Paraguay) y al cierre del 2014 mantuvo esa misma posición (aunque ocupando el primer puesto como país productor). El hecho de que el aumento de las ventas externas no acompañe al incremento de la producción se debe, entre otras razones, a que los principales productores argentinos, ante la debacle del precio internacional, han preferido mantener altos stocks de producto a la espera de un mejor precio de venta internacional. Para el trienio 2012-2014, se registra una tasa de crecimiento promedio anual del 48%, que duplica los volúmenes de exportación entre extremos del período. En la figura 7 se ilustran los destinos de exportación de la Argentina para el año 2014.

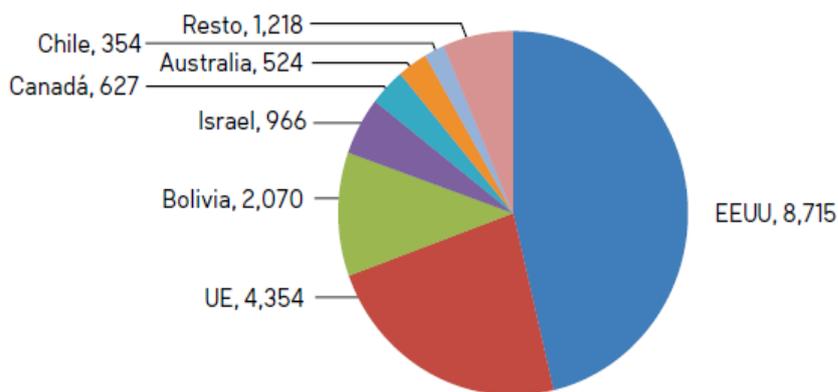


Figura 7. Destinos de las exportaciones de chía de la Argentina (en miles de US\$).
Estimaciones en base a: INDEC, USITC, TARIC (CE) y NOSIS, 2014

2.5. Oferta y demanda

De acuerdo a un artículo publicado en el marco del denominado “Northwestern Argentina Regional Project”, el precio promedio de la chía alcanzaba en 1996 los 800 US\$/tn. En años recientes, el precio de la tonelada de chía ha superado ampliamente los 800 US\$, situada entre los 2.600 y 6.500 US\$/tn. Sin embargo, como se describirá a continuación, el incremento sostenido de la demanda no siempre alcanzó a sostener la expansión de la oferta, lo que produjo caídas muy fuertes en el nivel de precios por desajustes de expectativas entre los agentes económicos que generaron sobreoferta. No obstante, el precio de la chía no ha vuelto a disminuir a los 800 US\$/tn de 1996, lo que indica que el precio incrementa o se mantiene (Ayerza, R. (h) and W. Coates, *New industrial crops: Northwestern Argentina Regional Project*, 1996).

La demanda de chía se concentra principalmente en Estados Unidos y la Unión Europea, países que representan aproximadamente el 70% (53% y 17% respectivamente) del mercado consumidor. El interés por la alimentación saludable, la reducción de la obesidad y la lucha contra enfermedades altamente correlacionadas con la alimentación inapropiada, despertaron en estos países interés por alimentos como la chía. Dado que no son países productores, sus importaciones de chía son un buen estimador del comportamiento de la demanda de este grano, que muestra fuertes incrementos en el período 2011-2014. A la luz de estos valores, es entendible la formidable expansión de la oferta de chía que tuvo lugar en los últimos años. No obstante, también se observa una disminución en la tasa de crecimiento de la demanda para 2014 (respecto de 2013), lo que pudo haber contribuido al exceso de oferta que deprimió los precios. Dado que el incremento de la demanda no proviene

únicamente de elecciones de vida discrecionales (como la alimentación vegetariana o vegana), sino que es reforzada por políticas ejercidas por parte de los Estados del primer mundo en orden de reducir los costos de la salud devenidos del tratamiento de enfermedades como la diabetes, la hipertensión, la obesidad mórbida, se espera que más allá de las posibles variaciones de corto plazo, esta tendencia al incremento de la demanda provoque cambios culturales que sostengan los nuevos patrones de consumo en el tiempo. Al respecto es interesante destacar el trabajo de investigación llevado a cabo por el United States Department of Agriculture (USDA), respecto de la evolución de la demanda de aquellos productos alimenticios que contenían información relativa a sus propiedades nutricionales. Como conclusión del estudio se encontró que aquellos alimentos que proveían información respecto de propiedades deseables en cuanto a la salud y la apropiada nutrición (por ejemplo “contiene omega 3”) poseían una demanda mayor que aquellos que no la presentaban, lo que indica que los consumidores privilegiaban los productos cuyo consumo beneficiaba su salud. Las notificaciones sobre el contenido de gluten, antioxidantes y omega 3 se ubicaban primeras entre los diferentes tipos de mensajes brindados al consumidor respecto del contenido del alimento.

A continuación, se presenta en la figura 8 las preferencias de los consumidores por alimentos saludables, tomando como variable de análisis las ventas (en US\$) de productos que no brindan información sobre contenido nutricional (“All new food products”) y los que sí poseen al menos una de las advertencias de salud de entre las diez más importantes (“Top 10 NHR claims”). Puede observarse en la figura que las ventas correspondientes a nuevos productos con advertencias sobre salud y nutrición (Top 10 HNR) superan a lo largo de todo el período (2009-2010) a las ventas de nuevos productos sin ellas. En virtud de lo expuesto, se puede suponer que la demanda de productos como la chía pueda encontrar en Estados Unidos y los países de la Unión Europea un mercado potencial interesante de mediano y largo plazo. El desafío es, entonces, hallar aquel nivel de producción (de expansión de la oferta) consistente con el nivel de demanda, a un precio de equilibrio que, por lo que se está vislumbrando a fines de 2014, se ubicará muy por debajo del atractivo nivel que se observaba en 2013.

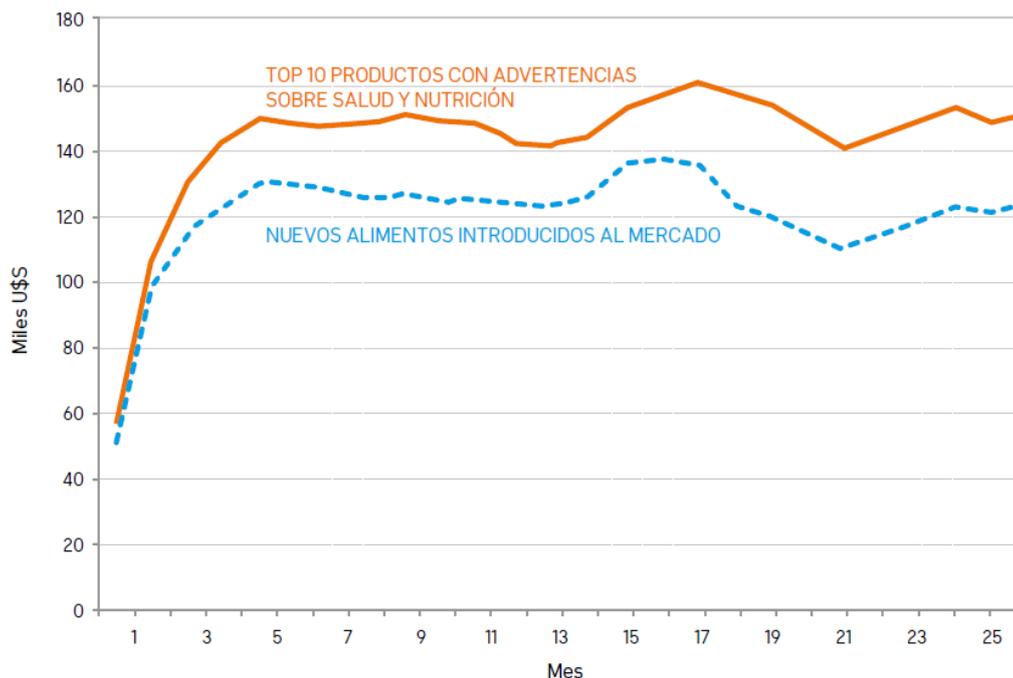


Figura 8. Venta de productos con advertencias sobre salud y nutrición (HNR) contra ventas de nuevos alimentos, introducidos al mercado en 2009 y 2010

Fuente: USDA, United States Department of Agriculture, 2014.

2.6. Proyecciones de producción de chía en Argentina

Dado que no hay series largas de producción de chía que permitan hacer proyecciones econométricas, se utilizará la información correspondiente a la demanda de los principales países importadores de chía (Estados Unidos y la Unión Europea) como base para calcular una expansión de la oferta que la acompañe en el período 2015-2025.

Cabe señalar que las series disponibles de demanda de chía de los principales países consumidores tampoco son de larga extensión y abarcan únicamente el período 2011-2014, razón por la cual la interpretación de los resultados vertidos a continuación deberá realizarse con cautela.

Respecto de la demanda de los principales países consumidores (arriba mencionada), la tasa de evolución anual del período 2011-2014 rondó el 108%; se detectó una desaceleración en la expansión de demanda entre 2013 y 2014, particularmente la proveniente de Estados Unidos, que representa el 53% del mercado importador. Si se considera la demanda agregada de Estados Unidos y la Unión Europea, el crecimiento entre 2013 y 2014 alcanza sólo el 39%.

En virtud de ello, se han diseñado dos posibles escenarios para proyectar la producción en función de la demanda: un escenario que llamaremos “bull market” (como se denomina en los ambientes bursátiles a los mercados en alza) y un escenario “bear market” (mercados con expectativas a la baja), que representan dos opciones diferentes para la evolución de la demanda de chía.

Escenario bull market

Se estima la evolución de la demanda para el período 2015-2025 en forma escalonada, separando el patrón de demanda en tres etapas o bloques. Para los primeros tres años (2015-2017) se estima una tasa promedio anual de expansión del 90%, resultante de combinar la tendencia de los cuatro años del período 2011-2014 (108% promedio anual) con la desaceleración sufrida en 2014. Cabe recordar que la producción mundial también ha desacelerado su crecimiento en 2014: presentó una tasa de variación del 88% entre 2013 y 2014, frente a la tasa del 101% que mostró entre 2012 y 2013.

Del cuarto al sexto año (2018-2020) se estima una tasa de expansión del 50% promedio anual, y respecto de los cinco últimos años de la proyección (2021-2025), la evolución de la demanda se proyecta al 20% promedio anual, debido a que se estima una estabilización de los porcentajes de variación en valores más moderados. Este patrón de escalonamiento es el que se utilizará para proyectar la producción de chía.

Un escenario de demanda pujante podría colocar el precio alrededor de los 3.000 US\$/tn y otorgaría al productor beneficios del orden del 30%; así se posibilitaría la entrada de productores menos eficientes, esto es, con mayores costos de producción. De acuerdo a este escenario teórico, la producción de chía de la Argentina alcanzaría las 2,7 millones de toneladas y ocuparía (a rendimientos constantes de 700 kg/ha) un total de 3,86 millones de hectáreas. En atención a que Argentina es uno de los principales jugadores en la oferta mundial, se considera que en el futuro mantendrá la participación que actualmente tiene como país productor. No hay elementos suficientemente fuertes como para suponer una pérdida significativa de posicionamiento, aunque sí podría ocurrir que Paraguay le disputara el primer puesto en el corto plazo. No obstante ello y debido a la falta de proyecciones oficiales de

Paraguay o Bolivia, no es fácil asignar un valor cuantitativo de probabilidad al escenario en el que Argentina desciende por debajo de la segunda o tercera posición. Del análisis cualitativo se desprende que una situación de pérdida de posicionamiento más allá de los tres primeros puestos es improbable.

Escenario bear market

En este escenario se asigna una ponderación mayor a la disminución de la demanda registrada en 2014. El exceso de oferta y la caída de los precios indican que la demanda presenta cierta elasticidad y se encuentra proclive a sustituir la chía por otros alimentos o suplementos dietarios de similar efecto, antes que convalidar incrementos muy fuertes de precio por períodos prolongados.

Se estima entonces una evolución de demanda escalonada en dos niveles: para los primeros cinco años se proyecta una variación en torno al 39% promedio anual, y para los últimos seis se proyecta una tasa de variación del 25% promedio anual. En función de dicho escalonamiento, se proyecta la evolución de la producción.

Un escenario de este tipo colocaría el precio alrededor de los 2.500 US\$/tn y otorgaría al productor beneficios del orden del 7-8%, asimismo se eliminaría a aquellos que administren en forma menos eficiente sus costos de producción. De acuerdo a este escenario teórico, la producción de chía de la Argentina alcanzaría las 930.000 toneladas y ocuparía (a rendimientos constantes de 700 kg/ha) un total de 1,3 millones de hectáreas.

En la figura 9, en el eje principal (izquierda), se representa la producción, en toneladas, que alcanzaría en el año 2025 un volumen máximo de 2,7 millones según la proyección “bull market” y un mínimo de 930.000 para la proyección “bear market”, en tanto que en el eje secundario (derecha) se mide la cantidad de hectáreas que ocuparía la producción en cada escenario, estimando un rendimiento de 700 kg/ha.

Resulta necesario considerar que, más allá de los ejercicios teóricos de proyección de la producción, la cantidad de hectáreas cultivables encuentra límites físicos, dados por el relieve, los suelos, el clima, etcétera, y límites económicos, dados por la competencia con otros cultivos más rentables que definen usos alternativos del suelo.

Es interesante entonces realizar el ejercicio de proyectar la cantidad de hectáreas afectadas a la producción de chía suponiendo mejoras en los rendimientos.

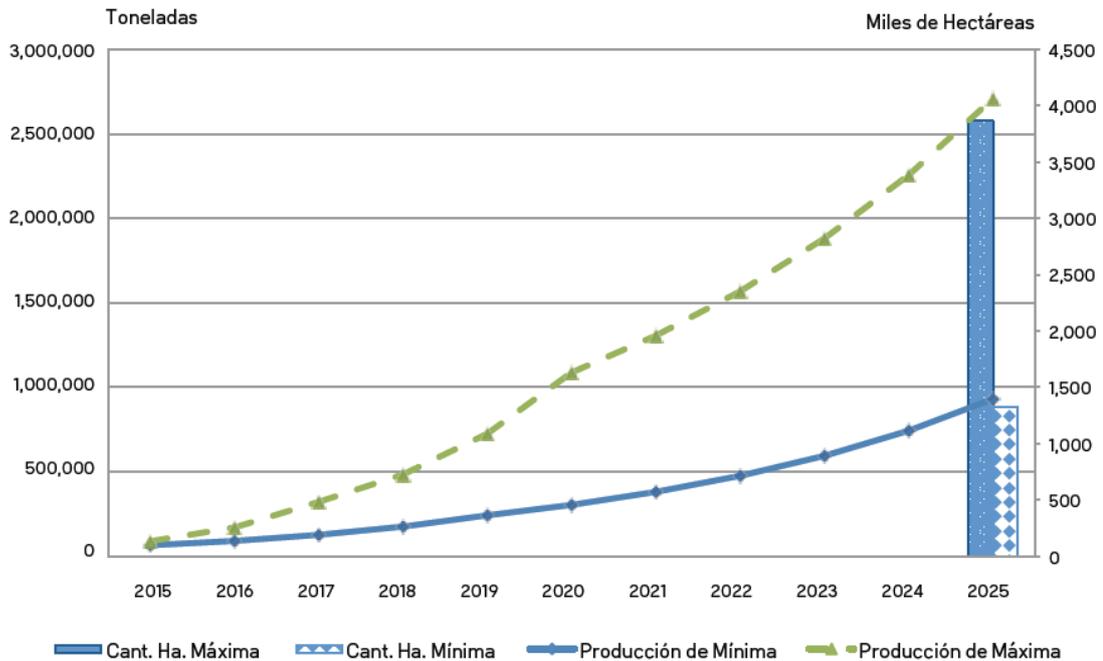


Figura 9. Proyección de producción chía 2015-2025. Escenarios.

2.7. Conclusión

De acuerdo a la riqueza histórica de la chía, ya sea en aspectos culturales, industriales y alimenticios, es un cultivo que va en alza. En la figura 9 se proyecta la producción de chía entre los años 2015-2025. Ese valor podría aumentar si se tiene en cuenta ciertos aspectos claves en su producción como mejorar las tierras de cultivo y expandir dicha producción. Los agricultores buscan cultivos alternativos que satisfagan las necesidades de alimentación actual, que permitan hacer frente a los cambios climáticos y que cumplan con las características nutricionales requeridas.

Según se muestra en la figura 8 (venta de producto con advertencia sobre salud vs venta de nuevos alimentos) el consumidor tiene información consolidada de los beneficios de éste alimento en la salud y la usa como base para crear nuevos hábitos alimenticios e incorporar una gran variedad de comestibles ricos en omega-3, sin embargo, su incorporación en alimentos puede verse limitada debido a su alta susceptibilidad a sufrir reacciones oxidativas que deterioran su calidad química y organoléptica, principalmente durante procesos de elaboración de alimentos como amasado, cocción y almacenamiento. Así como la utilización de películas o

recubrimientos (desarrollada en el capítulo 1 de este informe), la microencapsulación se presenta como una tecnología altamente eficaz a la hora de proteger alimentos. En particular, esta tecnología resulta muy importante para la protección de ingredientes de alto valor como los aceites ricos en omega-3 contra la oxidación lipídica producida por la temperatura, luz y calor, con el fin de mantener sus características nutricionales intactas (González y otros, 2016). Además, este proceso convierte el aceite en un polvo, que puede ser fácilmente manipulado (Gallardo y otros, 2013).

Se destaca como importante para las industrias que ofrezcan nuevas alternativas, como subproductos con chía y/o aceite de chía. Dado que estos “polvos de aceite” así obtenidos tienen un aspecto y color semejantes a las harinas de trigo usualmente utilizadas, una potencial aplicación de estas microcápsulas podría ser su incorporación a harinas, con el fin de fortificarlas con omega-3. A partir de ellas pueden ser elaborados productos de panificación o pastas, ricos en aceites esenciales. Muchos desarrollos de alimentos pueden ser encontrados en la literatura, derivados de proyectos académicos de investigación, sin embargo, en la actualidad, ninguno se encuentra comercialmente disponible aún.

La pasta, considerada un vehículo potencial para el desarrollo de alimentos funcionales por su alto consumo y comercialización masiva, constituye un gran desafío para este tipo de tecnología, dado que implican condiciones de procesamiento a alta temperatura y tiempos de almacenamiento relativamente largos. En nuestro grupo de investigación, se han desarrollado pastas que contienen microcápsulas de aceite de chía (Córdoba y otros, 2018). Las formulaciones de pastas se plantearon de manera que una porción satisfaga la ingesta recomendada diaria (1 g/ día de ácidos grasos omega-3) (Hermida & Gallardo, 2015). Se estudiaron los parámetros que definen la calidad de pastas secas, encontrando que la utilización de microcápsulas en la preparación de pastas no altera la calidad tecnológica de las mismas ya que no afectan parámetros como tiempos óptimos de cocción, valores de residuo de cocción, de absorción de agua e índice de hinchamiento, respecto a pastas control. Por otro lado, la calidad química del aceite incorporado a las pastas presenta un marcado deterioro cuando el mismo es incorporado de forma directa y se mantiene sin alteraciones cuando el mismo se agrega en forma de microcápsulas, evidenciando el efecto protector de la misma. Este efecto protector se evidencia tanto en el proceso de fabricación de las pastas, su almacenamiento, e incluso durante su cocción.

Por otro lado, la incorporación de aceite de chía microencapsulado en alimentos panificados tiene una importante repercusión en la calidad de la dieta de las personas por ser un alimento de consumo masivo, sobre todo en nuestro país, sin embargo, su incorporación se ve limitada por problemas oxidativos si este no es incorporado en forma microencapsulada, como se explicó anteriormente. En nuestro grupo de investigación, también se desarrollaron panes conteniendo aceite de chía encapsulado, los cuales no mostraron diferencias significativas en término de su aspecto macroscópico, alveolado, estructura, textura y aspectos sensoriales. Respecto a la calidad química de los aceites contenidos en los panes, se observó un deterioro muy marcado de los panes que contenían aceite no encapsulado, lo cual no ocurrió utilizando los aceites encapsulados (González y otros, 2018). Se pudo inferir que una ración de pan que contiene MC (cuatro rebanadas de 2 cm y un peso de 15 g cada una) aporta el 60% de la ingesta dietética recomendada de ácidos grasos omega-3 (aproximadamente 627 mg de ácido α -linolénico por ración diaria de pan).

El desarrollo de estos productos alimenticios enriquecidos en omega-3 representa una contribución muy importante al desarrollo de alimentos funcionales que afectarán positivamente a la salud y la calidad de la vida humana. En la actualidad, estos desarrollos y muchos otros se encuentran en proceso de ser transferidos al sector industrial para poder ser incorporados en el sistema de distribución comercial.

CAPÍTULO 3: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA IMPREGNACIÓN SUPERCRÍTICA DE ACEITE DE CHÍA

3.1. Introducción

En el siguiente capítulo se desarrolla una alternativa tecnológica para la microencapsulación de aceite de chía mediante impregnación asistida con dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC) como agente de transporte de las sustancias.

Se busca, mediante la utilización de CO₂SC, la disolución del aceite y la difusión del sistema compuesto al interior de las micropartículas de SPI. Se utiliza una celda de impregnación resistente a altas presiones para llevar a cabo el proceso.

Aquí también se enumeran los materiales y reactivos utilizados, así como los componentes del sistema de impregnación y la puesta en marcha y funcionamiento del equipo.

Se desea obtener como resultado del proceso, microcápsulas de proteína de soja impregnadas con aceite de chía. Para lograr ese objetivo, se realizan múltiples pruebas para evaluar y obtener las condiciones óptimas de operación, para ello, se determina el rendimiento de operación, entendido éste como la eficiencia de encapsulación (%EE) y la eficiencia de retención (%ER).

Se utiliza un diseño experimental factorial, el cual permite determinar la influencia de los diferentes parámetros del proceso, minimizando la cantidad de ensayos a realizar. Las variables de estudio seleccionadas son: presión en la celda, temperatura y agregado de etanol como cosolvente. Dichas variables fueron seleccionadas en base a experiencias previas y a un relevamiento de la literatura científica sobre impregnación supercrítica.

Luego de hallar el óptimo de operación, se procede a caracterizar las MC (física, química y morfológicamente, haciendo hincapié en el estudio del efecto protector esperado del material de pared sobre la estabilidad oxidativa de los aceites encapsulados).

Las experiencias se realizaron en la planta piloto del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA-FCEFYN-UNC), en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas (UNC), en el Laboratorio de Microscopía (LAMARX)

de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMaF - UNC) y en la cátedra de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Agropecuarias (UNC).

3.2. Materiales, métodos y equipo de impregnación

3.2.1. Micropartículas de proteína de soja

Para obtener las micropartículas, se preparó una suspensión al 8 % p/v de proteína de soja (SPI) colocando 80 g de proteínas de soja (DuPont Nutrition & Health, EEUU) en 1 L de agua, se mezcló vigorosamente la suspensión con espátula, se tamizó (tamiz N°20) para eliminar presencia de grumos y el cernido se dejó reposar 24 hs en heladera para su completa hidratación. Luego se secó en un secador spray (Secador escala laboratorio Mini Spray Dryer Büchi B-290, BÜCHI Labortechnik AG, Suiza), facilitado por la Facultad de Ciencias Químicas (UNC) para obtener las MP.

Se procedió a secar las dispersiones preparadas, así como también dispersiones “aireadas” las cuales habían sido tratadas con homogeneizadores mecánicos como minipimer (Phillips, Argentina) y ultraturrax (IKA, Alemania) con la finalidad de incorporar aire a las suspensiones para obtener micropartículas porosas.

3.2.2. Aceite de chía

El aceite de chía se obtuvo de semillas de la Provincia de Salta, Argentina (Nutracéutica Sturla SRL, Argentina). La extracción del mismo se realizó por prensado en frío como se describe a continuación. Las semillas se hidrataron para obtener un contenido de humedad del 10% (p/p). Se utilizó una prensa de tornillo, figura 10 (Komet Modelo CA59 G, Alemania) a 30°C con una matriz de restricción de 6 mm y velocidad de tornillo de 20 rpm. Una vez prensado, se guardó en frascos de vidrio color caramelo bajo atmósfera controlada con N₂ y refrigerado a 4°C.

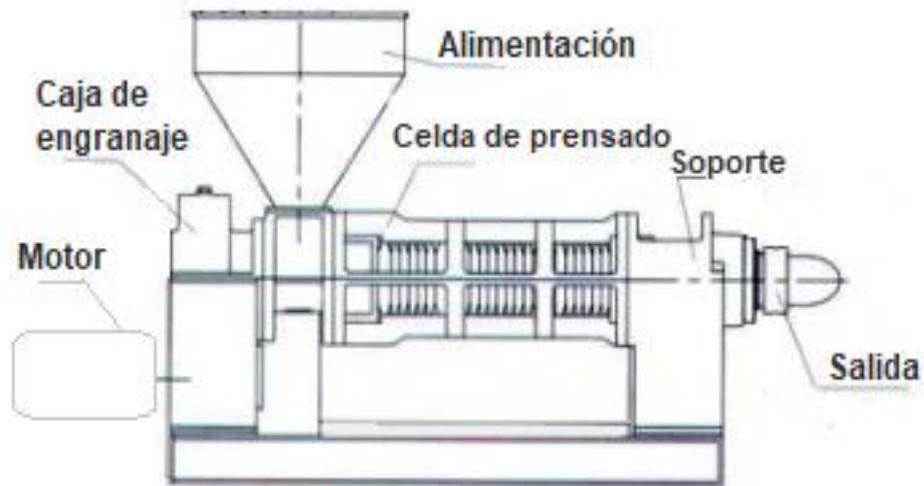


Figura 10. Prensa de tornillo

3.2.3. Etanol

Se utilizó alcohol etílico absoluto (99.5% de pureza, Laboratorio Cicarelli, Argentina) como cosolvente.

3.2.4. Equipo de impregnación y sus componentes

En la Figura 11 se presenta un esquema del equipo de impregnación utilizado.

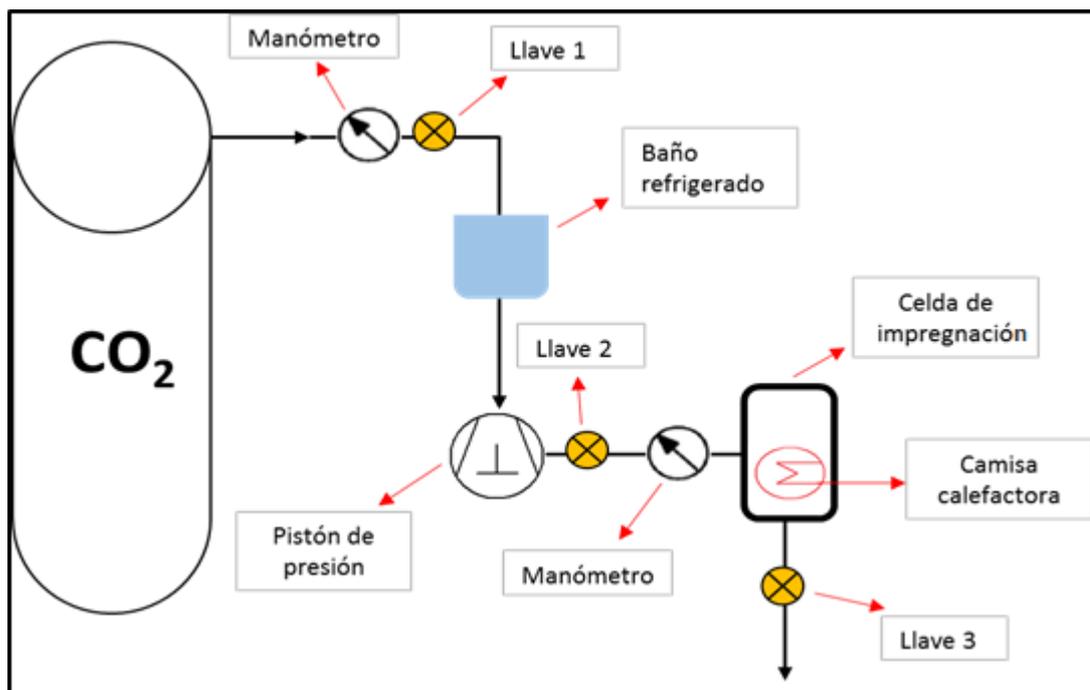


Figura 11. Esquema - sistema de impregnación y componentes.

Presenta específicamente los siguientes componentes:

- Líneas y válvulas resistentes a altas presiones (Swagelok, USA),

- Celda de impregnación de 50 cm³ de volumen interno construida en acero inoxidable, resistente hasta 250 bar de presión,
- Bomba o generador manual de presión (HiP, modelo 37-630, USA),
- O'rings de acrilonitrilo, dureza 90 shores A (Todo's Retenes, Argentina),
- Tubo de CO₂ extra seco (Linde Argentina, humedad < 10 ppm v/v),
- Agitador magnético (Arcano, Argentina),
- Manómetro analógico para control de presión en el tubo de gas y en la cámara de impregnación,
- Equipo calefactor (resistencia calefactora tipo abrazadera, conectada a un controlador de temperatura PID con termocupla, Instrelec, Argentina),
- Cable calefactor siliconado.

El tubo de CO₂ posee un manómetro para medir la presión de gas contenida y una válvula (llave 1) que permite el paso de gas al sistema. En el tramo siguiente la línea toma forma de serpentín y está inmersa en un baño refrigerado para mantener el fluido en el estado líquido.

Luego se encuentra el generador de presión, el cual permite acumular un cierto volumen de CO₂ líquido en su cilindro interior y luego mediante un pistón transferir dicho CO₂ a la celda hasta lograr la presión requerida para el sistema de impregnación. Una válvula (llave 2) controla el paso de CO₂ desde el generador hacia la celda de impregnación, y entre la celda y la válvula se ubica un manómetro para verificar la presión durante el proceso de impregnación.

La temperatura se controla mediante una resistencia de tipo abrazadera conectada a un sistema de control PID. Una termocupla permite registrar la temperatura del sistema.

Por último, a la salida de la celda se conecta una válvula reguladora de caudal que permite la despresurización controlada del sistema y la eliminación del CO₂. Dicha válvula se encuentra calefaccionada mediante un cable siliconado para evitar el congelamiento del CO₂ durante su despresurización.

3.2.5. Desarrollo del ensayo de impregnación

A continuación, se describen las etapas de la metodología general utilizada en este proyecto para la impregnación de las MP.

3.2.5.1. Preparación y carga de las muestras

Dentro de la celda se coloca un buzo magnético, que permite la agitación interna del fluido, necesaria para solubilizar el aceite en el CO₂ y homogeneizar la temperatura y la concentración de la fase fluida durante el proceso de impregnación. Se carga un determinado volumen de aceite de chía (y si es necesario, también de etanol) y se coloca un soporte que permite el movimiento del agitador y la mezcla del aceite contenido.

Luego se coloca sobre el soporte un cartucho de malla metálica que contiene las MP, como se muestra en la figura 12. De esta forma se evita el contacto directo de las partículas con el aceite. Los extremos del cartucho se recubren con papel de filtro de modo de evitar que las partículas sean arrastradas fuera.



Figura 12. Celda de malla metálica.

La celda se cierra herméticamente mediante un sistema de tapón con o-ring, en el cual la misma presión interna del sistema produce el sellado (Figura 13).



Figura 13. Tapa de la celda.

En la figura 14 se observa la celda ya cerrada y conectada al sistema de calefacción



Figura 14. Celda de impregnación a alta presión (IDTQ-FCEFYN-UNC)

Se conecta la celda al sistema de suministro de CO₂ y se verifica que se encuentren cerradas las llaves 1, 2 y 3 de la figura 11. El pistón del generador de presión inicialmente se encuentra totalmente cerrado como se observa en la figura 15:



Figura 15. Generador de presión.

3.2.5.2. Presurización

Se abren las válvulas permitiendo el ingreso de CO₂ a la celda de impregnación, igualando la presión del tubo (50-60 bar). Luego se cierra la llave de paso a la celda (llave 2) y se enciende tanto el sistema de agitación como el calefactor para lograr la temperatura de operación deseada. Se procede luego a la carga del pistón de forma

paulatina, lo cual permite un enfriamiento más efectivo del CO₂ en el serpentín, logrando que el mismo ingrese y se acumule en el cilindro en estado líquido.

Una vez que el cilindro está cargado, se apaga el sistema de agitación (para impedir turbulencias) y se abre la llave de paso a la celda (válvula 2), para su llenado. Debido a que el cilindro de la bomba manual tiene un volumen interno limitado (aprox. 20 cm³), la cantidad de cargas de CO₂ depende de la presión de operación necesaria para cada ensayo.

3.2.5.3. Impregnación

Una vez que se logran las condiciones de presión y temperatura establecidas, se verifica que no haya pérdidas en el sistema; ese momento corresponde al tiempo inicial del ensayo, a partir del cual se verifica que en todo momento la presión y la temperatura en la celda se mantengan constantes. A partir de ese momento, se deja el sistema bajo condiciones constantes durante un cierto tiempo en el cual se produce la impregnación (modo batch).

3.2.5.4. Despresurización

En el momento en que concluye el tiempo especificado de contacto, se procede a la despresurización de la celda. Se apaga el agitador magnético y se conecta una resistencia eléctrica a la línea de salida para calefaccionarla e impedir el congelamiento del CO₂, ya que la descompresión provoca una abrupta disminución de la temperatura (efecto Joule-Thomson), que puede ocasionar congelamiento del CO₂ y obturación de la válvula.

El grado de apertura de la válvula de salida depende de la velocidad de despresurización requerida del ensayo; se trata de un factor importante de control, ya que de esto depende la evolución de las propiedades del CO₂, así como la posibilidad de un arrastre del aceite por el gas de salida.

Una vez despresurizado el sistema hasta la presión atmosférica, se apaga el controlador de temperatura, se desconecta la celda y se extrae el cartucho con las MC impregnadas.

Finalmente se guardan las MC en frascos de vidrio color caramelo, cerrándose

herméticamente para evitar pérdidas, y se almacena en condiciones de refrigeración (4°C) y atmósfera controlada con N₂ hasta el momento de los análisis posteriores.

3.2.6 Diseño experimental

En este proyecto se aplicó un diseño experimental factorial para determinar la influencia de distintas variables de proceso en el rendimiento de la operación, minimizando a la vez la cantidad de ensayos necesarios (Montgomery, 2013). En nuestro caso de estudio se evaluaron tres variables: temperatura, presión en la celda y presencia de etanol como cosolvente. En la tabla III se presentan los niveles de análisis seleccionados para cada variable.

La temperatura de impregnación fue de 40°C y 60°C, y se trabajó a dos presiones diferentes: 100 y 160 bar, con alcohol etílico y sin el mismo, usando un volumen de 10% del volumen suministrado de aceite, porcentaje típico de uso de cosolventes en la literatura (que en la mayoría de los casos se ubica entre 1 y 10%). La función del cosolvente es aumentar la solubilidad del aceite en el CO₂. Para todos los ensayos, se fijó el tiempo de impregnación en 2 horas y la velocidad de despresurización en 6 bar/min, en base a experiencias previas y datos de literatura. Se optó por realizar una despresurización lenta para minimizar el arrastre mecánico de aceite en la corriente de salida.

Se mantuvo en todos los ensayos la misma relación másica, alcohol/aceite (1/10), como así también la relación másica de SPI/aceite (2/1).

Tabla III. Niveles y variables de operación.

Variable	Nivel 1	Nivel 2
P (bar)	100	160
T (°C)	40	60
Etanol (mL)	0	0,5

Para este sistema de 3 variables a dos niveles, un diseño factorial 2 al cubo correspondiente a 8 ensayos permite establecer el efecto de las 3 variables individuales de manera inequívoca. Los ensayos se realizaron por duplicado. En la

tabla IV se muestran los ensayos pertinentes y el valor de cada variable analizada en cada uno de ellos:

Tabla IV. Condiciones experimentales.

Ensayo	Alcohol (ml)	P (bar)	T (°C)
E1	0	100	40
E2	0	100	40
E3	0	160	60
E4	0	160	60
E5	0,5	160	60
E6	0,5	160	60
E7	0,5	100	40
E8	0,5	100	40
E9	0,5	100	60
E10	0,5	100	60
E11	0,5	160	40
E12	0,5	160	40
E13	0	160	40
E14	0	160	40
E15	0	100	60
E16	0	100	60

3.2.7. Estudios de la distribución de aceite

Se determinó la cantidad de aceite superficial o libre (AS) y la cantidad de aceite total (AT) en las MC impregnadas para poder calcular la eficiencia de encapsulación (%EE) y la eficiencia de retención (%ER).

Para la determinación de AS, se pesó $4,00 \pm 0,01$ g de cada muestra de MC, se colocaron en contacto con 30 mL de éter de petróleo, se agitó durante 1 min y se filtró.

Finalmente, se evaporó el solvente en un evaporador rotatorio (Büchi, Alemania) a 36°C para recuperar el aceite extraído. El balón que contenía el aceite se colocó en estufa a 90°C hasta que el sistema presentó un peso constante. De esta manera se determinó la cantidad de aceite mediante peso indirecto. Este ensayo se realizó por duplicado (González y otros, 2016).

Para determinar AT, se pesó $5,00 \pm 0,10$ g de cada muestra de MC. Se realizó una extracción en equipo de extracción Soxhlet durante 12 hs, utilizando como solvente 150 mL de n-hexano. Se evaporó el solvente en evaporador rotatorio a 36°C y el contenido de aceite extraído se cuantificó por pesada indirecta. Este ensayo se realizó por duplicado (González y otros, 2016).

Se calculó la %EE en relación al AT contenido en las MC y el AS, ambos por gramo de MC (Davidov-Pardo y otros, 2008), mediante la siguiente ecuación:

$$\%EE = \frac{AT-AS}{AT} \times 100 \quad (1)$$

Se calculó la %ER como la relación entre el AT contenido en las MC y el aceite inicial agregado a la emulsión (A_i) mediante la siguiente ecuación:

$$\%ER = (AT/A_i) \times 100 \quad (2)$$

3.2.8. Caracterización de las microcápsulas impregnadas

3.2.8.1. Contenido de humedad

Se estudió el contenido de humedad de las MP y MC obtenidas (antes y después de impregnar) mediante determinación gravimétrica con un analizador de humedad con calentamiento halógeno (OHAUS MB45, EEUU). Este ensayo se realizó por duplicado.

3.2.8.2. Morfología y tamaño de las microcápsulas

Se visualizó y analizó la morfología en cuanto a la presencia de grietas, poros, forma y distribución de tamaños de las MC después de la impregnación, mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM-SIGMA, Alemania) (Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación - UNC) previa metalización con oro y se las comparó con las imágenes tomadas de la SPI sin impregnar.

3.2.9. Estudio de la estabilidad oxidativa del aceite microencapsulado

Se evaluaron parámetros de calidad química de los aceites microencapsulados obtenidos mediante la modificación de distintas variables de proceso, los cuales fueron comparados con los valores obtenidos para muestras de aceite no encapsulado. Se realizaron determinaciones de oxidación primaria como lo es la determinación del índice de hidroperóxidos, la determinación de composición de ácidos grasos y test de Rancimat (test de oxidación en condiciones aceleradas). Estos estudios se realizaron con muestras recién preparadas y con otras almacenadas por diferentes períodos de tiempo bajo condiciones de anaquel con el fin de analizar el tiempo de vida útil de cada producto. En función de esto, se discutió sobre el efecto protector generado por las microcápsulas.

3.2.9.1. Determinación del valor de hidroperóxidos (HPV)

Se determinó el índice de peróxidos del aceite microencapsulado de cada muestra según el procedimiento descrito por la AOCS con las modificaciones necesarias para emplear pequeñas cantidades de aceite (AOCS, 2009). Para esto se procedió a extraer el aceite encapsulado de cada muestra mediante extracción con hexano en frío por 24 h. Posteriormente, se pesó $0,20 \pm 0,01$ g de los aceites extraídos y se colocó en frascos de 10 ml. Se agregó 3 ml de solución de ácido acético: cloroformo (3:2 %, v/v) y se agitó vigorosamente hasta que este estuviera disuelto. Se adicionó 0,5 ml de solución saturada de ioduro de potasio y se conservó en oscuridad durante 1 min. Posteriormente, se agregó 3 ml de agua destilada, 0,5 ml de solución de almidón (1%, p/v) y se tituló agitando continuamente, con solución 0,001N de Na_2SO_3 , hasta la desaparición del color marrón. Este ensayo se realizó por duplicado.

El cálculo de HPV se realizó usando la siguiente ecuación (expresada en miliequivalentes de aceite en oxígeno/kilogramo):

$$\text{HPV} = (S - B) \times N \times 1000 / w \quad (3)$$

Donde:

S = ml de solución de tiosulfato de sodio consumidos por la muestra.

B = ml de solución de tiosulfato de sodio consumidos por el blanco.

N = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

w = masa de aceite expresada en g.

3.2.9.2. Composición de ácidos grasos

Otro parámetro de calidad de aceite muy importante es la cantidad relativa de cada ácido graso presente en las muestras, donde el de mayor interés en nuestro caso es el linolénico (18:3, omega-3). Para determinar este parámetro se procedió de la siguiente forma: se extrajo el aceite de las microcápsulas con hexano en frío durante 24 h y posterior evaporación del solvente mediante vacío a 35°C. La composición de ácido graso se analizó según el procedimiento empleado por Martínez y otros, 2015. Se realizó una hidrólisis de los triglicéridos mediante una saponificación alcalina (reflujo, KOH en el metanol), obteniendo los ácidos grasos los cuales fueron transformados en metil ésteres de ácidos grasos por reflujo en NH₄Cl y H₂SO₄ en el metanol. Para ello, se colocó 0,1g de aceite en el balón de reflujo, se adicionó 5 mL de KOH 0,5 N en metanol (15 min desde que comienza a hervir), luego se agregó 15 mL de NH₄Cl y H₂SO₄ en metanol y se lo dejó reaccionar por 5 min desde que empieza a hervir. Por último, en una ampolla de decantación se extrajeron los componentes orgánicos con hexano y se eliminó la fase acuosa. Se agregó Na₂SO₄ anhidro a la fase orgánica para extraer el remanente de agua, se filtró y evaporó a sequedad, finalmente, se adicionó 0,5 mL de hexano al balón con los ésteres de ácidos grasos. Estos compuestos fueron analizados por cromatografía de gases (Perkin Elmer, EE.UU.) utilizando una columna de tubo capilar de sílice fundida (ZB-CERA de ZEBRON, 30 m, 0.25 mm ID). Las condiciones de la corrida fueron las siguientes: gas carrier N₂ a 1 mL/min; temperatura de columna desde 180°C (5min) hasta 210°C a 2°C/min; temperaturas de inyector y detector de 250°C y detección por ionización por llama. La identificación de cada ácido graso esterificado se realizó comparando sus tiempos de la retención con aquellos de compuestos de la referencia (Sigma-Aldrich, los EE. UU).

Esta determinación fue realizada por duplicado para las muestras de aceite sin encapsular y microencapsulado recién preparadas (tiempo cero) y almacenadas por 0, 15, 30 y 60 días en condiciones de anaquel.

3.2.9.3. Test de Rancimat

Los aceites microencapsulados y sin encapsular fueron sometidos a condiciones de oxidación acelerada mediante el test de Rancimat. Las muestras fueron expuestas a temperaturas elevadas en una corriente de aire de caudal fijo. Los productos de oxidación ligeramente volátiles (en su mayor parte derivados del ácido fórmico) se transfirieron mediante corriente de aire y disueltos en la solución de medición (agua destilada). Mediante el registro continuo de la conductividad de esta solución se consiguen curvas de oxidación cuyo punto de inflexión se designa como tiempo de inducción (TI), el cual se expresó en horas. En el presente trabajo las condiciones utilizadas fueron: 100°C, flujo de aire de 20 L/h, cantidad de aceite 1 g y cantidad de MC 750 mg 1,5 g (González y otros, 2016). A su vez se definió el Factor de Protección (FP) como el cociente entre el tiempo de inducción del aceite microencapsulado sobre el tiempo de inducción del aceite sin encapsular. Este ensayo se realizó por duplicado.

3.2.10. Digestión in-vitro salival, gástrica e intestinal

Una vez analizada la cantidad y calidad de aceite impregnado en las MC, se determinó la cantidad de aceite de chía disponible para la absorción intestinal. Para esto se estudió la digestión de cada muestra mediante un ensayo *in-vitro*, el cual consistió en someter las MC a condiciones gastrointestinales, mediante su exposición a fluidos salivales, gástricos e intestinales, simulados según el procedimiento descrito por (Goyal y otros, 2015) con algunas modificaciones.

Se tomó 4 g de microcápsulas de aceite de chía para ser expuesto en 12,5 mL de una solución de pH 7 simuladora de saliva, la cual se preparó con 130 mg de NaHCO₃, 34 mg de K₂HPO₄, 22 mg de NaCl, 11 mg de KCl, 11 mg CaCl₂, 54 mg de mucina y 185 mg de alfa-amilasa en 25 mL agua. El pH se ajusta a 7 con HCl e NaOH 1 M. Se sometió a un baño de agitación orbital durante 5 min a 37°C. Posteriormente, se adicionó 25 mL de fluido gástrico simulado (SGF), el cual se preparó con 100 mg de NaCl, 0,35 ml de HCl 36 p/v y 160 mg de pepsina en 50 mL de agua, se ajustó el pH a 2 y se sometió a un baño de agitación orbital durante 2 horas a 37°C. Después de esto, se ajustó el pH a 7 y se agregó 25 mL del fluido intestinal simulado (SIF) el cual

se preparó con 340 mg de K_2HPO_4 , 440 mg de NaCl, 320 mg de pancreatina en 50 mL de agua, se mezcló durante 2 horas en un baño de agitación orbital a 37°C.

Para determinar la cantidad del aceite disponible después de la digestión (%AO), se filtró las MC y el aceite liberado fue extraído en ampolla de decantación con tres porciones de 30 ml de n-hexano. El solvente se evaporó completamente en evaporador al vacío y el aceite fue cuantificado gravimétricamente (wf) y comparado con la cantidad de aceite inicial, contenido en las MC. El %AO fue calculado según la siguiente ecuación:

$$\%AO = (wf / wi) \times 100 \quad (4)$$

3.3. Resultados y discusiones

- Aspecto microscópico de la SPI antes de impregnar

Se estudió la morfología de las MP en un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM-SIGMA, Alemania) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación - UNC, para analizar el tamaño, la porosidad y la estructura de las micropartículas.

Se analizaron tres muestras diferentes, una muestra SPI nativa, sin secar, otra de SPI secada en secador escala laboratorio (Mini Spray Dryer Büchi B-290, BÜCHI Labortechnik AG, Suiza) y otra aireada y secada en Mini Spray Dryer Büchi B-290.

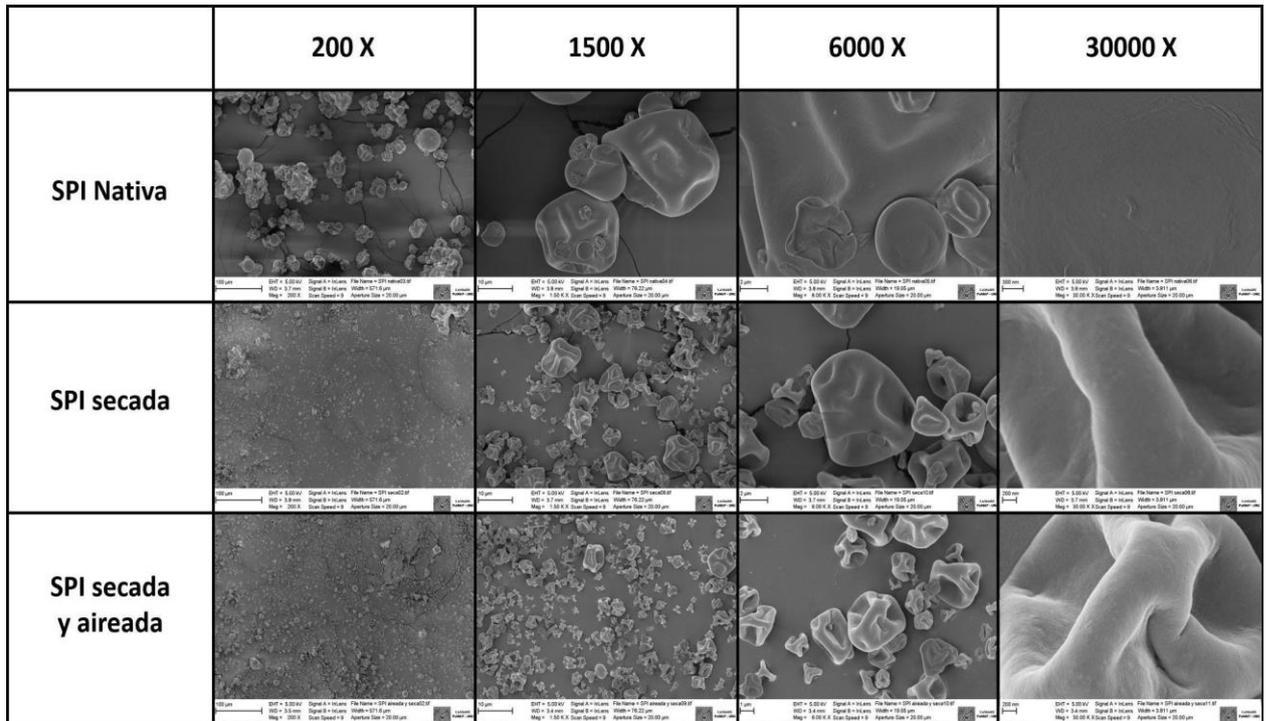


Figura 16. Micrografías superficiales de SPI nativa, SPI seca, SPI secada y aireada.

Como se visualiza en la figura 16, se observó que:

- Muestra SPI nativa: El rango de tamaño de partículas varió entre 10 μm y 50 μm con formas esféricas algo deformadas, sin la presencia de poros ni grietas.
- Muestra SPI secada: Se observaron partículas de menor tamaño respecto a la muestra SPI nativa las cuales se encontraron en un rango de 1 a 10 μm , sin la presencia de poros ni grietas.
- Muestra SPI aireada y seca: Se encontraron partículas similares a las de la muestra SPI seca, en cuanto a su tamaño, forma y superficie, sin la presencia de poros ni grietas.

Como se observa en las imágenes tomadas en el microscopio a diferentes magnificaciones (200x, 1500x, 6000x y 30000x), la muestra de SPI secada en el secador spray presenta menor tamaño respecto a la que no fue secada, lo cual representa una ventaja para la impregnación de aceite, debido a la mayor área superficial de este material. Por otro lado, no se encontraron diferencias entre la SPI seca que sufrió el proceso de aireado respecto de la que no, por lo cual se eligió trabajar con la SPI secada en el Mini Spray Dryer, sin airear. A esta muestra la llamaremos a partir de ahora micropartículas (MP).

Se estudió la distribución del tamaño de partículas, utilizando un analizador de distribución de tamaño de partículas por dispersión de láser (HORIBA Scientific, LA-960, Tokio, Japón). Vale remarcar que esta metodología resulta más adecuada para el estudio del tamaño de estos materiales, ya que realiza una medición representativa de la totalidad de la muestra, mientras que en la determinación mediante la utilización de las micrografías SEM, solo una pequeña proporción de la muestra es analizada.

El índice de refracción de la SPI se fijó en 1,4. El promedio (μm), D10 (μm), D50 (μm), D90 (μm) fueron los parámetros determinados para analizar las curvas de distribución del tamaño de partícula. Las mediciones se realizaron por duplicado para las muestras de proteínas de soja sin secar (SPI) y las micropartículas obtenidas luego del proceso de secado (MP).

Se puede observar en la figura 17, que la SPI sin secar posee una distribución de tamaño de partículas bimodal con un tamaño promedio de $80 \pm 7 \mu\text{m}$, un D10, D50 y D90 de 23 ± 0 , 55 ± 2 y $180 \pm 23 \mu\text{m}$, respectivamente, mientras que las micropartículas secas (MP) mostraron una distribución unimodal con un tamaño promedio de $8 \pm 1 \mu\text{m}$, un D10, D50 y D90 de 5 ± 1 , 9 ± 5 y $14 \pm 3 \mu\text{m}$, respectivamente. A partir de estos datos, se pudo concluir que el proceso de secado posibilita obtener micropartículas de menor dispersión y tamaño respecto a la SPI sin secar. Estos resultados coinciden con los observados por micrografías SEM.

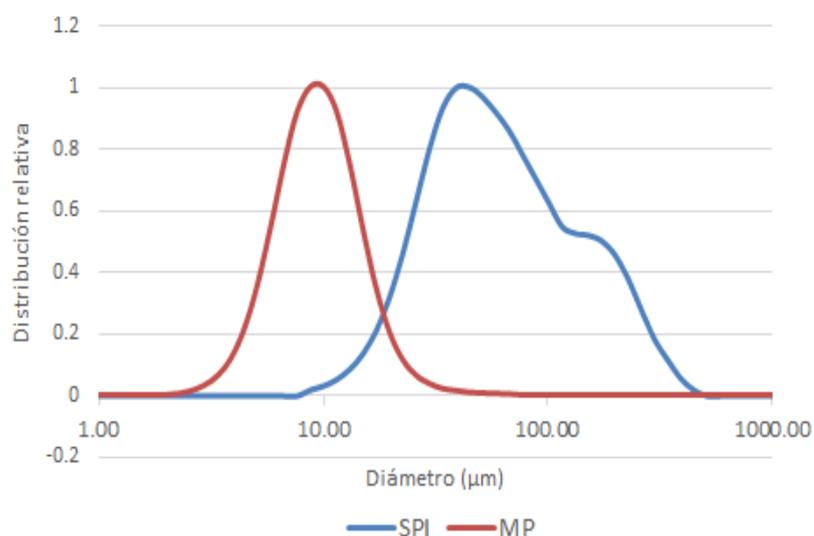


Figura 17. Distribución de tamaño de partículas del aislado de proteínas de soja (SPI) y las micropartículas obtenidas por secado (MP).

- Eficiencias del proceso

Como se puede observar en la tabla V, los resultados del proceso de impregnación, expresados como %ER y %EE, fueron positivos para los diferentes ensayos, es decir, se logró impregnar el aceite en las MC obteniendo valores máximos de 31,23% para ER y 99,27% para EE.

Tabla V. Resultados de los ensayos de impregnación.

Ensayo	Alcohol (ml)	P (bar)	T (°C)	%ER	%EE
E1	0	100	40	10	22,9
E2	0	100	40	18,21	96,05
E3	0	160	60	21,77	36,26
E4	0	160	60	21,1	97,57
E5	0,5	160	60	18,47	77,59
E6	0,5	160	60	31,23	98,76
E7	0,5	100	40	18,54	77,93
E8	0,5	100	40	25,7	97,55
E9	0,5	100	60	12,04	98,73
E10	0,5	100	60	24	99,27
E11	0,5	160	40	23,15	70,24
E12	0,5	160	40	25,97	96,1
E13	0	160	40	15,81	39,16
E14	0	160	40	20,06	95,41
E15	0	100	60	5,89	94,08
E16	0	100	60	2,71	78,29

Con el fin de poder determinar cuantitativamente el efecto de las variables analizadas e identificar las condiciones más favorables se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados, mediante el programa estadístico Statgraphics Centurion 16.103. El análisis ANOVA particiona la variabilidad de una respuesta en componentes separados para los efectos de cada una de las variables analizadas. Prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En nuestro análisis se considera que el efecto de una variable es significativo si tiene un valor-P asociado menor a 0,05 para un nivel de confianza del 95%.

La tabla VI muestra los resultados del análisis ANOVA para la eficiencia de retención (ER%) como respuesta. Se observa que la presencia de alcohol y la presión tienen efecto significativo sobre la retención de aceite, mientras que la temperatura de operación y las interacciones entre variables no son significativas. Esto se puede observar gráficamente en el diagrama de Pareto presentado en la Figura 18 y en los gráficos de la Figura 19.

Tabla VI. Análisis de varianza (ANOVA) para la eficiencia de retención (%ER):

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: ACOHOL	323,329	1	323,329	12,98	0,0041
B: PRESIÓN	295,053	1	295,053	11,85	0,0055
C: TEMP	23,1933	1	23,1933	0,93	0,3553
AB	31,8604	1	31,8604	1,28	0,2821
AC	7,23809	1	7,23809	0,29	0,6006
BC	112,961	1	112,961	4,54	0,0566
Error total	273,981	11	24,9074		
Total (corr.)	1281,39	17			

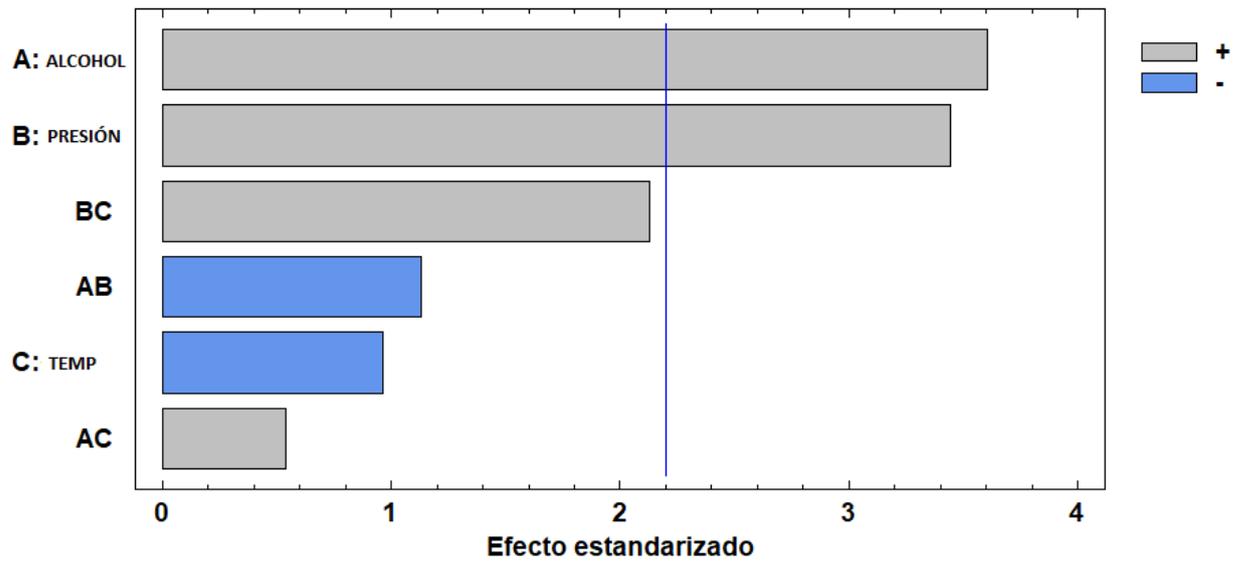


Figura 18. Diagrama de Pareto estandarizado para %ER.

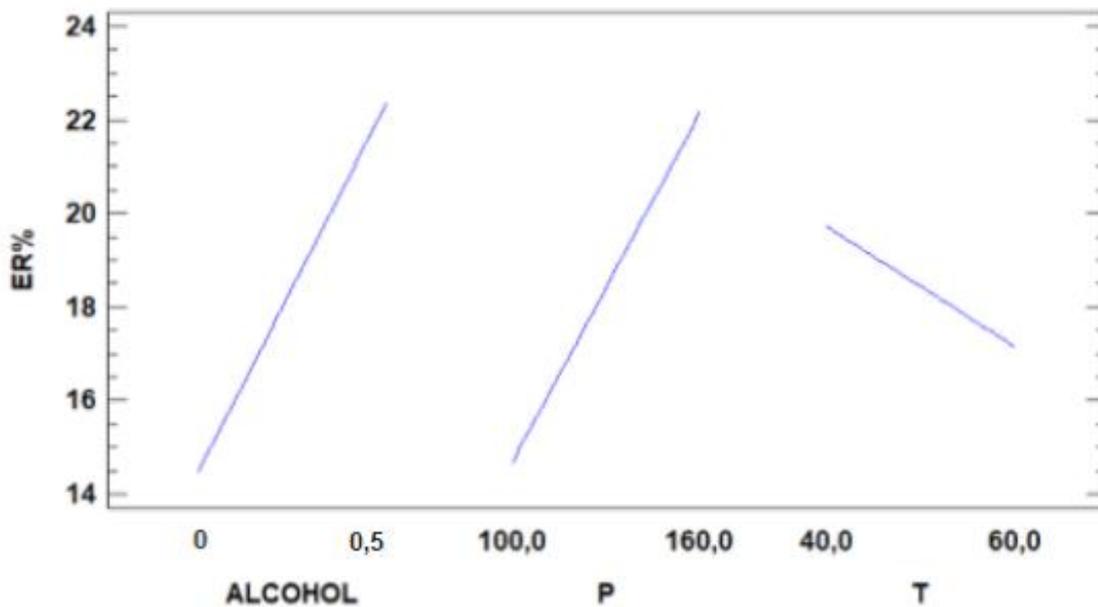


Figura 19. Efectos principales para %ER.

Se puede ver en la tabla VII, cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Se observa que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande es igual a 1,03125. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión.

Tabla VII. Efectos estimados para %ER.

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	18,532	1,18962	
A: ACOHOL	8,60792	2,38913	1,03125
B: PRESIÓN	8,22292	2,38913	1,03125
C: TEMP	-2,29591	2,37924	1,0101
AB	-2,69091	2,37924	1,0101
AC	1,28792	2,38913	1,03125
BC	5,08792	2,38913	1,03125

Como se observa, dentro de los rangos estudiados y a las condiciones fijadas de tiempo (2 horas) y velocidad de despresurización (6 bar/min), el incremento en la presión de impregnación y el uso de alcohol como cosolvente tienen un efecto positivo sobre la retención de aceite.

La tabla VIII muestra los resultados del análisis ANOVA para la eficiencia de encapsulación (%EE). En este caso, ningún efecto presenta un valor-P menor que 0,05, indicando que no son significativamente diferentes con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla VIII. Análisis de varianza para %EE.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: ALCOHOL	2016,39	1	2016,39	3,04	0,1093
B: PRESIÓN	99,4416	1	99,4416	0,15	0,7062
C: TEMP	533,633	1	533,633	0,8	0,3893
AB	1,70378	1	1,70378	0	0,9605
AC	1,46161	1	1,46161	0	0,9634
BC	178,386	1	178,386	0,27	0,6146
Error total	7307,51	11	664,319		
Total (corr.)	9994,06	17			

En conclusión, el análisis estadístico indica que es conveniente operar a mayor presión (160 bar) y con agregado de alcohol para incrementar el %ER, mientras que los resultados de %EE no presentaron correlación con las variables operativas estudiadas. Como la temperatura no parece tener un efecto significativo, puede ajustarse al valor más conveniente. Desde el punto de vista de la preservación del aceite, resulta más adecuado trabajar a temperaturas bajas. De este modo, se

identificó como mejor conjunto de condiciones la operación a 160 bar, 40°C y con agregado de alcohol, correspondiente a una %ER máxima de 25,97% y una %EE máxima de 97,24%.

Una vez seleccionadas estas condiciones, se procedió a evaluar cómo varían la %ER y la %EE con el tiempo de operación, es decir, analizar si aumentando el tiempo de contacto en la celda de impregnación, se logra incrementar la eficiencia. Tratándose de un proceso de transferencia de masa, en donde la difusión de las moléculas de aceite desde la fase fluida al interior de las microcápsulas juega un papel clave, es esperable que el proceso presente una cinética, en donde la cantidad de aceite incorporado aumente con el tiempo hasta llegar a un valor máximo (saturación).

Se realizaron, por lo tanto, ensayos de impregnación con 1, 2, 4, 6 y 8 horas de contacto, manteniendo fijas las demás condiciones en los valores óptimos seleccionados previamente. La tabla IX muestra los resultados obtenidos para %ER y %EE.

Tabla IX. Resultados de eficiencias variando el tiempo de impregnación.

Ensayo	Alcohol (ml)	P (bar)	T (°C)	%ER	%EE
E1	0	100	40	10	22,9
E2	0	100	40	18,21	96,05
E3	0	160	60	21,77	36,26
E4	0	160	60	21,1	97,57
E5	0,5	160	60	18,47	77,59
E6	0,5	160	60	31,23	98,76
E7	0,5	100	40	18,54	77,93
E8	0,5	100	40	25,7	97,55
E9	0,5	100	60	12,04	98,73

E10	0,5	100	60	24	99,27
E11	0,5	160	40	23,15	70,24
E12	0,5	160	40	25,97	96,1
E13	0	160	40	15,81	39,16
E14	0	160	40	20,06	95,41
E15	0	100	60	5,89	94,08
E16	0	100	60	2,71	78,29

Se calcularon los valores promedio \pm desvío estándar para cada tiempo, expresado en la tabla X.

Tabla X. Resultados promedio de eficiencias variando el tiempo.

Tiempo (hs)	Promedio %ER	Promedio %EE
1	18,93 \pm 0,92	92,09 \pm 2,51
2	24,56 \pm 2,00	83,17 \pm 18,28
4	34,61 \pm 5,51	95,45 \pm 2,16
6	10,65 \pm 6,12	81,75 \pm 6,14
8	20,20 \pm 0,00	91,06 \pm 0,00

Si se grafican estos valores (Figura 20), podemos observar que la eficiencia aumenta con el tiempo de contacto hasta llegar a un máximo a las 4 horas, produciéndose luego una disminución.

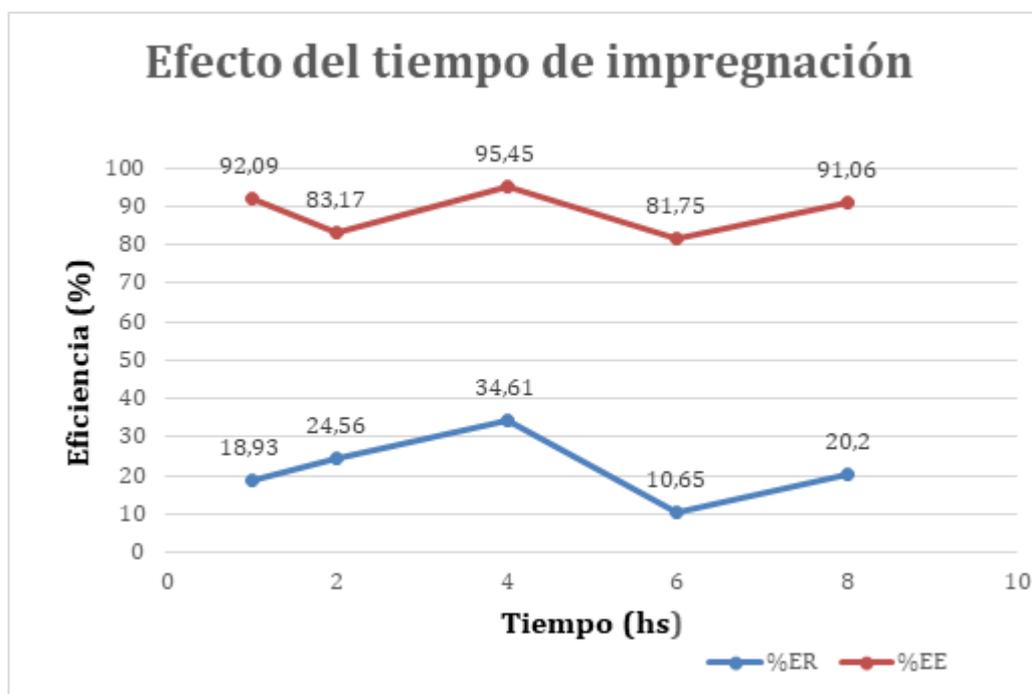


Figura 20. Efecto del tiempo en la eficiencia de impregnación.

Este comportamiento sugiere que la transferencia de masa de aceite entre la fase fluida y las microcápsulas puede seguir un mecanismo más complejo, en donde los fenómenos superficiales (como la adsorción) jueguen un papel relevante, además de la difusión simple.

Una vez definidas las condiciones óptimas de operación, se prosiguió a evaluar todas las propiedades del aceite de chía impregnado en las MC a 160 bar, 40°C, con 10% de alcohol y a un tiempo total de contacto de 4 horas.

- Contenido de humedad

En la tabla XI se puede ver que la humedad de las MP es menor que la humedad de las MC. Esto se debe a que ambas determinaciones se realizaron en diferentes días y al ser muy higroscópicas, su humedad varía con la humedad del ambiente.

Tabla XI. Contenido de humedad en MC impregnadas.

%H antes de impregnar	%H después de impregnar
5,18 ± 0,08	7,7 ± 0,40

- Morfología y tamaño de las microcápsulas

Como se observa en la figura 21, las partículas observadas fueron esféricas con algunas “deformaciones o abolladuras”, presentando un rango de tamaños de 1 a 10 micrómetros, sin la presencia de grietas ni poros. No se observan allí cambios morfológicos significativos en las microcápsulas impregnadas, en comparación a las sin impregnar, con lo cual se puede decir que el proceso de impregnación no altera la estructura superficial del material.

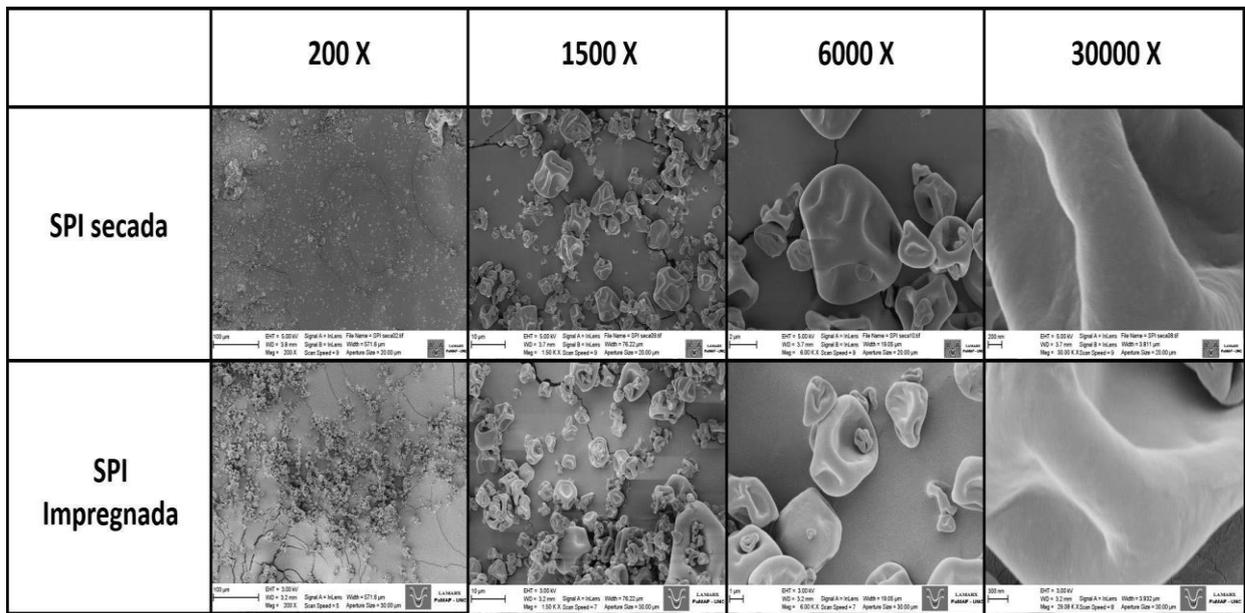


Figura 21. Micrografías superficiales de SPI seca y SPI seca e impregnada.

- Determinación del valor de hidroperóxidos (HPV)

Los resultados de la tabla XII expresan los valores de HPV de las MC impregnadas en las condiciones óptimas determinadas con anterioridad, estudiando su variación de HPV a los días 0, 15, 30 y 60. Se determinó también el HPV del aceite sin encapsular a los días 0, 15, 30 y 60 de almacenamiento. Las muestras fueron guardadas en frascos color caramelo en una cámara con atmósfera controlada a 1,4 bar, 40% humedad, 40°C. Cada muestra se analizó por duplicado.

Tabla XII. HPV de MC y AC a 0, 15, 30 y 60 días impregnado en cond. óptimas.

ENSAYO	CONDICIONES	HPV PROMEDIO
MC 1	0	1,75 ± 0,10
MC 2	15	1,72 ± 0,56
MC 3	30	1,79 ± 0,08
MC 4	60	0,86 ± 0,00
AC 1	0	1,51 ± 1,06
AC 2	15	3,25 ± 1,05
AC 3	30	4,51 ± 0,94
AC 4	60	13,13 ± 0,66

Para comprender los valores de una manera más clara, se los grafica (Figura 22). Analizando los valores obtenidos para muestras recién preparadas (tiempo cero), podemos observar que el proceso de impregnación no produjo deterioro oxidativo sobre el aceite ya que se determinaron valores similares de HPV para las muestras encapsuladas y sin encapsular. Por otro lado analizando los valores de HPV a diferentes tiempos de almacenamiento, se pudo observar un incremento muy marcado de HPV para las muestras de aceite no encapsulado (AC), mientras que este valor permanece constante en valores bajos e iguales a los determinados para un aceite de óptimas condiciones para las muestras de aceite encapsulado. Esta diferencia viene dada por el efecto protector ejercido por el material de pared de las MC (SPI) sobre el aceite contenido en ella, el cual evita su oxidación en las condiciones de almacenamiento.

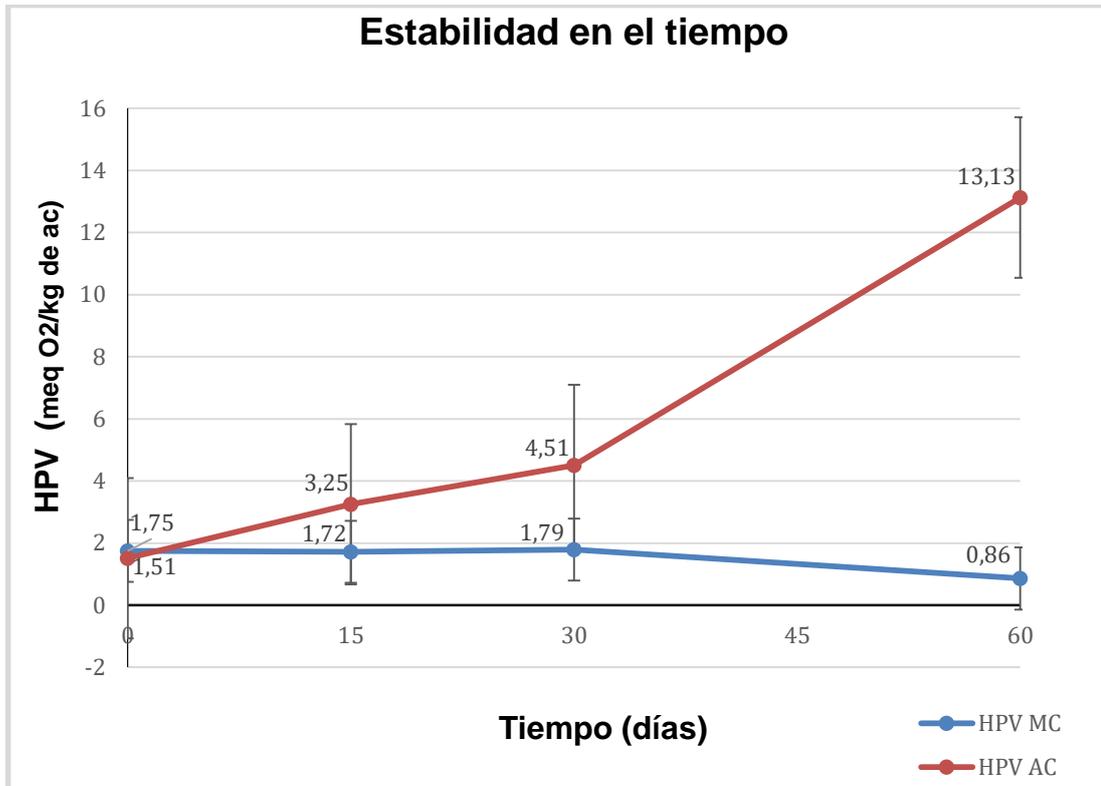


Figura 22. Índice de peróxidos vs tiempo para MC y AC.

Estos resultados se complementan con las determinaciones a 90 y 120 días de almacenamiento las cuales se encuentran actualmente en proceso.

Con el fin de estudiar la influencia de otras variables operativas sobre el HPV, se realizaron dos impregnaciones variando presión y temperatura y se estudió el HPV de las mismas a tiempo 0 (tabla XIII).

Siendo:

MC 5: Muestra impregnada a 60°C, 160 bar + etanol

MC 6: Muestra impregnada a 40°C, 160 bar

AC 5-6: Aceite sin sufrir el proceso de impregnación

Tabla XIII. HPV de MC y AC para diferentes variables

ENSAYO	CONDICIONES	HPV PROMEDIO
MC 5	Tiempo 0	2.73 ± 1,53
MC 6	Tiempo 0	2.06 ± 0,72
AC 5-6	Tiempo 0	2.46 ± 0

Mediante estas determinaciones se pudo comprobar el efecto protector de las MC sobre el aceite de chía, donde no se observó variaciones significativamente el HPV con respecto a la muestra de aceite sin impregnar. El hecho de observarse este efecto tanto para la muestra impregnada bajo las condiciones óptimas como para estas impregnadas bajo otras condiciones nos ratifica que las variables operacionales no tienen influencia directa sobre %EE, ya que en todos los casos el aceite se encuentra similarmente encapsulado (en cuanto a su distribución encapsulado-libre por poseer valores similares de %EE) por lo que el efecto protector es similar.

- Composición de ácidos grasos

Se realizó una comparación con los parámetros estándar de calidad y composición del aceite chía de óptima calidad extraídos de bibliografía (Martínez y otros, 2015) los cuales son observados en la tabla XIV.

Tabla XIV. Calidad y composición del aceite de chía.
(Martínez y otros, 2015)

Parameter ^a	CO
Acid value (% oleic acid)	0.13 ± 0.003
Hydroperoxide value (meq O ₂ kg ⁻¹ oil)	ND
Conjugate dienes (K ₂₃₂)	1.42 ± 0.05
Conjugate trienes (K ₂₇₀)	0.15 ± 0.02
Oxidative stability index (h)	1.14 ± 0.10
<i>Tocopherol content (µg/g oil)</i>	
α tocopherol	ND
β tocopherol	ND
γ tocopherol	651 ± 41.9
δ tocopherol	64.8 ± 2.68
Carotenoids (µg/g oil)	5.41 ± 0.09
Chlorophylls (µg/g oil)	4.66 ± 0.06
Total Phenols (µg/g oil)	49.1 ± 3.96
<i>Fatty acid composition (relative abundance)</i>	
Palmitic acid (16:0)	7.46 ± 0.12
Palmitoleic acid (16:1)	0.05 ± 0.01
Heptadecanoic acid (17:0)	0.13 ± 0.01
Heptadecenoic acid (17:1)	0.03 ± 0.01
Stearic acid (18:0)	2.98 ± 0.07
Oleic acid (18:1)	7.18 ± 0.12
Linoleic acid (18:2)	20.1 ± 0.13
Linolenic acid (18:3)	61.8 ± 0.38
Arachidic acid (20:0)	0.21 ± 0.02
Eicosenoic acid (20:1)	0.06 ± 0.01
PUFA/MUFA	11.2
Iodine value	213 ± 0.88

^a Mean value ± standard deviation (n = 3). ND: not detected.

Para su mejor interpretación, la figura 23 muestra el perfil de ácidos grasos obtenidos en la corrida cromatográfica del aceite microencapsulado.

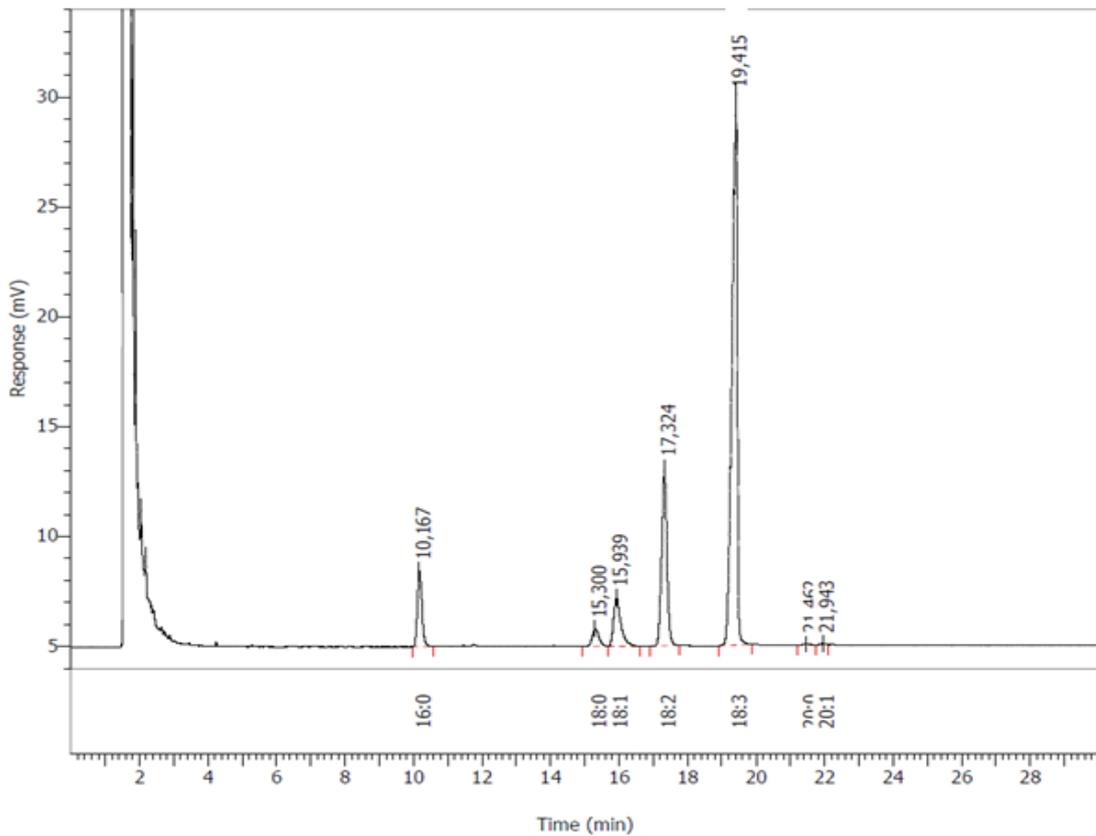


Figura 23. Perfil de ácidos grasos obtenidos por cromatografía gaseosa.
(Martínez y otros, 2015)

Los resultados obtenidos para las diferentes muestras almacenadas por diferentes períodos de tiempo se resumen en las tablas XV, XVI, XVII.

Tabla XV. Composición relativa de ácidos grasos a los 0 días de almacenamiento.

Ácido graso	MC T0	AC T0
Ácido linolénico ω -3 (18:3)	61,85 \pm 0,37	63,27 \pm 0,14
Ácido linoleico ω -6 (18:2)	20,13 \pm 0,04	20,33 \pm 0,16
Ácido oleico ω -9 (18:1)	7,70 \pm 0,19	6,43 \pm 0,16
Ácido esteárico (18:0)	2,62 \pm 0,04	2,56 \pm 0,06
Ácido palmítico (16:0)	7,34 \pm 0,05	7,17 \pm 0,08

Tabla XVI. Composición relativa de ácidos grasos a los 15 días de almacenamiento.

Ácido graso	MC T 15	AC T 15
Ácido linolénico ω-3 (18:3)	62,33	55,55 \pm 0,35
Ácido linoleico ω-6 (18:2)	26,00	23,66 \pm 2,12
Ácido oleico ω-9 (18:1)	3,00	4,20 \pm 0,35
Ácido esteárico (18:0)	2,47	5,61 \pm 0,76
Ácido palmítico (16:0)	6,10	10,68 \pm 0,53

Tabla XVII. Composición relativa de ácidos grasos a los 30 días de almacenamiento.

Ácido graso	MC T 30	AC T 30
Ácido linolénico ω-3 (18:3)	48,36 \pm 2,03	47,65 \pm 5,09
Ácido linoleico ω-6 (18:2)	9,17 \pm 4,51	14,25 \pm 6,25
Ácido oleico ω-9 (18:1)	13,13 \pm 6,23	12,01 \pm 3,45
Ácido esteárico (18:0)	18,36 \pm 5,49	14,09 \pm 2,91
Ácido palmítico (16:0)	11,01 \pm 2,36	12,01 \pm 3,21

Tabla XVIII. Composición relativa de ácidos grasos a los 60 días de almacenamiento.

Ácido graso	MC T 60	AC T 60
Ácido linolénico ω-3 (18:3)	51,12	39,91 \pm 3,30
Ácido linoleico ω-6 (18:2)	20,67	14,67 \pm 0,23
Ácido oleico ω-9 (18:1)	3,25	8,11 \pm 1,90
Ácido esteárico (18:0)	14,34	18,88 \pm 2,17
Ácido palmítico (16:0)	10,11	18,31 \pm 1,02

Mediante estas cuantificaciones relativas se pudo observar una tendencia similar a la alcanzada mediante la determinación de HPV. A tiempo 0 no se observó variación en la proporción de ácidos grasos entre las muestras de aceite encapsulado y sin encapsular, siendo ambas coincidentes con porcentajes obtenidos para aceites de óptima calidad química. Esto indica que el proceso de microencapsulación no afecta la calidad del aceite debido al efecto protector generado por la microcápsula. Analizando las muestras almacenadas a 15 días podemos observar diferencias marcadas principalmente en la proporción de omega-3. Esta cantidad no se ve alterada para el aceite microencapsulado, mostrando un valor igual al de día cero (óptima calidad química), mientras que la proporción de este ácido graso disminuye marcadamente para la muestra de aceite sin encapsular. Esta es otra clara evidencia del efecto protector generado por la microcápsula sobre el aceite contenido contra la oxidación generada por el tiempo de almacenamiento. A día 30 y 60 se observa que la proporción de omega-3 disminuye de igual forma para ambas muestras (encapsulado y sin encapsular), lo que parecería no ir en la tendencia encontrada hasta día 15. Estos resultados son preliminares, encontrándose en proceso las determinaciones a 90 y 120 días de almacenamiento.

- Test de Rancimat

Se llevó a cabo la determinación del tiempo de inducción del aceite microencapsulado y sin encapsular mediante el método rancimat con la finalidad de evaluar el grado de

protección de la matriz encapsulante sobre el aceite. Los tiempos de inducción del aceite microencapsulado presentaron una gran variabilidad por lo tanto no se pudo determinar el factor de protección que ejerce la matriz. A pesar de los esfuerzos realizados en variar la cantidad de microcápsulas utilizadas para la determinación, no se logró generar la cantidad de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos necesarios para incrementar significativamente la conductividad en el vaso de medición (solución acuosa), por lo tanto, la lectura del tiempo de inducción no resultó concluyente.

Es importante destacar que el tiempo de inducción se calcula a través de la 2° derivada de la curva experimental (conductividad vs tiempo), donde el máximo corresponde al tiempo de inducción. Por lo tanto, la falta de reproducibilidad en el tiempo de inducción calculado por el software puede deberse a que la sensibilidad del equipo no permite la correcta detección de la baja cantidad de compuestos liberados, ya sea por la baja proporción de aceite contenido en las microcápsulas o debido a que la mayor cantidad del mismo se encuentra fuertemente retenido dentro de las mismas, lo cual dificulta la oxidación inducida por la temperatura y el flujo de aire, produciendo una escasa cantidad de compuestos volátiles.

- Digestión in-vitro salival, gástrica e intestinal

Tabla XIX. Digestión in-vitro salival, gástrica e intestinal.

w_i	w_f	% AO
0,2734	0,2560	93,64 %

Los resultados expresados en la tabla XIX indican que las MC liberaron el 93.64% del aceite retenido en ellas luego de haber sido sometidas a condiciones gastrointestinales, lo cual posibilitaría su absorción.

CAPÍTULO 4: ELEMENTOS PARA EL DISEÑO DE UN PROCESO A ESCALA INDUSTRIAL

4.1. Introducción

Para casi todas las aplicaciones de los FSC, el equilibrio de fases del sistema dicta muchas veces la viabilidad tanto técnica como económica de un proceso. Conocer el comportamiento de fases del sistema en estudio (es decir, cómo depende el estado de fases del sistema de las condiciones de presión, temperatura y composición) es de fundamental importancia a la hora de seleccionar condiciones de operación adecuadas para un determinado proceso. En el caso de los procesos que involucran FSC, la gran variación de sus propiedades con las condiciones operativas permite incluso “diseñar” el escenario de fases más adecuado para un determinado objetivo. Este enfoque se denomina “Ingeniería del Equilibrio de Fases” (Brignole & Pereda, 2013).

El equilibrio de fases proporciona además información sobre la capacidad de un fluido de disolver la sustancia o mezcla de sustancias de interés, así como la composición de las fases y la selectividad de un solvente. Así, el conocimiento del comportamiento de la solubilidad permite diseñar los cambios adecuados de condiciones para maximizar la cantidad de sustancia de interés disuelta en el FSC, o bien para minimizarla, produciendo su precipitación.

4.2. Modelado y análisis del equilibrio termodinámico de fases

4.2.1. Ecuación de Estado a Contribución Grupal (GC-EOS)

Debido a la falta de datos experimentales para el sistema específico [aceite de chía + CO₂ + etanol], el análisis del equilibrio entre fases se llevó a cabo mediante cálculos con un modelo termodinámico altamente predictivo y comparando con sistemas semejantes reportados en la literatura. El modelo termodinámico utilizado es la Ecuación de Estado a Contribución Grupal (GC-EOS), propuesta por J. Skjold-Jorgensen en 1988.

Los modelos de contribución grupal surgen debido a las dificultades de las EOS cúbicas con reglas de mezclado clásicas y de los modelos de energía de Gibbs de exceso (G^E) clásicos para describir con precisión el comportamiento de sistemas muy asimétricos, es decir, aquellos cuyos componentes presentan grandes diferencias de tamaño y/o fuertes interacciones moleculares.

Los modelos a contribución grupal consideran a las moléculas como una colección de grupos funcionales y tratan a las mezclas como una solución de tales grupos, en donde las interacciones molécula–molécula se consideran como sumas ponderadas adecuadamente de las interacciones grupo–grupo. De este modo, debido a que con unos pocos grupos es posible describir la gran mayoría de los compuestos químicos de interés, este enfoque reduce considerablemente la cantidad de parámetros necesarios para calcular o predecir el equilibrio entre fases de mezclas complejas. Los modelos a contribución grupal utilizan la gran cantidad de información experimental disponible para obtener valores de parámetros grupales que permitan predecir el equilibrio de fases de sistemas para los cuales no hay datos disponibles, es decir que tienen una gran capacidad predictiva.

El modelo GC-EOS se basa en el cálculo de la energía de Helmholtz del sistema (A), la cual está representada por dos términos: uno que describe el comportamiento del gas ideal (A^{id}) y un término residual que representa el efecto de las fuerzas intermoleculares (A^{res}). La energía de Helmholtz residual está dada a su vez por la suma de dos términos: uno que representa el tamaño finito de las moléculas (efecto repulsivo o de volumen libre, A^{rep}) y otro que cuantifica sus fuerzas de interacción (efecto atractivo, A^{atr}):

$$A = A^{id} + A^{res} \quad (5)$$

$$A^{res} = A^{rep} + A^{atr} \quad (6)$$

Diferenciando la energía de Helmholtz con respecto a las distintas variables termodinámicas (utilizando las relaciones termodinámicas clásicas) es posible obtener todas las variables de interés para el equilibrio de fases.

A continuación, se describen los aspectos fundamentales del modelo en su aplicación a mezclas. Las ecuaciones correspondientes se muestran en el Anexo II. Para una derivación rigurosa de estas ecuaciones, referirse a los trabajos de Skjold-Jorgensen (1988).

El término atractivo de la energía residual de Helmholtz se basa en la ecuación clásica de Van der Waals, en lo que respecta a la dependencia primaria con respecto al volumen. La dependencia con respecto a la composición es una versión de la

contribución grupal del modelo NRTL (“non random two liquids”), modelo construido a partir del concepto de composición local.

Los parámetros involucrados en el término atractivo son definidos sobre una base de “segmentos de área” asignados a cada grupo funcional, y se considera que las interacciones tienen lugar a través de las superficies de dichos segmentos. El modelo incluye los siguientes parámetros:

- Número de segmentos de cada grupo i : q_i , calculados como en UNIFAC (modelo de actividad a contribución grupal basado en la idea de composición local más ampliamente utilizado).
- Parámetros energéticos propios de cada grupo i : g_i^* , g_i' , g_i'' , obtenidos a partir del ajuste de datos de presión de vapor de componentes puros.
- Parámetros simétricos de interacción binaria entre un grupo i y un grupo j : k_{ij}^* y k_{ij}' . Éstos son obtenidos a partir del ajuste de datos de equilibrio de fases de sistemas binarios.
- Parámetros asimétricos de no-aleatoriedad: α_{ij} y α_{ji} . Estos parámetros pueden dar mayor flexibilidad al cálculo.

El parámetro de energía atractiva entre dos grupos depende de la temperatura; la temperatura de referencia utilizada para el cálculo de dichas energías es de 600 K en el caso de los grupos submoleculares e igual a la temperatura crítica en el caso de los grupos moleculares, es decir, moléculas constituidas por un solo grupo (por ejemplo, el CO₂).

El término repulsivo en el modelo GC-EOS se estima a partir de la ecuación de Carnahan-Starling (modelo construido a partir del concepto de esferas rígidas) extendido a mezclas. Los únicos parámetros requeridos son los diámetros moleculares (d_i) que caracterizan a cada sustancia de la mezcla que se está representado. Es decir que este término es de carácter molecular, y no grupal. Dicho diámetro es una función de la temperatura y del diámetro crítico característico de cada sustancia (d_c), el cual se calcula en las condiciones del punto crítico por medio de la ecuación:

$$d_c = \left(\frac{0.08943RT_c}{P_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

La tabla de parámetros original presentada por Skjold-Jorgensen fue obtenida a partir del ajuste de datos experimentales de equilibrio de una gran variedad de sistemas, sobre un amplio rango de temperaturas y presiones. Posteriormente, distintos autores fueron ampliando dicha tabla, para incorporar nuevos grupos funcionales e interacciones. La última revisión actualizada de la matriz de parámetros de la GC-EOS fue presentada por T. Fornari (2007). Los grupos y parámetros utilizados en este proyecto corresponden principalmente a los de dicha revisión.

4.2.1.1. Subrutina de cálculo

La GC-EOS ha sido implementada como modelo termodinámico en una serie de subrutinas de cálculo, utilizadas para el ajuste de parámetros, cálculo de diagramas de fases, simulación de operaciones unitarias, etc. En este trabajo se utilizó la subrutina GCTHREE (Michelsen, 1982), que permite realizar cálculos de flash multifásico a presión y temperatura constante. La ejecución de esta subrutina requiere cierta información de entrada:

- Número de componentes del sistema, número de grupos funcionales y número de interacciones binarias entre grupos.
- Los parámetros de grupo puro, parámetros simétricos de interacción binaria y los parámetros asimétricos de no-aleatoriedad.
- Temperatura, presión y diámetro crítico de cada compuesto (o un punto de la curva de presión de vapor).
- Temperatura y presión a la cual se desea realizar el cálculo del flash, y la composición de la alimentación de dicho flash.

La información que se obtiene luego del cálculo consiste en el número de fases en el equilibrio, el factor de compresibilidad, la fracción y la composición de cada una de ellas. En los ANEXOS I y II se muestran respectivamente, las planillas de entrada y de salida de esta subrutina.

4.2.2. Equilibrio de fases del sistema [aceite de chía + CO₂ + etanol]

Para determinar cómo se comporta nuestra mezcla ternaria en las condiciones de temperatura y presión utilizadas experimentalmente (40°C - 100 bar; 60°C - 100 bar; 40°C - 160 bar; 60°C - 160 bar) se realizaron cálculos predictivos con el modelo GC-EOS para distintas composiciones globales, de manera de construir diagramas de fase e identificar las regiones en las que el sistema es homogéneo (monofásico) o heterogéneo (bifásico).

Para ello se procedió en primer lugar a “simplificar” la composición del aceite de chía, que es en realidad una mezcla de varios triglicéridos, modelándolo como trilinolenina (es decir, un único triglicérido formado por tres cadenas de ácido linolénico u ω -3), por tratarse del componente mayoritario. De este modo, se modeló el sistema [aceite + CO₂ + etanol] como un pseudo-ternario.

Se utilizó la parametrización reportada por Hernández y otros (2008), quienes estudiaron y modelaron el sistema [trioleína + CO₂ + etanol], pero modificando la estructura grupal del triglicérido para tener en cuenta las insaturaciones adicionales del ácido linolénico.

Una vez obtenidos los diagramas ternarios para las cuatro condiciones de presión y temperatura estudiadas (Figuras 24 a 27), se ubicó en ellos los puntos correspondientes a los ensayos experimentales. Para ello se calculó la composición global del sistema dentro de la celda de impregnación para cada caso (teniendo en cuenta las cantidades alimentadas de aceite, CO₂ y etanol), que se presentan en las Tablas XX y XXI en términos de fracciones másicas. En las siguientes figuras se muestran los diagramas de fase calculados. Cada diagrama corresponde a una condición fija de temperatura y presión. Se representa la concentración de CO₂ en el eje de las abscisas y la concentración de etanol en el eje de las ordenadas (la fracción másica de aceite se deduce por diferencia, ya que la suma de las tres debe ser igual a 1). Este tipo de diagramas ternarios se denomina “ortogonales”.

Tabla XX. Fracciones másicas para cada punto experimental (con etanol). TG: aceite de chía modelado como trilinolenina.

	100 bar 40°C	100 bar 60°C	160 bar 40°C	160 bar 60°C
	W	w	w	w
CO ₂	0.23	0.12	0.28	0.24
Etanol	0.06	0.07	0.06	0.06
TG	0.70	0.81	0.66	0.70

Tabla XXI. Fracciones másicas para cada punto experimental (sin etanol). TG: aceite de chía modelado como trilinolenina.

	100 bar 40°C	100 bar 60°C	160 bar 40°C	160 bar 60°C
	W	w	w	w
CO ₂	0.29	0.16	0.82	0.29
TG	0.71	0.84	0.18	0.71
Etanol	0.00	0.00	0.00	0.00

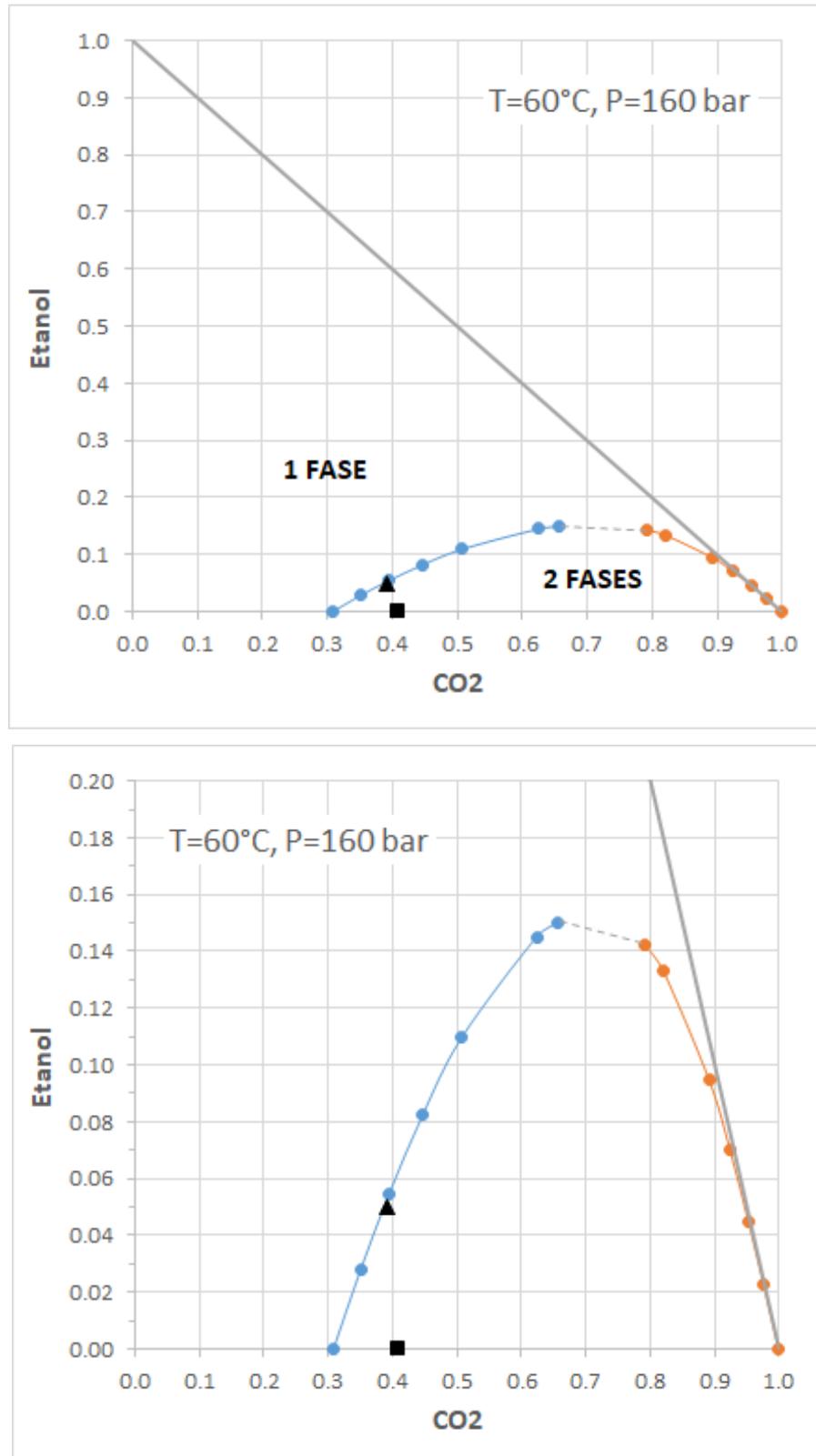


Figura 24. Diagrama ternario [aceite + CO₂ + etanol] a 60°C - 160 bar.
 Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa.
 (■) Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.

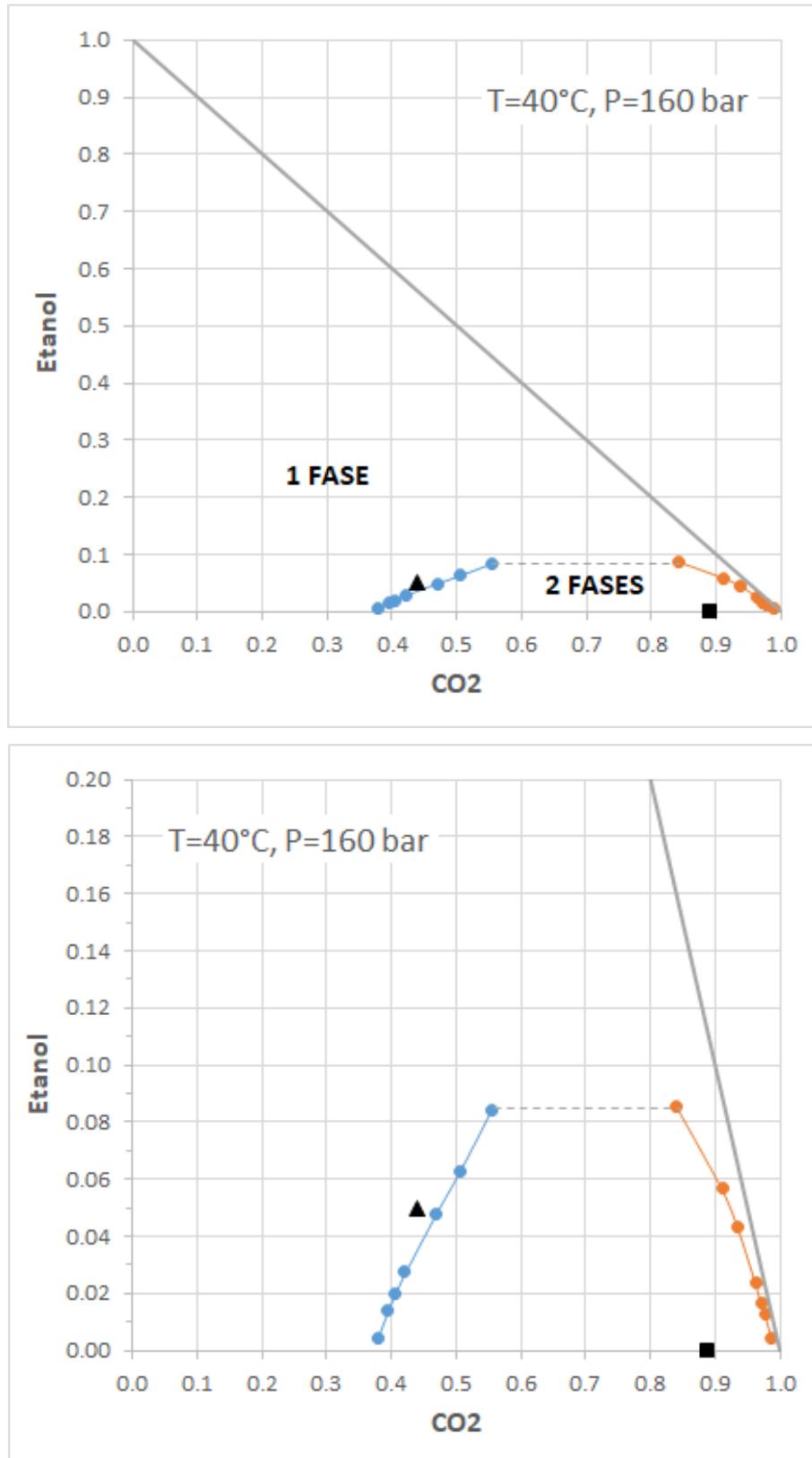


Figura 25. Diagrama ternario [aceite + CO₂ + etanol] a 40°C - 160 bar.

Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa.

(■) Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.

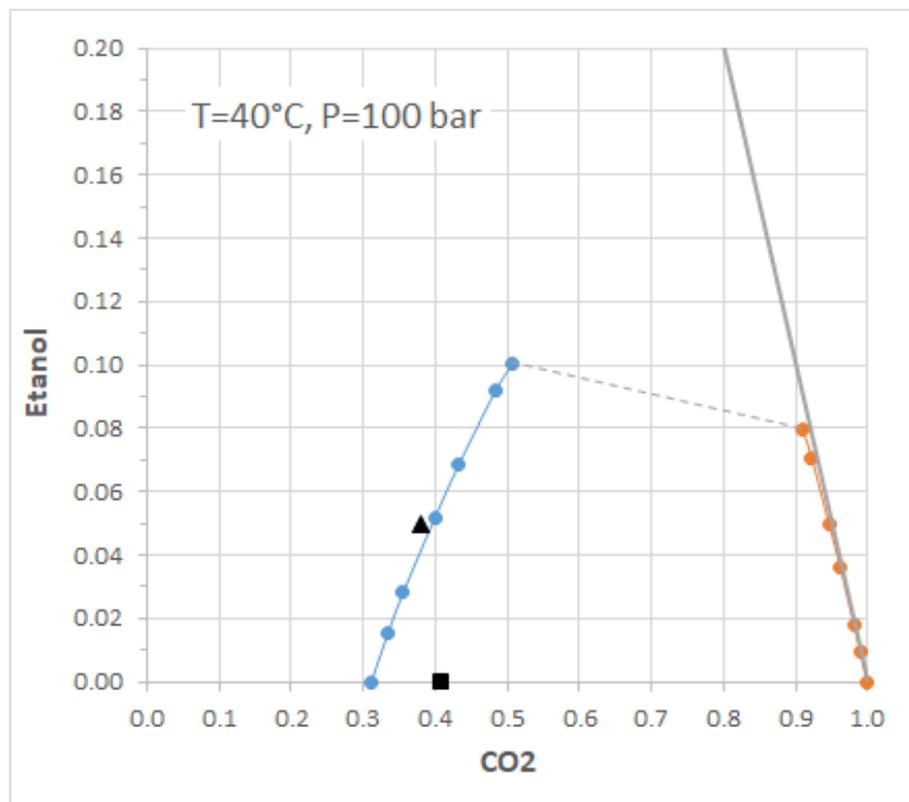
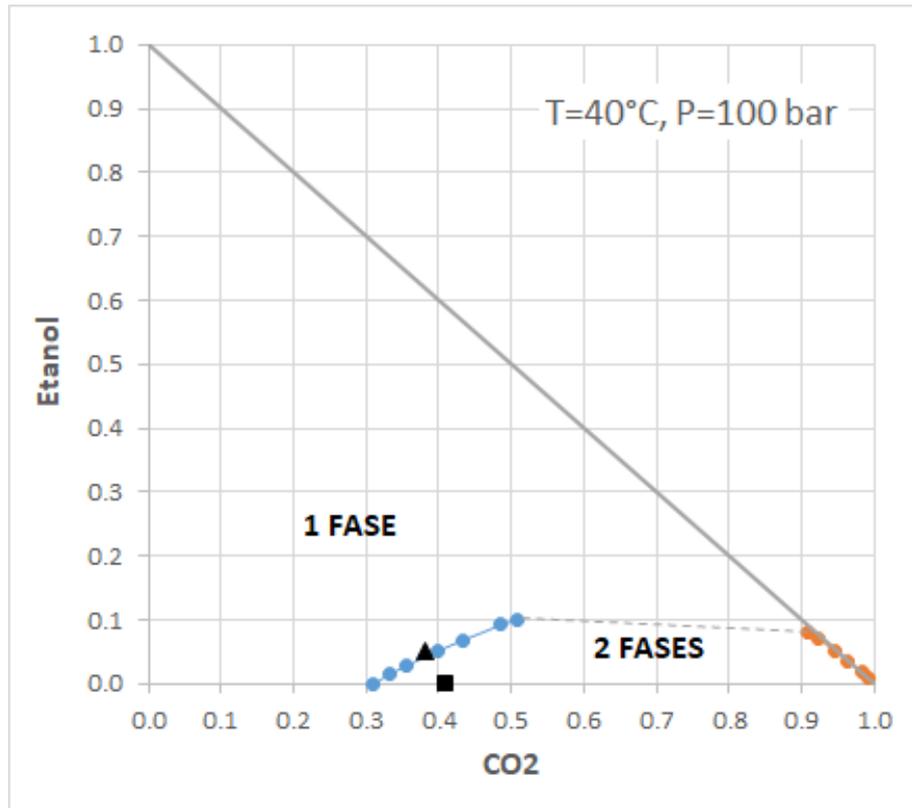


Figura 26. Diagrama ternario [aceite + CO₂ + etanol] a 40°C - 100 bar.
 Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa.
 (■) Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.

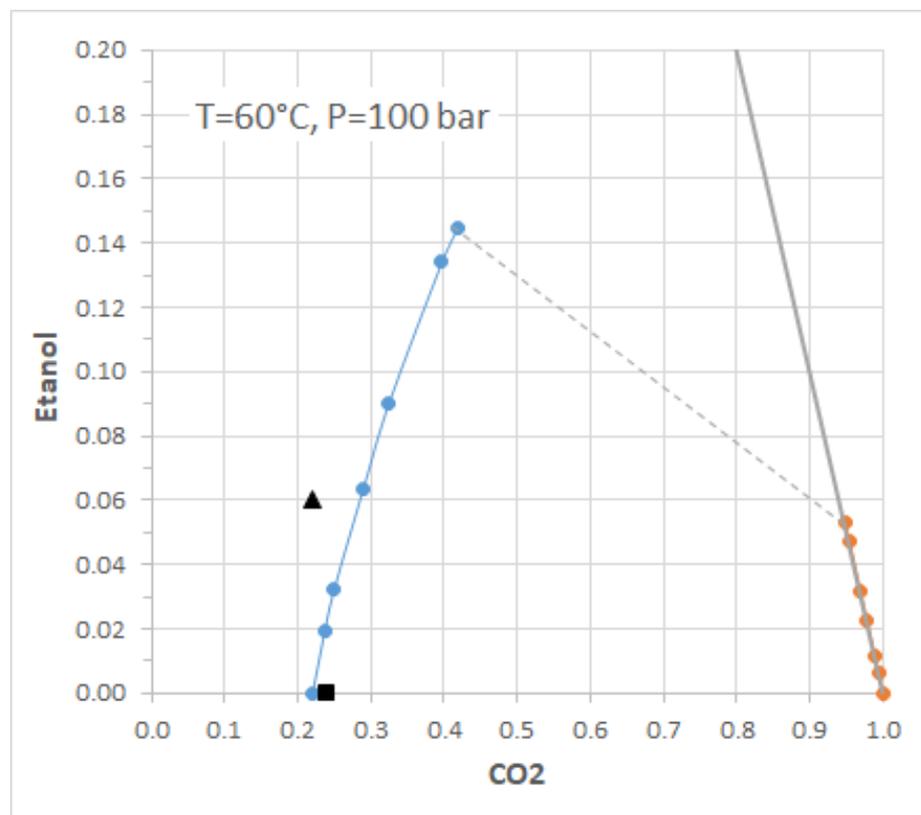
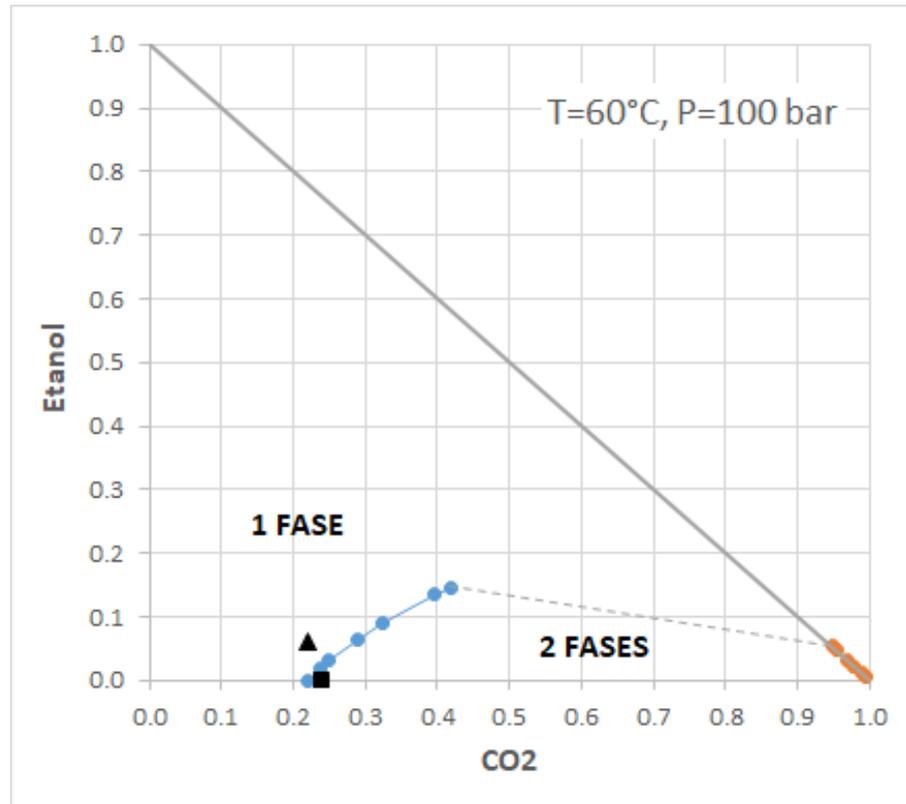


Figura 27. Diagrama ternario [aceite + CO₂ + etanol] a 60°C - 100 bar.

Arriba: diagrama completo. Abajo: zoom de la región operativa.

(■) Punto experimental sin etanol. (▲) Punto experimental con etanol.

4.2.3. Discusión

En primer lugar, se observa que el modelo predice una región de miscibilidad parcial, en donde el sistema se separa en dos fases. De acuerdo al análisis de la composición de las fases, se observa que una de ellas (puntos color naranja) está constituida casi totalmente por CO₂, con pequeñas concentraciones de aceite, mientras que la otra (puntos color azul) contiene gran parte del aceite, con algo de CO₂ disuelto. El etanol se reparte entre ambas fases.

Como se puede ver, el agregado de alcohol reduce la extensión de la región bifásica, ayudando a la disolución mutua del aceite y el CO₂, lo cual se deduce a partir de que el ancho de la campana se reduce a medida que aumenta la concentración de etanol. Como se ha mencionado previamente, este es el fundamento del uso de etanol como cosolvente. Por otro lado, al aumentar la temperatura (de 40 a 60°C, a presión constante), la región bifásica se extiende hacia concentraciones mayores de etanol. En cambio, al aumentar la presión (de 100 a 160 bar, a temperatura constante), la región bifásica se reduce.

Este comportamiento general coincide con el observado por Hernández y otros (2008) para el sistema [trioleína + CO₂ + etanol], como puede observarse en los diagramas contruidos por estos autores en condiciones semejantes a las de este proyecto (Figuras 28 y 29). Estos autores observaron otra región bifásica para mezclas ricas en aceite y etanol (representada por la campana de la izquierda). Es probable que dicha zona bifásica exista también para nuestro sistema, pero no fue considerada por hallarse en zonas de composición alejadas a nuestras condiciones experimentales.

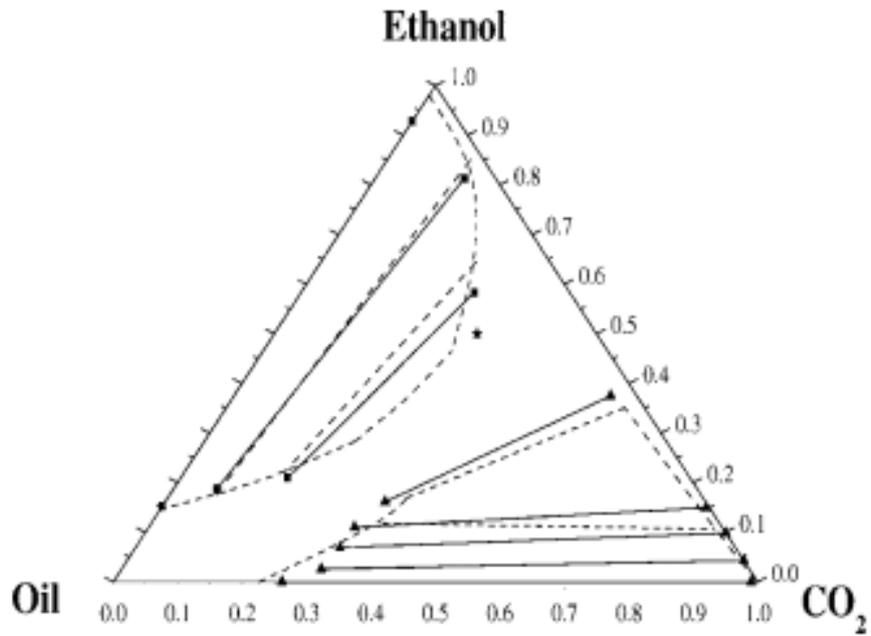


Figura 28. Diagrama de fase de la mezcla pseudoternaria de aceite de girasol (trioleína) + etanol + CO_2 a 40°C y 130 bar. ■, Línea experimental L + L; ▲, experimental L + SC; ★ fase experimental homogénea; - - -, modelo GC-EoS.

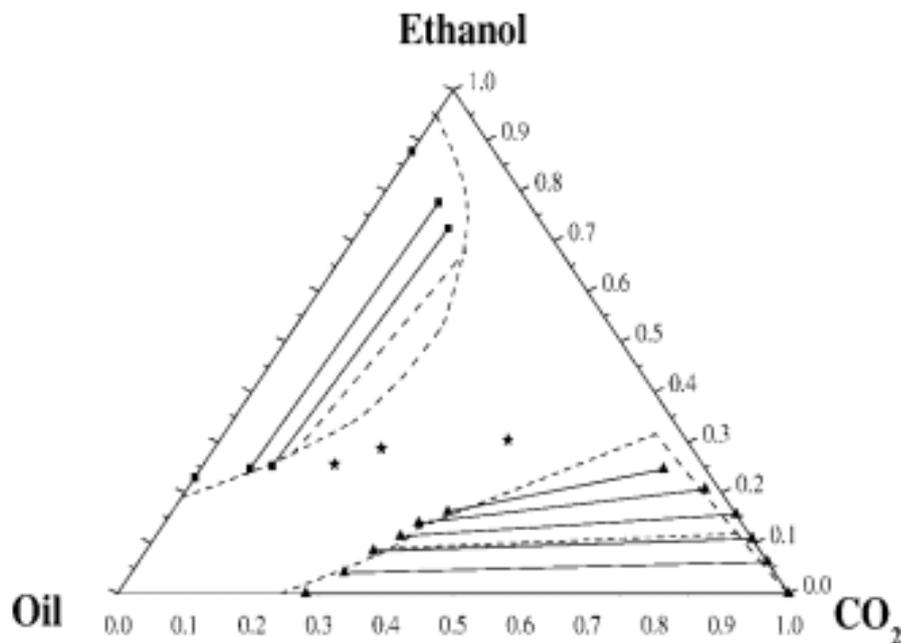


Figura 29. Diagrama de fase de la mezcla pseudoternaria de aceite de girasol (trioleína) + etanol + CO_2 a 60°C y 200 bar. ■, línea experimental L + L; ▲, experimental L + SC; ★ fase experimental homogénea; - - -, modelo GC-EoS.

Dichos autores modelaron el equilibrio de fases del sistema usando el modelo GC-EOS, y se observa que la parametrización aplicada fue capaz de representar correctamente el comportamiento observado.

Analizando nuestros diagramas ternarios, se observa que, en todos los casos de impregnación **sin agregado de etanol**, el punto de operación cae en la zona de miscibilidad parcial entre el aceite y el CO₂, es decir que el sistema se halla separado en dos fases: una fase rica en CO₂ con una baja concentración de aceite (menor al 0,1% en peso) y una fase líquida que contiene la mayor parte del aceite con cierta cantidad de CO₂ disuelto.

Por otra parte, para las operaciones **con agregado de etanol**, las composiciones globales del sistema caen fuera de la campana, excepto para 60°C - 160 bar. Esto quiere decir que el sistema es homogéneo, es decir, el CO₂ es capaz de disolver completamente el aceite y el etanol formando una sola fase.

Desde el punto de vista del proceso de impregnación es conveniente trabajar en condiciones homogéneas (una sola fase), ya que de ese modo la concentración de aceite en la fase CO₂ es mucho mayor que en el caso de sistemas bifásicos, favoreciendo la transferencia de masa desde el fluido hacia las partículas. Además, se elimina la resistencia a la transferencia de masa asociada a la interfase aceite/CO₂, lo cual también favorece la velocidad de impregnación.

Este comportamiento es consistente con los resultados experimentales obtenidos, y da pie a una posible interpretación. El diseño experimental permitió determinar un efecto positivo de la presión y del agregado de etanol en el rendimiento de impregnación, factores ambos que reducen la extensión de la región bifásica. Por lo tanto se puede sugerir que la presencia de etanol, combinado con la presión, fue un factor clave para pasar de un estado bifásico a uno monofásico, lo cual se vio reflejado en mayores eficiencias de encapsulación.

4.2.4. Conclusiones

Los resultados presentados permiten extraer algunas conclusiones aplicables al proceso de impregnación.

Como puede observarse, el modelo GC-EOS representa una útil herramienta para estudiar (al menos de modo preliminar) el comportamiento de fases del sistema, debido a su gran poder predictivo, y al hecho de haber sido utilizado exitosamente en otros sistemas semejantes (con otros aceites) y en rangos de condiciones comparables. No obstante, sería importante corroborar las predicciones del modelo con datos experimentales de equilibrio del sistema específico en estudio. Una vez optimizado, dicho modelo podría ser la base termodinámica para un simulador del proceso de impregnación.

En líneas generales, la buena correspondencia entre los resultados experimentales y los cálculos del modelo confirma que la GC-EOS y el enfoque de pseudocomponentes son herramientas válidas para describir el comportamiento de fases del sistema multicomponente en condiciones de alta presión estudiado en este proyecto integrador. Se determinó que el punto de operación, ubicado en la zona de una sola fase, con etanol, en condiciones de 40°C y 160 bar, la campana es la menos extensa sobre la abscisa representada por la composición másica de CO₂ en las regiones del diagrama de tres fases, pudiendo visualizar la efectividad de las condiciones de impregnación determinadas anteriormente como “más favorables”, existiendo, en ese punto, las mejores eficiencias ya sea para %ER como para %EE.

4.3. Propuesta preliminar del proceso industrial

4.3.1. Esquema de proceso

En base a los resultados y las condiciones seleccionadas (en función de la calidad de las partículas obtenidas), se propone un proceso de encapsulación de aceite de chía asistida por CO₂ supercrítico a escala industrial, representado esquemáticamente en la figura 30.

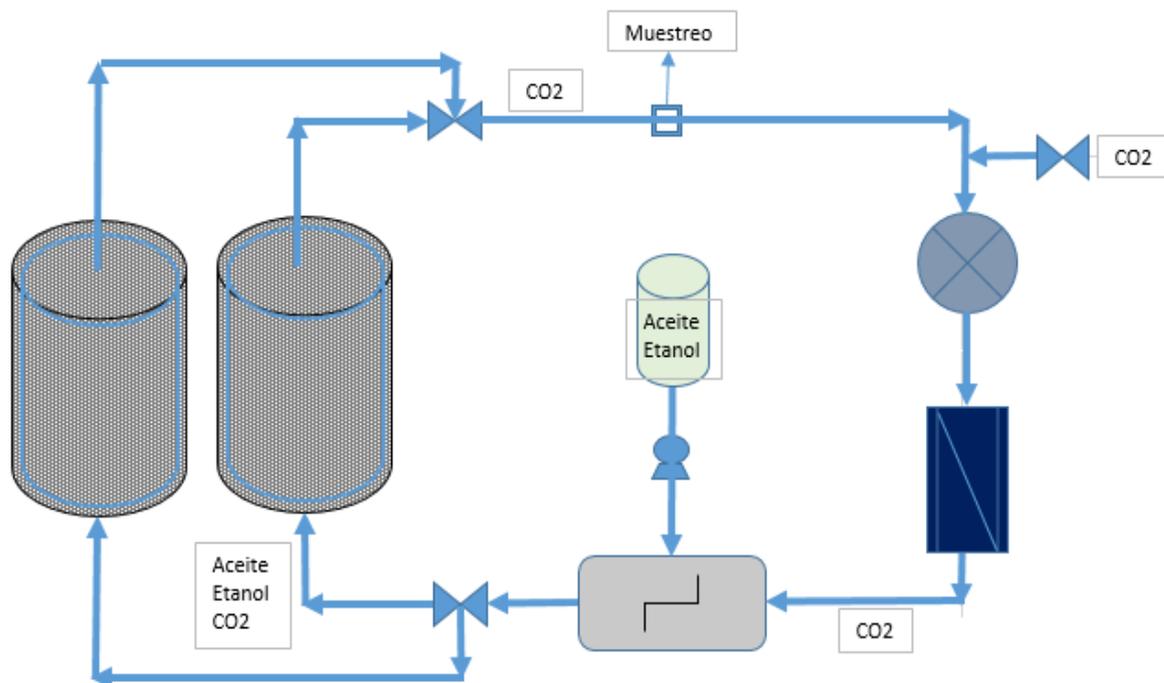


Figura 30. Esquema del proceso industrial de microencapsulación.

El proceso propuesto opera en modo semicontinuo, en donde cada lote de micropartículas se pone en contacto con una corriente continua de CO_2 con aceite y etanol disueltos, hasta lograr su impregnación al nivel deseado. El proceso comprende dos columnas o tanques en donde se cargan las MC, utilizando celdas de malla metálica para contenerlas y permitir el paso de CO_2 . Dichos tanques son de acero inoxidable, resistentes a la alta presión, y cuentan en su base con difusores adecuados para permitir una buena distribución del flujo de CO_2 y evitar efectos de canalización o de flujo preferencial por la pared. Cuentan a su vez con una camisa de calefacción por circulación de agua. Los tanques están conectados en paralelo, vinculados por medio de un sistema de conexiones y válvulas que permiten derivar el flujo de CO_2 hacia uno u otro de ellos, operando de manera alternada: mientras se impregna un lote en el tanque 1 se descargan las partículas impregnadas del tanque 2 y se reemplazan por un lote nuevo, y viceversa.

Los tanques están conectados a un sistema de alimentación y recirculación de CO_2 , que actúa como transportador de la mezcla de aceite y etanol. En el arranque del proceso, se inyecta CO_2 al sistema desde un tanque de almacenamiento, hasta que todo el circuito se encuentre a la presión y temperatura de operación. Este proceso de compresión puede realizarse alternativamente con un compresor o con una bomba, y comprende intercambiadores de calor para ajustar la temperatura. Luego se

interrumpe el suministro de CO₂ y el sistema pasa a modo recirculación, en donde el compresor (o la bomba) actúa en circuito cerrado, haciendo pasar la corriente de CO₂ por un mezclador en donde se inyecta un caudal constante de aceite+etanol desde un tanque de almacenamiento (suficiente para alcanzar la concentración deseada). La mezcla ingresa al tanque de impregnación por el fondo, poniéndose en contacto con las MC. El aceite queda retenido en las MC y por el tope del tanque sale una corriente de CO₂ prácticamente limpia para ser recirculada nuevamente al proceso. En este punto de la línea (salida del tanque) se monitorea, tomando una muestra de la corriente fluida y se analiza por cromatografía, para cuantificar la cantidad de aceite residual disuelto en el CO₂; cuando éste es superior a un valor límite de referencia, esto implica que el lecho de partículas ya está saturado o próximo a la saturación, entonces el proceso de impregnación termina, se desconecta el tanque y se deriva el flujo al otro tanque para que continúe con otro lote de MC. Todas las tuberías y accesorios del sistema deben ser de acero inoxidable, resistente a alta presión y aislado para evitar pérdidas de calor.

4.3.2. Cálculo de consumo energético del ciclo de CO₂

Los procesos que utilizan CO₂ supercrítico requieren generalmente la utilización de una elevada cantidad de dicho fluido, por lo que es fundamental desde el punto de vista económico regenerarlo y reutilizarlo, además de optimizar las condiciones de proceso para aprovechar al máximo su capacidad solvente. El caso particular del CO₂ tiene una ventaja importante respecto de otros solventes supercríticos, y es que puede recuperarse fácilmente y con elevada pureza (>99.9%) por despresurización (parcial o total).

En general, el consumo energético asociado a la compresión y reciclado del CO₂ representa un componente importante de los costos de operación del proceso, por lo que se realizará a continuación una estimación de dicho consumo para el proceso propuesto. En el cálculo se considerarán los cambios de energía asociados a las transformaciones de presión y de temperatura que experimenta la corriente de CO₂, y por consiguiente el consumo eléctrico requerido para la compresión y el consumo de agua en los intercambiadores de calor. Se analizarán las dos alternativas de compresión: (a) modo compresor, (b) modo bomba. Se tendrán en cuenta las siguientes suposiciones:

- la corriente fluida tiene las mismas propiedades termodinámicas que el CO_2 puro: se considera que la concentración de aceite y etanol disueltos es suficientemente baja como para despreciar sus efectos;
- el compresor y la bomba operan adiabáticamente y cuasi-isoentrópicamente;
- la principal pérdida de presión del fluido tiene lugar en el lecho empacado de partículas, despreciándose las pérdidas por fricción en las tuberías.

Los diagramas de temperatura-entropía y presión-entalpía del solvente son una herramienta importante en el diseño y operación de un proceso, en especial en los procesos que utilizan fluidos supercríticos y/o gases densos. Estos diagramas permiten cuantificar el consumo de energía mecánica asociado a las distintas etapas o transformaciones en un proceso (Hegel, 2007).

En la figura 31 se muestra el proceso de impregnación supercrítica diseñado anteriormente, donde se indican las etapas del ciclo termodinámico que tienen lugar durante la impregnación y los equipos asociados que integran el proceso. La figura 32 y 33 muestra un diagrama de temperatura-entropía del CO_2 puro donde se han esquematizado las transiciones que experimenta el solvente a lo largo del proceso de impregnación, cuando la compresión y el reciclo del fluido se realizan a través de un compresor o de una bomba.

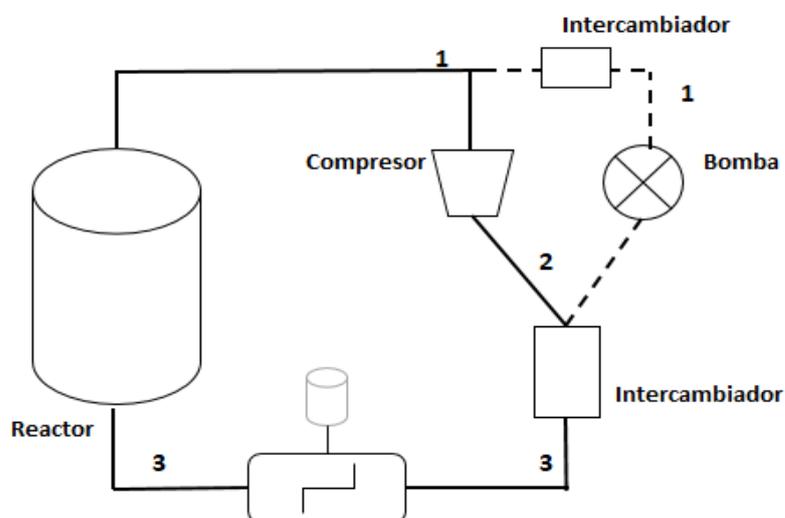


Figura 31. Etapas del proceso de impregnación. Reciclo del solvente a través de:
 (—) compresor, (- - -) bomba.

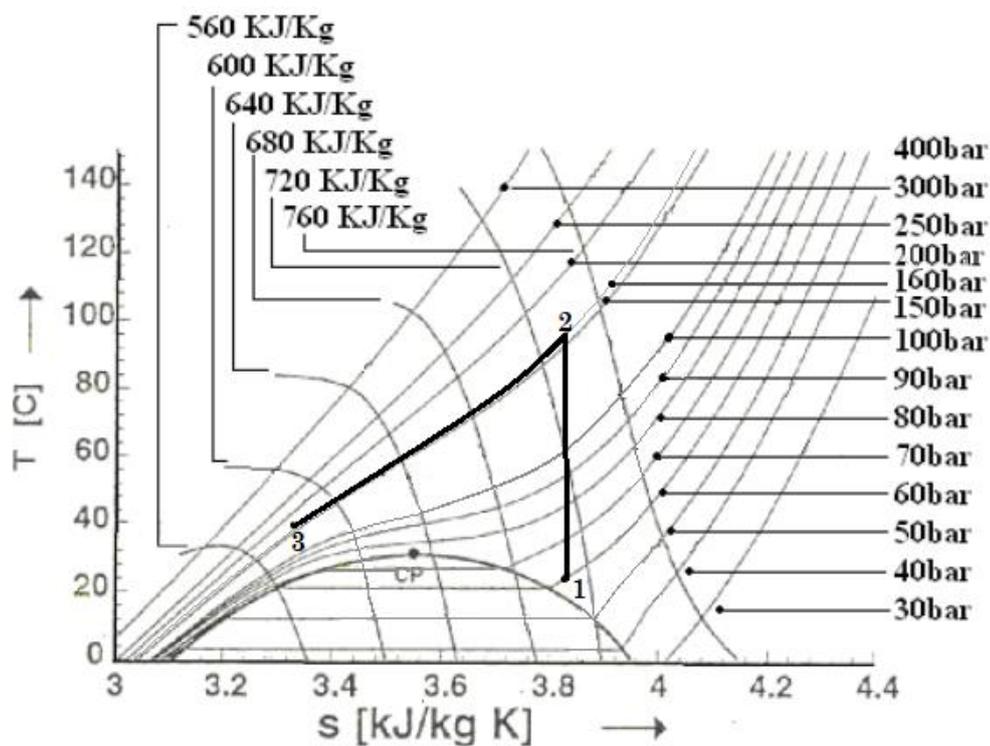


Figura 32. Diagrama Temperatura-Entropía del CO_2 puro para la compresión del solvente usando un *compresor*.

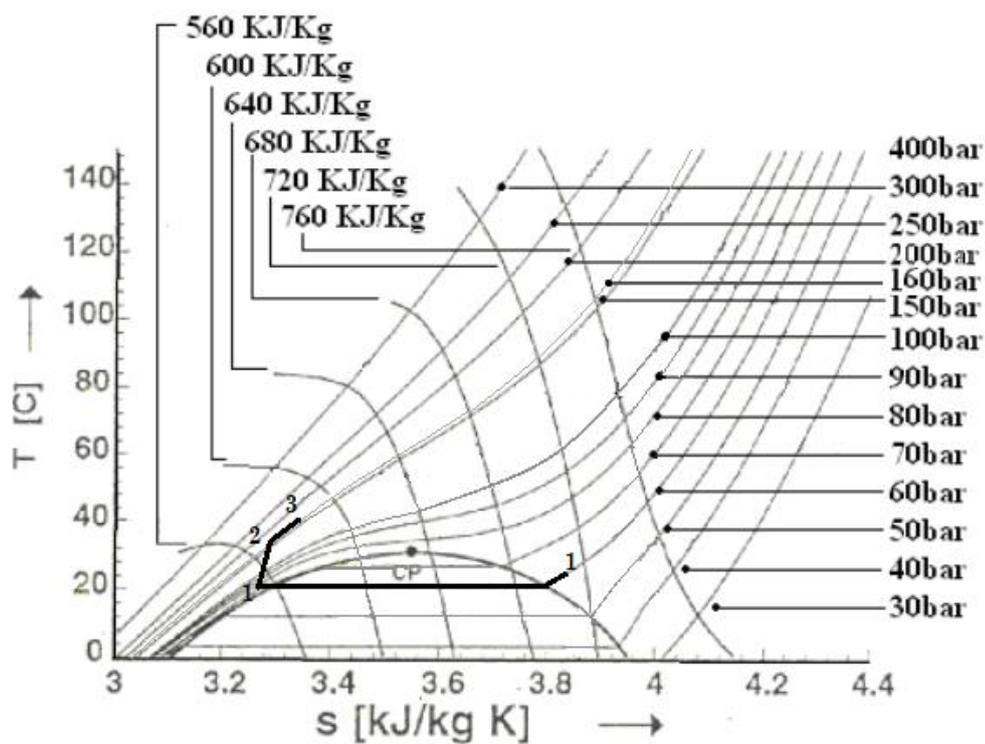


Figura 33. Diagrama Temperatura-Entropía del CO_2 puro para la compresión del solvente usando una *bomba*.

Como se ha mencionado, el ciclo de impregnación tiene dos etapas: en una primera parte se efectúa una presurización del todo el sistema, en donde la *etapa "1-2"* de la figura 32 representa dicha compresión del CO₂ desde las condiciones de almacenamiento (vapor saturado) hasta la presión de impregnación, cuando se lo realiza con un compresor. Se trata de una *compresión cuasi-isoentrópica* debido a que cualquiera sea el equipo seleccionado, el mismo posee una eficiencia de operación que no permite que la compresión se realice en forma ideal.

La compresión produce un aumento de temperatura, por lo cual el CO₂ debe ser enfriado posteriormente hasta la temperatura de operación, esto se muestra en la *etapa "2-3"* de la figura 32. Esta operación se efectúa en forma prácticamente *isobárica* a través de un intercambiador de calor.

Por otro lado, si se utiliza una bomba, la compresión del CO₂ se efectúa en estado líquido, por lo que se precisa licuarlo previamente (*etapa "1-1"* de la figura 33). Como esta condensación se produce a temperatura constante, luego de la compresión (*etapa "1-2"*) es necesario elevar la temperatura del fluido hasta las condiciones de impregnación a través de un intercambiador de calor (*etapa "2-3"*).

Durante la segunda etapa del ciclo, sólo se efectúa la recirculación del fluido. La corriente de CO₂ se mezcla con el aceite y el etanol en un mezclador (a temperatura y presión constantes) e ingresa al tanque de impregnación. Al atravesar el lecho particulado, se produce una caída de presión, que debe ser compensada por el compresor o la bomba durante la recirculación.

A continuación, se calcularán los cambios de energía asociados a todas estas transiciones. Para la base de cálculo, se proponen lotes de 200 kg de partículas. Como la densidad aparente del lecho es $\rho_a = 0,297$ g/mL, considerando un 10% extra de volumen para la malla metálica y los difusores de CO₂, el volumen necesario de cada tanque será $V_T = 0,75$ m³. A su vez, se considera otro 10% de volumen adicional para tomar en cuenta las tuberías.

Todas las propiedades del CO₂ utilizadas aquí (entropía, entalpía, densidad, viscosidad), para las diferentes condiciones de presión y temperatura, fueron tomadas de la base de datos del NIST.

(a) Modo compresor:

Para calcular la potencia del compresor en la **primera etapa del ciclo**, lo primero que se debe saber es que el mismo trabaja *cuasi-isoentropicamente*, a causa de que el equipo opera con una determinada eficiencia, que supusimos de 0,8.

El compresor es alimentado con CO₂ como vapor saturado en las condiciones de almacenamiento. Considerando una temperatura promedio de 25°C, su presión promedio, entropía (S) y entalpía (H), correspondientes al punto 1 del diagrama, son:

$$\begin{aligned} T &= 25^{\circ}\text{C} \\ P &= 64,3 \text{ bar} \\ S_1 &= 1,6498 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \\ H_1 &= 394,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Luego del paso por el compresor la presión del solvente debe ser de 160 bar (presión a la que opera el tanque de impregnación). El estado final del sistema para esta compresión cuasi-isoentrópica (punto 2) será:

$$\begin{aligned} T &= 87^{\circ}\text{C} \\ P &= 160 \text{ bar} \\ S_2 &= 1,6498 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \\ H_2 &= 422,47 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Por lo tanto, se debe enfriar el fluido a presión constante desde 87°C hasta la temperatura de operación (40°C) en un intercambiador de calor.

$$\begin{aligned} T &= 40^{\circ}\text{C} \\ P &= 160 \text{ bar} \\ S_3 &= 1,2348 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \\ H_3 &= 283,22 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Ahora bien, según expresa la primera Ley de la Termodinámica, en una transformación adiabática el trabajo intercambiado por el sistema es igual al cambio de su entalpía: $W = \Delta H$. De esta forma se puede calcular el trabajo isoentrópico realizado por el compresor como:

$$W_c = H_2 - H_1 = 28,04 \frac{kJ}{kg} \quad (8)$$

Pero como se mencionó anteriormente el compresor trabaja con una eficiencia del 80%, por lo cual el consumo real del equipo por kg de CO₂ comprimido es:

$$W_{c,real} = \frac{W_s}{\eta} = 35,05 \frac{kJ}{kg} \quad (9)$$

Para calcular el trabajo total de compresión del sistema es preciso conocer la masa total de CO₂ que debe comprimirse. Para ello se calcula todo el volumen libre que existe en el sistema, y que será ocupado por el fluido. Dicho volumen será igual al volumen del tanque y las tuberías menos el volumen que ocupan las partículas. Para las tuberías consideramos un volumen equivalente al 10% del volumen del tanque. Así, determinamos que:

$$V_{CO_2} = 0,243 \text{ m}^3$$

La masa de CO₂ correspondiente a este volumen total está dada por su densidad en las condiciones de proceso (40°C y 160 bar), que es $\rho = 794,90 \text{ kg/m}^3$

Por lo tanto, la masa total de CO₂ que debe comprimirse es $m = \rho V_{CO_2} = 193,16 \text{ kg}$.

Y el consumo energético total de compresión será:

$$W_{c,total} = \mathbf{6770 \text{ kJ.}}$$

Como se ha mencionado, a la salida del compresor el fluido se encuentra a una temperatura de 87°C (punto 2 del ciclo) la cual debe ser llevada hasta la temperatura de operación de 40°C (punto 3 del ciclo). Se propone bajar la temperatura del fluido con agua a temperatura ambiente (20°C) en un intercambiador, cuya temperatura de salida se fija en 30°C.

Si suponemos que todo el calor que pierde el fluido es absorbido por el agua, tenemos:

$$\dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} \Delta T_{H_2O} = \dot{m}_{CO_2} C_{p_{CO_2}} \Delta T_{CO_2} \quad (10)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{CO_2} &= 193,16 \text{ kg} \\ C_{p_{H_2O}} &= 4,18 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C} \end{aligned}$$

$$C_{pCO_2} = 4,1530 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C}$$

La masa total de agua necesaria será de:

$$\dot{m}_{H_2O} = 902 \text{ kg}$$

Para la **segunda etapa** del proceso (recirculación del fluido de impregnación), se ha mencionado que el compresor debe compensar solamente la caída de presión en el lecho particulado. Se estimó dicha caída utilizando la clásica ecuación de Ergun (Bird y otros, 1976):

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu G_0}{d_p^2 \rho} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{G_0^2}{\rho d_p} \quad (11)$$

En donde ΔP es la caída de presión, L es la altura del lecho particulado, ε es la porosidad o fracción de volumen vacío del lecho, d_p es el diámetro de las partículas, ρ y μ son la densidad y la viscosidad del fluido a la temperatura y presión del proceso y G_0 es el caudal másico de fluido por unidad de área transversal del lecho. Para nuestro sistema:

Porosidad del lecho: $\varepsilon = 0,15$

Diámetro de partículas (MC): $d_p = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Densidad del CO_2 a $40^\circ C$ - 160 bar: $\rho = 794,90 \text{ kg/m}^3$

Viscosidad del CO_2 a $40^\circ C$ - 160 bar: $\mu = 7,0162 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Comparamos dos tanques con distintas dimensiones, manteniendo el volumen total. Estas dimensiones se seleccionaron teniendo en cuenta que no sería favorable que el tanque tuviera un diámetro muy grande, en cuanto a la distribución de CO_2 en la celda, o ser muy alto, para la carga y descarga de las MC.

Tanque 1: $L_1 = 1,5 \text{ m}$ $D_1 = 0,80 \text{ m}$

Tanque 2: $L_2 = 1,2 \text{ m}$ $D_2 = 0,90 \text{ m}$

El caudal de CO_2 en la etapa de recirculación es una variable que debe ser optimizada sobre la base del proceso real, y que se relaciona con la eficiencia de la transferencia de masa, aspectos fluidodinámicos y con la productividad proyectada; aspectos que caen fuera del alcance de este estudio preliminar. En este caso, consideramos para

la base de cálculo un caudal másico de CO₂ de 100 kg/h. Con este valor, los caudales específicos por unidad de área transversal del tanque y las caídas de presión correspondientes en cada caso serán:

$$\begin{aligned} \text{Tanque 1: } & G_{0,1} = 0,0169 \text{ kg/s.m}^2 & \Delta P_1 &= 11,22 \text{ bar} \\ \text{Tanque 2: } & G_{0,2} = 0,0130 \text{ kg/s.m}^2 & \Delta P_2 &= 8,98 \text{ bar} \end{aligned}$$

Vamos a considerar $G_0 = 0,013 \text{ kg/s.m}^2$ ya que se produce la menor caída de presión en el tanque. Si la presión de entrada en el tanque es $P_e = 160 \text{ bar}$, la presión de salida será $P_s = 151 \text{ bar}$.

La potencia requerida para recomprimir este caudal de fluido desde 151 bar hasta 160 bar se calcula nuevamente como una transición cuasi-isoentrópica:

$$\begin{aligned} S_e &= 1,2414 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} & S_s &= 1,2348 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \\ H_e &= 284,53 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} & H_s &= 284,74 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ W_C &= 0,21 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ W_{C,real} &= 0,26 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

Esta compresión es prácticamente isotérmica (la temperatura del fluido se eleva solo 0,1°C), por lo que no se requiere el intercambiador de enfriamiento.

Finalmente, la potencia que consume el compresor se obtiene de multiplicar el trabajo total por el caudal a tratar. Como el caudal que se recircula es de 100 kg/h de CO₂, la potencia consumida por el compresor en esta etapa es de **7,22 W**. El consumo total para un ciclo de impregnación dependerá del tiempo que debe hacerse recircular el fluido en el sistema.

(b) Modo bomba:

Para el caso de la bomba, en la **primera etapa del ciclo** suponemos, como en el caso del compresor, que la misma trabaja *cuasi-isoentrópicamente*. Le asignamos también una eficiencia de 0,8. Lo primero que debe saberse es que se debe condensar el CO₂

desde las condiciones en las que ingresa al ciclo (vapor saturado a 25°C, punto 1 del diagrama):

$$T = 25^{\circ}\text{C} \quad S_{i,vap} = 1,6498 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}$$

$$P = 64,3 \text{ bar} \quad H_{i,vap} = 394,43 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Hasta llevarlo a un estado de líquido ligeramente subenfriado. Esto se lleva a cabo en un intercambiador de calor que actúa como condensador. Así, se buscó el valor de la entropía y entalpía del CO₂ en ambos estados:

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$P = 57,29 \text{ bar}$$

$$S_{1,vap} = 1,7062 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \quad S_{1,liq} = 1,1877 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}$$

$$H_{1,vap} = 407,87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad H_{1,liq} = 255,87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Luego del paso por la bomba la presión del fluido debe ser de 160 bar (presión a la que opera el impregnador). Si suponemos que el compresor trabaja en forma ideal (isoentrópicamente), el estado final del sistema sería:

$$T = 34^{\circ}\text{C}$$

$$P = 160 \text{ bar}$$

$$S_2 = 1,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}$$

$$H_2 = 268,32 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Por lo tanto, se debe calentar el sistema a presión constante desde 34°C hasta la temperatura de operación (40°C) en un intercambiador.

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$P = 160 \text{ bar}$$

$$S_3 = 1,2348 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}$$

$$H_3 = 283,22 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

De esta forma se calcula el trabajo isoentrópico realizado por la bomba como:

$$W_B = H_2 - H_{1,liq} = 12,45 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (15)$$

Pero como se mencionó anteriormente la bomba trabaja con una cierta eficiencia, por lo cual la energía requerida por el equipo es:

$$W_{B,real} = \frac{W_s}{\eta} = 15,56 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad (15)$$

Recordando que la masa total de CO₂ que debe comprimirse es $m = \rho V_{CO_2} = 193,16$ kg, el consumo energético total de compresión será:

$$W_{c,total} = \mathbf{3006 \text{ kJ.}}$$

Por otro lado, a la salida de la bomba, el solvente se encuentra a una temperatura de 34°C (punto 2 del ciclo) la cual debe ser llevada hasta 40°C para ingresar al tanque de impregnación (punto 3 del ciclo). Se propone subir la temperatura del solvente con agua a 47°C en un intercambiador, fijando una temperatura máxima de 37°C a la salida del mismo.

Si suponemos que todo el calor que pierde el solvente es absorbido por el agua, tenemos:

$$\dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} \Delta T_{H_2O} = \dot{m}_{CO_2} C_{p_{CO_2}} \Delta T_{CO_2} \quad (18)$$

Donde:

$$\dot{m}_{CO_2} = 39,14 \frac{kg}{h}$$

$$C_{p_{H_2O}} = 4,18 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C}$$

$$C_{p_{CO_2}} = 4,141 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C}$$

El caudal de agua necesario para el calentamiento es:

$$\dot{m}_{H_2O} = 23,26 \frac{kg}{h}$$

Como se ha mencionado, el dimensionamiento de los intercambiadores de calor está fuera del alcance de este trabajo.

En la **segunda etapa del ciclo**, una vez determinada la caída de presión en el tanque (8,98 bar), se calcula el trabajo real realizado por la bomba para recircular el CO₂ en el circuito desde $T_e = 40^\circ C$ y $P_e = 151$ bar hasta las condiciones de operación del tanque $T_s = 40^\circ C$ $P_s = 160$ bar, de la misma forma que para el compresor:

$$S_e = 1,2414 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C} \quad S_s = 1,2348 \frac{kJ}{kg \text{ } ^\circ C}$$

$$H_e = 284,53 \frac{kJ}{kg} \quad H_s = 284,74 \frac{kJ}{kg}$$

$$W_B = 0,21 \frac{kJ}{kg}$$

$$W_{B,real} = 0,26 \frac{kJ}{kg}$$

Finalmente, la potencia que consume la bomba se obtiene de multiplicar el trabajo total por el caudal a tratar. Como el caudal que se recircula es de 100 kg/h de CO₂, la potencia consumida por la bomba en esta etapa es también de **7,22 W**. El consumo total para un ciclo de impregnación dependerá del tiempo que debe hacerse recircular el fluido en el sistema.

A modo de cierre, se presenta en la siguiente tabla (XXI), la comparación del consumo de energía del compresor vs bomba.

Tabla XXII. Comparación de gastos energéticos por kg de CO₂ comprimido y recirculado.

	Bomba	Compresor
kJ/kg gastados en la compresión inicial	15,56	35,05
kW/kg consumidos en la etapa de recirculación	7,22	7,22

Si bien puede parecer más conveniente operar en modo bomba, ya que el consumo energético para la compresión es menor, hay que tener en cuenta que esta modalidad requiere una licuación previa del CO₂, lo cual agrega el consumo del sistema refrigerante utilizado.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

La incorporación de aceites poliinsaturados ricos en omega-3 como el aceite de chía en alimentos elaborados resulta imposibilitada por inconvenientes de estabilidad oxidativa del aceite frente a condiciones de horneado o largos períodos de almacenamiento que se traducen en una marcada pérdida de la calidad nutricional y organoléptica. En este trabajo se logró desarrollar una metodología de impregnación asistida por CO₂ en condiciones supercríticas para microencapsular aceite de chía con la finalidad de protegerlo contra el estrés oxidativo. Mediante la utilización de proteínas de soja como material de pared, se logró la obtención de microcápsulas de tamaño micrométrico y distribución unimodal, sin la presencia de poros o fisuras, las cuales presentaron aceptables eficiencias de retención y excelentes eficiencias de encapsulación del aceite. Este último factor influyó directamente en los resultados de estabilidad oxidativa de los aceites microencapsulados, donde todos los parámetros indicativos de estabilidad oxidativa coincidieron en que el material de pared de las microcápsulas ejerce un efecto protector sobre el aceite frente a la oxidación. Este efecto se vio reflejado tanto en el proceso de impregnación como durante su almacenamiento en condiciones de anaquel, lo que significa un aumento en la vida útil del producto. Además, se demostró que el 93% del aceite contenido en las microcápsulas queda liberado luego de atravesar el sistema gastrointestinal, quedando disponible para su aprovechamiento.

Por otro lado, en este desarrollo se estudió (de modo preliminar) el comportamiento de fases del sistema mediante el modelo termodinámico GC-EOS, debido a su gran poder predictivo. Este análisis ayudó a interpretar los resultados experimentales obtenidos, explicando el incremento en la eficiencia del proceso con la presión y el agregado de etanol en términos de un pasaje del sistema de una condición bifásica a otra homogénea, reduciendo las resistencias a la transferencia de masa.

También se propuso un esquema de proceso de impregnación a escala industrial, teniendo en cuenta su potencial aplicación. Aplicando conceptos termodinámicos se estimó el consumo energético del proceso operando en modo compresor o en modo bomba.

A partir de los resultados obtenidos, se puede inferir que esta metodología posibilitaría la incorporación de dicho componente con el fin de desarrollar alimentos funcionales ricos en omega-3, los cuales tendrán un papel importante en la mejora de la calidad nutricional de la dieta en sus consumidores.

Como perspectivas futuras de este trabajo se plantea el estudio de otras variables de proceso de impregnación como la cantidad de SPI utilizada por cada impregnación, relación material de pared/aceite y velocidad de despresurización con la finalidad de mejorar valores de retención de aceite. A nivel del proceso industrial, existen aún variables a ser ajustadas para poder realizar un cálculo más exacto del consumo energético, así como el diseño y dimensionamiento de los intercambiadores de calor. También sería interesante determinar cómo la presencia del aceite y el etanol modifica las propiedades de la fase fluida (considerada aquí como CO₂ puro), para ajustar los cálculos.

Por otro lado, se plantea la necesidad de aplicar las microcápsulas obtenidas en este trabajo en preparaciones de productos alimenticios como panificados, postres, bebidas, etc, con el objetivo de evaluar su comportamiento en escenarios reales, formando parte de matrices alimentarias donde otros factores influirán sobre la capacidad protectora de las microcápsulas.

BIBLIOGRAFÍA

Almeida, A.P.; Rodríguez-Rojo, S.; Serra, A.T.; Vila-Real, H.; Simplicio, A.L.; Delgadinho, I.; Beirao da Costa, S.; Beirao da Costa, L.; Nogueira, I.D.; Duarte, C.M.M. "Microencapsulation of oregano essential oil in starch-based materials using supercritical fluid technology". *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 20, 140-145, (2013).

AOCS. "Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists" Society, fifth ed. AOCS Press, Champaign, IL, USA (2009).

Ayerza, R., & Coates, W. "Composition of chia (*Salvia hispanica*) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America". *Tropical Science*, 44, 131–135, (2004).

Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. "Fenónomos de Transporte", Ed. Reverté, (1976).

Brignole, E.; Pereda, S. "Phase Equilibrium Engineering", Elsevier, (2013).

Cocero, M.J.; Martín, A.; Mattea, F.; Varona, S. "Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications" (Review). *J. of Supercritical Fluids*, 47, 546-555 (2009).

Comin, L.M.; Temelli, F.; Saldaña, M.D.A. "Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO₂". *J. of Supercritical Fluids*, 61, 221-228, (2012).

Córdova, K.; González, A.; Bordón, M.G.; Bustos, M.; Quiroga, F.M.; Ribotta, P.; Martínez, M.L. "Efecto de la incorporación de aceite de chia (*Salvia hispanica* L.) microencapsulado en pastas secas". VII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos Córdoba, 2018 (CICYTAC 2018). Córdoba-Argentina.

De Sousa, A.C.; Dias, A.M.A.; Sousa, H.C.; Tadini, C.C. "Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging". *Carbohydrate Polymers*, 102, 830-837, (2014).

Espinosa, S.; Fornari, T.; Bottini, S.B.; Brignole, E.A. "Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model", *J. of Supercritical Fluids*, 23, 91-102, (2002).

Fornari, T. "Revision and summary of the group contribution equation of state parameter table: Application to edible oil constituents", *Fluid Phase Equilibria* 262, 187–209, (2007).

Gallardo, G., Guida, L., Martinez, V., López, M. C., Bernhardt, D., Blasco, R. Hermida, L. G. "Microencapsulation of linseed oil by spray drying for functional food application". *Food Research International*, 52(2), 473–482 (2013).

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.020>

González, A., Martínez, M. L., León, E., & Ribotta, P. D. "Effects on bread and oil quality after functionalization with microencapsulated chia oil". *J Sci Food Agric* 98 (13), 4903-4910, (2018). <https://doi.org/10.1002/jsfa.9022>

González, A., Martínez, M. L., Paredes, A. J., León, A. E., & Ribotta, P. D. "Study of the preparation process and variation of wall components in chia (*Salvia hispanica* L.) oil microencapsulation". *Powder Technology*, 301, (2016).

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.026>

Goyal, A., Sharma, V., Sihag, M. K., Tomar, S. K., Arora, S., Sabikhi, L., & Singh, A. K. "Development and physico-chemical characterization of microencapsulated flaxseed oil powder: A functional ingredient for omega-3 fortification". *Powder Technology*, 286, 527–537, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.08.050>

Hegel, P. "Equilibrio entre fases y procesamiento de aceites vegetales con fluidos supercríticos" (Tesis doctoral), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, (2007).

Hermida, L.G. y Gallardo, G. "Food applications of microencapsulated Omega-3 Oils". *Microencapsulation and microspheres for food applications*. Elsevier, 3, 271-299, (2015).

Hernández Elvis J., Guillermo D. Mabe, Francisco J. Señoráns, Guillermo Regler y Tiziana Fornari*, "High-Pressure Phase Equilibria of the Pseudoternary Mixture Sunflower Oil + Ethanol + Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2632-2636, (2008).

Martínez, M. L., Curti, M. I., Roccia, P., Llabot, J. M., Penci, M. C., Bodoira, R., & Ribotta, P. D. "Oxidative stability of walnut (*Juglans regia* L.) and chia (*Salvia hispanica* L.) oils microencapsulated by spray drying". *Powder Technology*, 270, 271–277, (2015).

Martínez, M. L., Marín, M. A., Salgado Faller, C., Revol, M. J., Penci, M. C., & Ribotta, P. D. "Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters". *LWT - Food Science and Technology*, 47(1), 78–82, (2012).

Martínez, M. L., Penci, M. C., Ixtaina, V., Ribotta, P. D., & Maestri, D. "Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions". *LWT - Food Science and Technology*, 51(1), 44–50, (2013).
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.10.021>

Michelsen, M.L. "The isothermal flash problema". Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilibria* 9, 21–40, (1982).

Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", 8th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ/USA, (2013).

NIST - National Institute of standards and technology.
<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Palmetti, Néstor, "Alimentos Saludables", Segunda edición, (2011).

Roccia, P., Martínez, M. L., Llabot, J. M., & Ribotta, P. D. "Influence of spray-drying operating conditions on sunflower oil powder qualities". *Powder Technology*, 254, 307–313, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.044>

Skjold-Jorgensen, S. "Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressures up to 30 MPa", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27,110-118, (1988).

Simopoulou AP., "Prevention and Treatment of Vascular Disease: A Nutrition Based Approach". Denmark: Aarhus. N-3, May 18-20, (2000).

Simopoulou AP, Alexander Leaf and Norman Salem Jr, "Workshop on the Essentiality of and Recommended Dietary Intakes for Omega-6 and Omega-3 Fatty Acids", *Asia Pacific J Clin Nutr*, 8(4): 300-301, (1999).

UCAR - Unidad para el Cambio Rural, Lic. Jorge Scalise, "Tendencias, diagnósticos y proyecciones: Caracterización y diagnóstico de la cadena de valor de la chía en la Argentina" - Universidad Nacional de General San Martín (UNSAM) para el Ministerio de Agroindustria, Presidencia de la Nación, (2015).

USDA - United States Department of Agriculture. Agricultural Research Service. "Food Composition Databases".

Varona, S.; Rodríguez-Rojo, S.; Martín, A.; Cocero, M.J.; Duarte, C.M.M. "Supercritical impregnation of lavender (*Lavandula hybrida*) essential oil in modified starch". *J. of Supercritical Fluids*, 58, 313-319, (2011).

ANEXOS

I - Ejemplo de planilla de cálculo de la subrutina GCTHREE

```

3 6 0 0 0 0          NC NG NGA IT  **** CO2 + ETANOL + TG ****

6 15                NOWNII,NOWNIJ  (input for "pargr")

6 1   18*0          !CO2(1)

1 1 4 1   16*0     !ETANOL(2)
1 3 2 30 3 9 5 1   12*0     !TG(3) -como omega 3 (trilinoléico)

1 0.848 600.0 316910.0 -0.9274 0.0 !CH3 ! parámetros de grupo puro: n° de grupo,
q, T, g*, g''
2 0.540 600.0 356080.0 -0.8755 0.0 !CH2 ! tomados de Hernández 2008
3 0.867 600.0 403590.0 -0.7631 0.0 !CH=CH
4 1.124 512.6 1207500.0 -0.6440 0.0 !CH2OH
5 3.948 600.0 346350.0 -1.3460 0.0 !TG
6 1.261 304.2 531890.0 -0.5780 0.0 !CO2

1 2   1.000 0.0   0.0   0.0          ! parámetros binarios: interacción(i-j),
k*ij, k'ij, aij, aji
1 3   1.000 0.0   0.0   0.0
1 4   0.715 0.0   1.471 10.22
1 5   0.860 0.0   0.0   0.0
1 6   0.898 0.0   4.683 4.683
2 3   1.000 0.0   0.0   0.0
2 4   0.682 0.0   1.471 10.22
2 5   0.860 0.0   0.0   0.0
2 6   0.874 0.0   4.683 4.683
3 4   1.006 0.0   -0.876 -0.876
3 5   0.883 0.0   0.0   0.0
3 6   0.948 0.0   0.0   0.0
4 5   1.452 0.0   -1.39 -12.10          ! PARA L-L: 1.912 0.151 10.90 15.00
// PARA L-SC: 1.452 0.0 -1.39 -12.10
4 6   1.115 0.094 -1.615 -1.615
5 6   1.094 0.112 -1.651 -1.651

1          ! unidades de presión (1=atm, 0=MPa)

CO2          ! Tc, Pc, factor acéntrico, Tsat, Psat,
diámetro crítico
304.2 71.8 0.0 0.0 0.0 3.125
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
ETANOL
516.2 63.0 0.0 0.0 0.0 3.942
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
TG          ! sunflower oil (Hernández 2008)
dc=12.19

```

1044.0 4.44 0.0 0.0 0.0 11.64 ! trilinolein: 11.64 (Espinosa 2002)
0. 0. 0. 0. 0.

0.9790	0.0000	0.0210	333.0	160.0	! z1, z2, z3, T(K), P(atm)
0.9119	0.0670	0.0211	333.0	160.0	
0.8445	0.1344	0.0211	333.0	160.0	
0.8594	0.1290	0.0117	333.0	160.0	
0.8407	0.1491	0.0102	333.0	160.0	
0.8316	0.1589	0.0095	333.0	160.0	

0 0 0 0 0 0
0
0
0
0
0
0

II. - Ecuaciones del modelo GC-EOS

Término atractivo

$$\frac{A^{atr}}{RT} = \left(-\frac{Z}{2}\right) \frac{\tilde{q}^2 g_{mix}(T, V)}{RTV}$$

$$\tilde{q} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} n_i v_{ij} q_j$$

$$g_{mix} = \sum_{j=1}^{NG} \theta_j \sum_{k=1}^{NC} \frac{\theta_k g_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{l=1}^{NG} \theta_l \tau_{lj}}$$

$$\theta_j = \frac{1}{\tilde{q}} \sum_{i=1}^{NC} n_i v_{ji} q_j$$

$$\tau_{ij} = \exp \exp \left(\alpha_{ij} \frac{\tilde{q} \Delta g_{ij}}{RTV} \right)$$

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$$

$$g_{ij} = k_{ij}^* \sqrt{g_{ii} g_{jj}}$$

$$g_{ii} = g_i^* \left[1 + g_i' \left(\frac{T}{T_i^*} - 1 \right) + g_i'' \ln \ln \left(\frac{T}{T_i^*} \right) \right]$$

$$k_{ij} = k_{ij}^* \left[1 + k_{ij}' \ln \ln \left(\frac{2T}{T_i^* + T_j^*} \right) \right]$$

Término repulsivo

$$\frac{A^{rep}}{RT} = 3 \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_3} (Y - 1) + \frac{\lambda_2^3}{\lambda_3^2} (Y^2 - Y - \ln \ln Y) + n \ln \ln Y$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{NC} n_i d_i^k$$

$$Y = \left(1 - \frac{\pi \lambda_3}{6V} \right)^{-1}$$

$$d_i = 1.065655 d_{c,i} \left[1 - 0.12 \exp \left(-\frac{2T_{c,i}}{3T} \right) \right]$$

Nomenclatura

- q número total de segmentos de área
- Z número de coordinación
- g_{mix} energía atractiva característica de la mezcla
- NC número de componentes de la mezcla
- NG número de grupos
- n_i número de moles del componente i
- v_{ji} número de grupos de tipo j en la molécula i
- q_j número de segmentos de área asignados al grupo j
- α_{ij} parámetro de no-aleatoriedad
- g_{ij} energía de atracción entre los grupos i y j
- g_i^* energía de atracción a la temperatura de referencia T_i^*
- k_{ij}^* parámetro de interacción binaria a una temperatura igual a $\frac{(T_i^* + T_j^*)}{2}$
- T_i^* temperatura de referencia del grupo i

III. - Tablas de parámetros utilizados en el modelo GC-EOS

III.1. Parámetros de grupo puro:

Grupo	q	T*	g*	g'	g''
CH ₁	0.848	600.0	316910	-0.9274	0
CH ₂	0.540	600.0	356080	-0.8755	0
CH=CH	0.867	600.0	403590	-0.7631	0
CH ₂ OH	1.124	512.6	1207500	-0.644	0
TG	3.948	600.0	346350	-1.346	0
CO ₂	1.261	304.2	531890	-0.578	0

III.2. Parámetros de interacción binaria y de no-aleatoriedad:

Grupo i	Grupo j	k _{ij}	k' _{ij}	α _{ij}	α' _{ij}
CH ₁	CH ₂	1	0	0	0
	CH=CH	1	0	0	0
	CH ₂ OH	0.715	0	1.471	10.22
	TG	0.860	0	0	0
	CO ₂	0.898	0	4.683	4.683
CH ₂	CH=CH	1	0	0	0
	CH ₂ OH	0.682	0	1.471	10.22
	TG	0.860	0	0	0
	CO ₂	0.874	0	4.683	4.683
CH=CH	CH ₂ OH	1.006	0	-0.876	-0.876
	TG	0.883	0	0	0
	CO ₂	0.948	0	0	0
CH ₂ OH	TG	1.452	0	-1.39	-12.10
	CO ₂	1.115	0.094	-1.615	-1.615
TG	CO ₂	1.094	0.112	-1.651	-1.651

III.3. Propiedades de los componentes puros

Componente	T _c (K)	P _c (atm)	D _c (cm/mol)
CO ₂	304.2	71.8	3.125
Etanol	516.2	63.0	3.942
Aceite (trilinolenina)	1044.0 ^a	44.4 ^a	11.64 ^b

^a Estimado por método a contribución grupal

^b Tomado de literatura (Espinosa y otros, 2002)

**IV. - Composición de las fases en equilibrio para el sistema aceite de chía (TG)
+ CO₂ + etanol (calculadas con la GC-EOS, en fracción másica)**

T: 60°C P: 160 bar					
xCO ₂	xEtanol	xTG	yCO ₂	yEtanol	yTG
1.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.69
0.98	0.02	0.00	0.35	0.03	0.62
0.96	0.04	0.00	0.39	0.05	0.56
0.95	0.05	0.00	0.39	0.05	0.55
0.92	0.07	0.01	0.45	0.08	0.47
0.89	0.09	0.01	0.51	0.11	0.38
0.82	0.13	0.05	0.62	0.15	0.23
0.79	0.14	0.07	0.66	0.15	0.19

T: 40°C P: 160 bar					
xCO ₂	xEtanol	xTG	yCO ₂	yEtanol	yTG
0.98	0.01	0.01	0.39	0.01	0.59
0.96	0.02	0.01	0.42	0.03	0.55
0.94	0.04	0.02	0.47	0.05	0.48
0.91	0.06	0.03	0.51	0.06	0.43
0.87	0.08	0.05	0.57	0.08	0.35
0.97	0.02	0.01	0.40	0.02	0.58
0.84	0.09	0.07	0.55	0.08	0.36
0.98	0.01	0.01	0.39	0.01	0.60
0.99	0.00	0.01	0.38	0.00	0.62

T: 40°C P: 100 bar					
xCO ₂	xEtanol	xTG	yCO ₂	yEtanol	yTG
0.99	0.01	0.00	0.33	0.02	0.65
0.98	0.02	0.00	0.36	0.03	0.62
0.96	0.04	0.00	0.40	0.05	0.55
0.95	0.05	0.00	0.43	0.07	0.50
0.92	0.07	0.01	0.48	0.09	0.42
0.99	0.01	0.00	0.34	0.02	0.64
0.91	0.08	0.01	0.51	0.10	0.39
0.99	0.01	0.00	0.33	0.01	0.66

T: 60°C P: 100 bar					
xCO2	xEtanol	xTG	yCO2	yEtanol	yTG
0.99	0.01	0.00	0.24	0.02	0.74
0.99	0.01	0.00	0.25	0.03	0.72
0.98	0.02	0.00	0.29	0.06	0.65
0.97	0.03	0.00	0.32	0.09	0.59
0.95	0.05	0.00	0.40	0.13	0.47
0.99	0.01	0.00	0.24	0.02	0.74
0.95	0.05	0.00	0.42	0.14	0.44
0.99	0.01	0.00	0.23	0.01	0.76

