



SÍNTESIS DE BIOPARAFINAS A PARTIR DE ACEITE DE SOJA

Romero, Sandra

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Director: Sebastián Collins

Co-Director: Roque Minari

Área: Ingeniería

Palabras claves: Aceite de Soja, Hidrogenación, Interesterificación.

INTRODUCCIÓN

Las parafinas minerales son productos cerosos derivados del petróleo, se componen de hidrocarburos de cadenas rectas, sin ramificaciones, con longitudes de entre 18 y 40 átomos de carbono. Presentan consistencia sólida a temperatura ambiente y se clasifican por grados según su punto de fusión, entre 40 y 68 °C. La alta demanda de estas parafinas se debe a sus múltiples aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, alimenticia y del papel, entre otras. (Lima 2007). No obstante, las parafinas minerales no se degradan fácilmente y pueden contaminar el medioambiente. Adicionalmente, la mayor parte de estas son importadas. En este contexto, la sustitución de ceras/parafinas de origen mineral por “bioparafinas a partir de la modificación de aceites vegetales” surge como una opción de interés científico y tecnológico.

Argentina ocupa el tercer lugar en el mundo como país productor de soja y exportador tradicional de granos, harinas y aceite de esta oleaginosa. Por lo tanto, el aceite de soja (SO) es una materia prima abundante y de disponibilidad estable que puede utilizarse para el desarrollo económico regional a partir de generar alternativas en su procesamiento hacia productos de mayor valor agregado. Está constituido por triglicéridos (TG) en donde predominan los ácidos grasos (AG) de 18 átomos de carbono, siendo los más abundantes el ácido linoleico-18:2 (55%) y el ácido oleico-18:1 (23%). Las propiedades fisicoquímicas y reológicas de los aceites y grasas dependen de la estructura de los TG, es decir de su composición. A modo general se puede realizar una clasificación de los TG en: S₃ (trisaturados), S₂U (disaturados-monoin saturados), SU₂ (monosaturados-diinsaturados) y U₃ (tri-insaturados). El SO presenta una composición aproximada de 59% U₃, 35% SU₂ y 5% S₂U (Ribeiro et al. 2009).

Se han propuesto diversas estrategias para sintetizar bioparafinas a partir de la modificación de aceites vegetales. La hidrogenación es la ruta más empleada para la producción de las ceras, ya que permite la saturación de las cadenas de AG elevando el punto de fusión. No obstante, la hidrogenación total lleva a la obtención de un producto frágil que no es aceptable para la mayoría de las aplicaciones (Lima 2007). Para mejorar estas propiedades, es posible realizar mezclas entre aceite de soja sin modificar, parcial y totalmente hidrogenado. Así, los perfiles de fusión y re-solidificación pueden “combinarse” para obtener parámetros pre-

Título del proyecto: Nuevos Materiales Poliméricos y Nuevas Tecnologías Sustentables Basados en el Uso de Fuentes Renovables Provenientes de la Región Centro

Instrumento: Proyecto Unidades Ejecutoras CONICET

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Diana Estenoz



Federación
Universitaria
del Litoral

100



UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL LITORAL

fijados y luego mediante la reacción de interesterificación química producir aleatoriamente el 'entrecruzamiento' de los ácidos grasos de los triglicéridos que los componen. Esta reestructuración tiene como consecuencia la modificación de las características físicas y del comportamiento de cristalización.

OBJETIVOS

- Evaluar cómo se modifican estas propiedades físicas antes y después de la interesterificación química de una muestra de aceite de soja totalmente hidrogenado (FHSO) y en una mezcla SO:FHSO (50:50).
- Hallar en las muestras un comportamiento similar al que presentan algunos de los distintos grados de parafina mineral.

METODOLOGÍA

Reacción de hidrogenación catalítica

La hidrogenación del aceite de soja (Aceitera Colibrí SRL) se realizó empleando un reactor discontinuo (batch) marca Parr (tipo 'dead-end') de acero inoxidable 316, con 2000 ml de capacidad. Se utilizó un catalizador comercial de níquel (Pricat 9910). Las condiciones operativas fueron: 1400 ml de aceite por corrida, 0,15% w/w de catalizador, 60 psig de presión de H₂, 140 °C y 1500 rpm (Grau et al. 1988).

Reacción de interesterificación química

La reacción de interesterificación química (IQ) se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex esférico de tres bocas, calefaccionado con una manta eléctrica conectada a un controlador de temperatura. El reactor de vidrio se conectó a una bomba de alto vacío con trampa de condensación (5 mm Hg de vacío). Cada lote de material a procesar se secó in-situ a 90 °C bajo vacío dinámico. La IQ se realizó empleando metóxido de sodio (Evonik Degussa GmbH) en solución al 30% en metanol a 90 °C durante 60 min bajo agitación continua. Durante la reacción se purgó el reactor con corriente de nitrógeno (99,998%) a 25 ml/min. Para finalizar la reacción se añade una solución de ácido cítrico al 5% v/v y posteriormente se realizan lavados con agua hasta pH neutro.

Índice de Iodo

El grado de insaturación del aceite o grasa, es decir el número total de dobles enlaces presentes, se determinó como la cantidad en gramos del halógeno (iodo) que pueden adicionarse a 100 g del aceite o grasa. Se utilizó el método AOCS Cd 1-25.

Calorimetría diferencial de barrido

La fusión de los materiales investigados se analizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un equipo Q2000 (TA Instruments). Se pesó entre 5 y 8 mg de muestra en capsulas de aluminio (TZero), esta se calentó rápidamente a 80 °C y se mantuvo durante 10 min. Posteriormente, se enfrió a -60 °C a una velocidad de 10°C/min y se sostuvo a esa temperatura durante 30 minutos, luego se midió el calor involucrado en el calentamiento

desde -60 a 80 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min para obtener el perfil de fusión. (Método AOCS Cj 1-94).

RESULTADOS

La hidrogenación catalítica del aceite de soja disminuye las insaturaciones, produciendo un aumento en el punto de fusión (Ribeiro et al. 2009). El SO utilizado presentó un índice de yodo (IV) de 129 (gr I₂/100 gr aceite). Luego de la hidrogenación total, el IV medido fue de 3,5 (gr I₂/100 gr aceite), además el resultado de la reacción se corroboró mediante espectroscopia infrarroja en modo de reflexión total atenuada (resultados no mostrados).

En la Figura 1 se presentan las curvas de fusión de DSC de las muestras analizadas. En el aceite de soja (SO) se observa un rango de fusión de -42 hasta -2 °C. FHSO presenta un importante aumento en el rango de fusión desde 44 a 67 °C, donde se observan 2 picos de fusión y entre ellos un pico exotérmico entre 53 y 59 °C. Estos picos pueden asignarse a una transformación polimórfica entre las fases α , β' y β . (Tan et al. 2002). Las propiedades físicas en estos sistemas están fuertemente influenciadas por sus propiedades polimórficas en un estado cristalino, el primer pico puede asignarse a la fusión de una de las formas polimórficas metaestables de una grasa, luego se produce un reordenamiento de las moléculas para dar una nueva forma cristalina que funde a temperatura más alta, cercana a 68 °C (Peyronel et al. 2014). Luego de la reacción de IQ (FHSO IQ), esta muestra funde a una única temperatura cercana a 59 °C, es decir alrededor de 8 °C inferior a la muestra de FHSO. Este único pico corresponde, según lo reportado por Marangoni, al punto de fusión de la forma polimórfica meta estable β' .

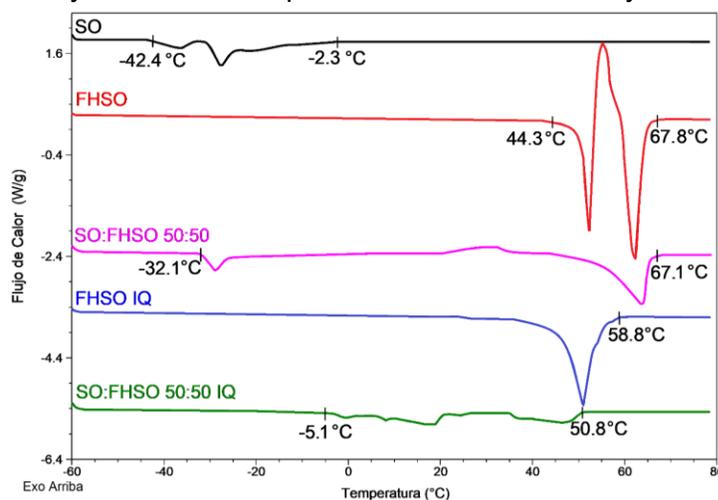


Figura 1: Curvas de fusión por DSC

La mezcla SO:FHSO presenta un IV de 66 (gr I₂/100 gr aceite) y exhibe una curva que se asemeja a una combinación de las curvas de los componentes individuales. No obstante, es posible notar que el pico doble que se observaba en el FHSO entre 44 y 67 °C se muestra como un solo pico en la mezcla, ésta presenta entre 21 y 36 °C un pico exotérmico que se asocia al cambio polimórfico. El perfil de DSC de la mezcla luego de la IQ (SO:FHSO IQ) es marcadamente diferente a los perfiles de los componentes puros y de la mezcla inicial. Se observa la presencia de picos en la zona de temperaturas desde -5 a 51 °C debido al reordenamiento de los AG dentro de los TG. Nuevamente, el proceso de IQ produjo una disminución del punto de fusión respecto a la mezcla original. Esto se puede asociar a que la interesterificación produce disminuciones



Figura 2: mezcla SO:FHSO y FHSO antes y después de IQ

a la mezcla original. Esto se puede asociar a que la interesterificación produce disminuciones

significativas en el contenido de S_3 y U_3 , con un aumento en los porcentajes S_2U y U_2S . (Ribeiro et al. 2009; Farmani et al. 2009; Zhang et al. 2011). Se encuentra en proceso la determinación de la composición química de estas muestras por cromatografía de gases.

La Figura 2 muestra fotografías del aceite totalmente hidrogenado (FHSO) y la mezcla (SO:FHSO) antes y después de la interesterificación química. La muestra FHSO presenta una estructura sólida dura y quebradiza, además de pulverulenta. Esta estructura pulverulenta o granulosa se resalta en la muestra SO:FHSO. Investigaciones anteriores mencionan que los aceites normalmente tienen tendencias de cristalización β (Erickson 1995). La forma β (más estable) no es deseable en gran cantidad porque forma cristales grandes que dan como resultado una textura gruesa y granulada (Balakos et al. 1997). Por otra parte, las muestras FHSO IQ y SO:FHSO IQ presentan una textura suave y compacta, característica de la forma β' que es la deseada porque proporciona una disposición fina y una gran área de superficie de cristales sólidos (Lida et al. 1998).

CONCLUSIONES

El presente trabajo demostró que la hidrogenación y posterior interesterificación química de aceite de soja permite modificar significativamente los puntos de fusión y propiedades texturales tanto de la muestra FHSO como de la mezcla SO:FHSO. Se destaca que los cambios de composición producidos por la interesterificación dan lugar a materiales con propiedades prometedoras para su aplicación industrial.

Para evaluar su potencial aplicación se deberá completar el estudio de estos materiales con caracterizaciones adicionales que permitan correlacionar los cambios estructurales de los TAG con el contenido de sólido, las estructuras cristalinas, y las propiedades mecánicas y reológicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Balakos, Michael W., and Edgar E. Hernandez.** 1997. "Catalyst Characteristics and Performance in Edible Oil Hydrogenation." *Catalysis Today* 35 (4): 415–25.
- Erickson, David R.** 1995. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Book
- Farmani, Jamshid, Mohammad Safari, and Manouchehr Hamed.** 2009. "Trans-Free Fats through Interesterification of Canola Oil/Palm Olein or Fully Hydrogenated Soybean Oil Blends." *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (12): 1212–20.
- Grau, Ricardo J., Alberto E. Cassano, and Miguel A. Baltanas.** 1988. "Catalysts and Network Modeling in Vegetable Oil Hydrogenation Processes." *Catalysis Reviews* 30 (1): 1–48.
- Lida, and Ali.** 1998. "Physico-Chemical Characteristics of Palm-Based Oil Blends for the Production of Reduced Fat Spreads" 75 (11).
- Lima, Anie.** 2007. Bioparafinas: Produtos Alternativos Às Parafinas de Petróleo. Boletim Petrobras 50:43–55.
- Moustafa, Ahmad.** 1995. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Library
- Peyronel, M. Fernanda, and Alejandro G. Marangoni.** 2014. "Introduction to Differential Scanning Calorimetry (DSC)." AOCS Lipid Library.
- Ribeiro, Ana Paula B., Renato Grimaldi, Luiz A. Gioielli, and Lireny A.G. Gonçalves.** 2009. Zero Trans Fats from Soybean Oil and Fully Hydrogenated Soybean Oil. *Food Research International* 42(3):401–10.
- Tan, C P, and Y B Che Man.** 2002. "Comparative Differential Scanning Calorimetric Analysis of Vegetable Oils: I. Effects of Heating Rate Variation" 141: 129–41.
- Zhang, Lu, Hisako Muramoto, Satoru Ueno, and Kiyotaka Sato.** 2011. "Crystallization of Fully Hydrogenated and Interesterified Fat and Vegetable Oil." *Journal of Oleo Science* 60 (6): 287–92.