

## **ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE BIOPARAFINAS EMPLEANDO CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y REGRESIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES NO LINEAL**

**Romero, Sandra<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC.*

Director: Collins, Sebastián.  
Co-Director: Minari, Roque.

Área: Ingeniería.

Palabras claves: Quimiometría, Aceite de soja, Ceras.

### **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, se han dedicado considerables esfuerzos al desarrollo de nuevos materiales que permitan la sustitución de productos de origen mineral a partir de fuentes renovables. Las parafinas de origen mineral (fósil) pueden reemplazarse por aceites vegetales adecuadamente modificados. Uno de los procesos usualmente empleados es la hidrogenación parcial o total del aceite vegetal para, de esta forma, aumentar su punto de fusión y dureza. No obstante, la mera hidrogenación produce materiales frágiles no aptos para aplicaciones industriales. Por este motivo, una estrategia utilizada consiste en realizar mezclas de aceites vegetales parcialmente hidrogenados, a diferentes índices de iodo (IV), y someter estas mezclas a interesterificación. La reacción de interesterificación conlleva el intercambio posicional de los ácidos grasos en los triglicéridos (TAG), lo que modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del material. La interesterificación puede realizarse químicamente (IQ), p.j. empleando metóxido de sodio, o enzimáticamente (IE) empleando lipasas. Debido a los diferentes mecanismos de reacción la composición química de los productos obtenidos por la IQ e IE son diferentes y, por lo tanto, presentan propiedades físicas distintas (Erickson 1995). La comprensión de las relaciones entre estructura-propiedad son aún muy limitadas y, por lo tanto, es importante el estudio de estas interacciones para obtener bioparafinas con características específicas demandadas por el sector industrial.

En este trabajo se presenta el análisis de mezclas binarias de aceite de soja total y parcialmente hidrogenado (PH) a diferentes IV, y sometidas a IQ e IE. Todos los materiales obtenidos se caracterizaron empleando cromatografía de gases (GC), para determinar sus composiciones químicas, y análisis térmicos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) como descriptor de sus propiedades de fusión y texturales. Para obtener una correlación entre ambos conjuntos de datos se desarrolló una estrategia de análisis utilizando algoritmos de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) convencional y un nuevo modelo predictivo no lineal basado en PLS desarrollado por Cook y Forzani (Cook et al. 2021).

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 Estenez

## OBJETIVOS

- Estudiar la influencia de la composición química en las propiedades de bioparafinas.
- Desarrollar un modelo predictivo para el diseño y optimización de estos biomateriales.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de biomateriales

La hidrogenación del aceite de soja (SO) (Aceitera Colibrí SRL) se realizó empleando un reactor discontinuo marca Parr (tipo 'dead-end') de acero inoxidable 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 H<sub>2</sub>, 140 °C y 1500 rpm (Grau et al. 1988).

El SO se hidrogenó total (FH) y parcialmente a tres IV diferentes, ~80, ~50 y ~30 (PH<sub>80</sub>, PH<sub>50</sub> y PH<sub>30</sub>, respectivamente). Se generaron mezclas binarias FH/PH<sub>x</sub> 80:20 y 50:50 %w/w. Las mezclas obtenidas se sometieron al proceso de IQ empleando metóxido de sodio (Evonik Degussa GmbH, en solución al 30% en metanol) e IE utilizando el biocatalizador comercial Novozyme 435® (lipasa de cándida Antártica soportada, Novozymes, Dinamarca). Ambas reacciones se realizaron usando un reactor de vidrio Pyrex esférico de tres bocas, bajo agitación magnéticamente y calefaccionado con una camisa eléctrica conectada a un controlador de temperatura. La IQ se realizó a 90 °C durante 60 min usando 0.5 %w/w de catalizador, mientras que la IE se produjo a 90°C durante 8 h usando biocatalizador al 5 %w/w. Mayores detalles pueden encontrarse en la referencia (Romero et al. 2021).

### Determinación de la composición química por cromatografía gaseosa

La composición de TAG se analizó mediante GC adaptando el método AOCS Ce 5-86 y empleando una columna WCOT UltiMetal CP-TAP CB de Agilent (25 m x 0,25 mm x 0,1 µm).

La presencia de diacilglicéridos (DAG), monoacilglicéridos (MAG), ácidos grasos libres (AG) y metil ésteres de ácidos grasos (FAME) se determinó mediante un procedimiento similar al descrito en la norma ASTM D-6584 que consiste en una siliación de la muestra utilizando N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MSTFA) en piridina. La columna utilizada fue ZB-5HT (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm).

### Comportamiento térmico por calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de los materiales investigados se analizó empleando un equipo Q2000 (TA Instruments). Se pesó entre 5 y 8 mg de muestra en una cápsula de aluminio, se calentó rápidamente a 80 °C y se mantuvo durante 10 min a esa temperatura. Posteriormente, se enfrió a -60 °C a una velocidad de 10 °C/min para obtener el perfil de cristalización. Se mantuvo esa temperatura durante 30 min, luego se midió el calor involucrado en el calentamiento desde -60 °C a 80 °C a una velocidad de 5 °C/min para obtener el perfil de fusión (Método AOCS Cj 1-94).

### Procesamiento de datos y modelo

Se analizó un total de 28 muestras, considerando las materias primas, las mezclas sin interesterificar, las mezclas con IQ e IE. Para el análisis de datos, se consideraron los perfiles de fusión como variable predictora (X) (1 dato por °C,  $i=140$ ) y la composición química como variable respuesta (Y). Los TAG se dividieron en categorías dependiendo de su composición:  $S_3$  (trissaturados),  $S_2U$  (disaturados-monoin saturados),  $SU_2$  (monoin saturados-diinsaturados) y  $U_3$  (triinsaturados); además, se consideró el contenido de DAG, MAG, AG y FAME ( $j=8$ ). Esta representación permite una correlación más simple entre la composición y las propiedades físicas de las muestras. Así, considerando un modelo no lineal general, la predicción se logra según la ecuación (1):

$$Y_{ij} = E(Y_j/X_i) + \varepsilon_i; i = 1, \dots, 140, j = 1, \dots, 8 \quad (1)$$

donde  $E(Y_j/X_i)$  representa la media condicional de la respuesta dado el valor del vector de predictores.

## RESULTADOS

En la Figura 1 se observan, a modo de ejemplo, los perfiles de DSC (fusión) de las materias primas y de las mezclas generadas en proporción 80:20. Los perfiles de calentamiento exhiben algunas características similares a sus materias primas, sin embargo, es importante señalar que los perfiles de DSC no son una mera combinación lineal de las mezclas binarias.

Los algoritmos de regresión lineal PLS se destacan porque, son predictores altamente colineales, su rendimiento suele ser mejor que el de los métodos convencionales, como los mínimos cuadrados ordinarios, y son útiles en regresiones de alta dimensión donde el tamaño de muestra ( $n$ ) no es suficiente para que los métodos convencionales produzcan respuestas inequívocas. Estos métodos presentan buena performance cuando la relación estadística entre la respuesta y los predictores es lineal, pero puede no ser útil cuando la relación no es lineal. Sin embargo, los algoritmos estándares presentan aspectos que siguen siendo útiles en presencia de no linealidad. En particular, el paso de reducción de dimensión de estos algoritmos es útil en relaciones lineales y no lineales, mientras que el paso predictivo no lo es. La modificación del procedimiento introducida por Cook y Forzani (Cook et al. 2021) implica: i) una etapa previa de reducción de la dimensión, obteniendo  $d$  proyecciones PLS (*loadings*); y ii) la modificación del paso predictivo generando el PLS no lineal a partir de las  $d$  proyecciones obtenidas.

Para corroborar que los perfiles de DSC no son una combinación lineal directa entre las señales de las materias primas involucradas en las mezclas binarias, se construyeron modelos PLS

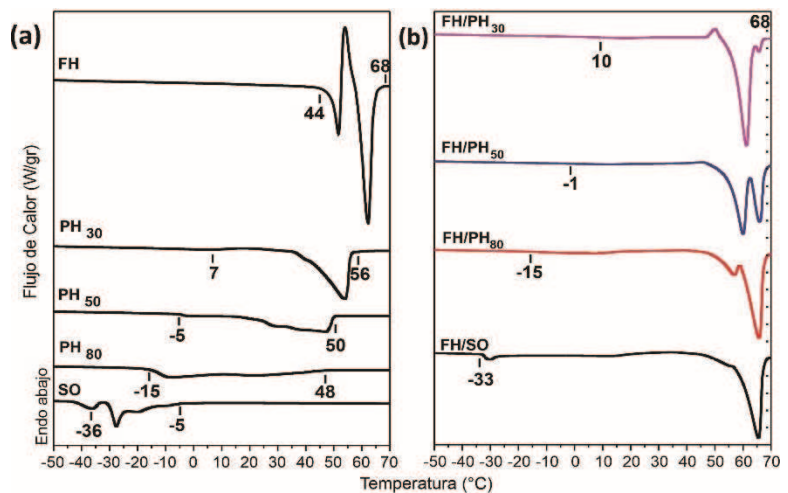


Figura 1: Curvas de fusión (a) materias primas, (b) mezclas 80:20.

convencionales y PLS no lineales con los perfiles de DSC de cada muestra construida, de acuerdo a la categoría establecida. Como puede observarse en la Figura 2, el modelo PLS convencional, lineal, no arroja buenos resultados de predicción utilizando validación cruzada, presentando una gran dispersión y falta de ajuste lineal. Sin embargo, tal como se observa en la Figura 2 (puntos negros) la estrategia basada en PLS no lineal muestra un excelente desempeño para la correlación entre composición de las muestras y los perfiles de DSC. De esta manera, se logró predecir los valores de las concentraciones en muestras de composición no conocida.

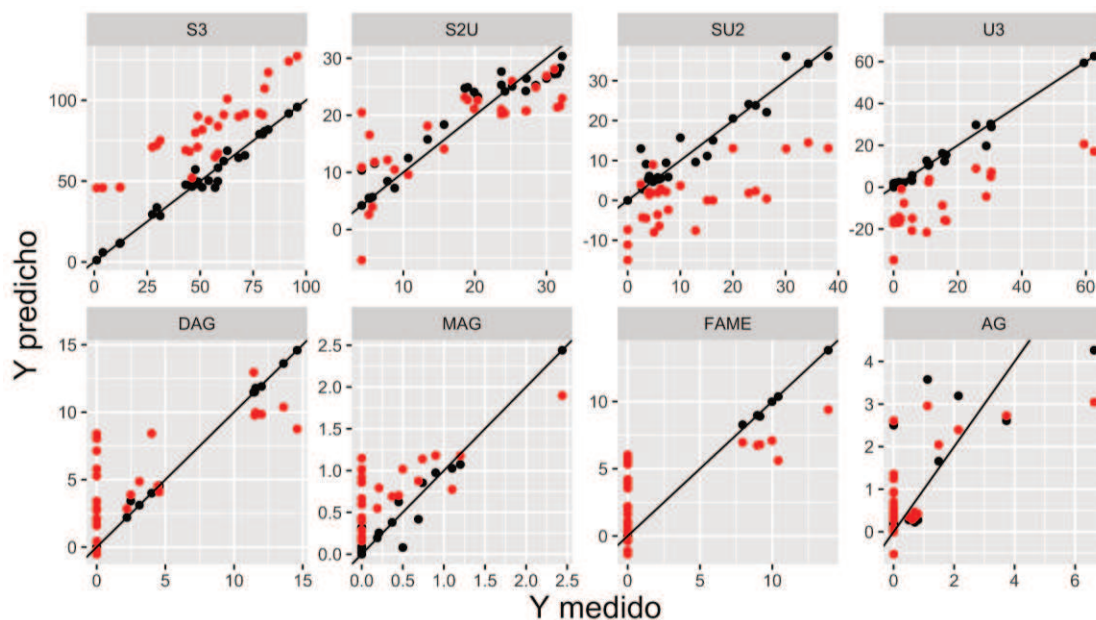


Figura 2: PLS lineal (rojo) vs no lineal (negro).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permitieron corroborar que no existe una relación lineal entre la composición química y las propiedades de fusión de las bioparafinas. Asimismo, se logró desarrollar una metodología que permitió modelar el comportamiento no lineal expuesto, logrando buenos resultados de predicción. Estos resultados son auspiciosos para generar un modelo predictivo robusto que permita diseñar bioparafinas que reemplacen a las ceras minerales.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Cook, R. D; Forzani, L.** 2021. Pls regression algorithms in the presence of nonlinearity. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 213, 104307.
- Erickson, D. R.** 1995. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Press and the United Soybean Board. Urbana, IL.
- Grau, R. J.; Cassano, A. E.; Baltanas, M.** 1988. Catalysts and Network Modeling in Vegetable Oil Hydrogenation Processes. *Catalysis Review*, 30 (1), 1–48.
- Romero, S.; Minari, R. J.; Collins, S. E.** 2021. Bio-Paraffin from Soybean Oil as Eco-Friendly Alternative to Mineral Waxes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (15), 5364–5373.