

SÍNTESIS DE ACEITES SALUDABLES: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS DE LA REACCIÓN DE GLICERÓLISIS DE TRIACILGLICEROLES

Patricio A. SILVERA

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (UNL-CONICET), Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje “El Pozo” (3000) Santa Fe, Argentina

Área Temática: Ingeniería

Sub-área: Química

Grupo: X

INTRODUCCION

Los materiales provenientes de la biomasa son candidatos atractivos para su transformación en compuestos de mayor valor agregado. Entre los biorecursos más abundante en Argentina, se encuentran los derivados del cultivo de oleaginosas, como los triacilglicerole (TAG) contenidos en las semillas de soja, girasol, maíz, etc. Una ruta potencialmente atractiva de valorización de los TAG es la síntesis de diacilglicerole (DAG) por transesterificación (glicerólisis) de los TAG con glicerol (Gly). Esta ruta utiliza Gly, un subproducto de la síntesis de biodiesel, lo cual hace aún más atractivo al proceso. Se ha encontrado recientemente que el empleo de DAG como sustituto de los TAG tiene efectos beneficiosos en el tratamiento de la obesidad, por lo cual los DAG podrían ser denominados “grasas saludables”. En especial, la ingesta del isómero 1,3-DAG, reduce la grasa acumulada en el organismo, debido a que el metabolismo de este isómero de DAG es diferente al del isómero 1,2-DAG y al de los TAG.

Las rutas de síntesis actuales de DAG involucran procesos enzimáticos, costosos y difíciles de implementar, siendo además poco eficientes debido a los altos tiempos de producción y los equipamientos requeridos. Escasas patentes y publicaciones plantean la síntesis por catálisis homogénea y aún menos, por catálisis heterogénea, por lo que recientemente este grupo de trabajo presentó una solicitud de patente nacional para un proceso heterogéneo. En este trabajo se presentan los estudios sobre la síntesis de DAG por glicerólisis de TAG utilizando MgO como catalizador sólido.

OBJETIVOS

Evaluar las condiciones operativas en las que se lleva a cabo la transesterificación de glicerólisis de TAG con Gly en la producción de DAG, utilizando aceite de girasol como fuente de TAG y MgO como catalizador.

Se pretende comprobar la inexistencia de problemas difusionales tanto de materia como de calor, a fin de verificar las condiciones de control químico en el sistema evaluado.

METODOLOGIA

El catalizador óxido de magnesio fue preparado por el método de rehidratación a partir de MgO comercial. El Mg(OH)₂ obtenido fue descompuesto y estabilizado en flujo de N₂ por 18 h a 773 K para obtener MgO de alta superficie específica. Luego del pretratamiento, el catalizador fue mezclado, tamizado y separado por tamaño de partícula en diferentes lotes. Se obtuvieron tres lotes de diferentes rango de tamaño de partícula: Tamaño I:

Práctica extracurricular de Investigación – Código: PE15C2-I28

Título: “Síntesis de aceites vegetales comestibles ricos en diacilglicerole”

Director del autor: Cristian A. Ferretti

partículas menores a 100 μm ; Tamaño II: partículas de 100 μm a 177 μm ; Tamaño III: partículas de 177 μm a 250 μm .

Las propiedades texturales, área superficial BET (Sg) y el volumen de poro (Vp), fueron determinadas por fisisorción de N_2 a 77 K en un sortómetro Quantachrome NOVA-1000, mientras que las propiedades estructurales fueron investigadas por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Shimadzu XD-D1. Las propiedades básicas fueron determinadas por desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 preadsorbido a temperatura ambiente.

La reacción de glicerólisis de TAG fue llevada a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 7 bocas provisto de condensador y sistema de agitación mecánica, por el cual se hizo circular una corriente de N_2 ($35 \text{ cm}^3/\text{min}$) para generar una atmósfera inerte. Como fuente de TAG se utilizó aceite comestible de girasol (Molinos Rio de la Plata S.A.). El glicerol (99,8 %, Sigma-Aldrich) y el aceite fueron mezclados y calentados a la temperatura de reacción de 473-493 K, bajo agitación (400-700 rpm). Luego el catalizador fue agregado al reactor, sin exposición al aire, dándose comienzo a la reacción. El rango de relaciones molares $R=\text{Gly}/\text{TAG}$ empleado fue de 0.6-1.6. Los ensayos catalíticos se prolongaron durante 6-8 h, tomándose periódicamente muestras del reactor para su posterior cuantificación.

Las muestras tomadas del reactor fueron centrifugadas a temperatura ambiente (3000 rpm) y la fase oleosa cruda fue analizada por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en un cromatógrafo Shimadzu LC-10A, equipado con detector UV-visible ($\lambda = 210 \text{ nm}$), columna de octadecilsilano ($\mu\text{Bondapack C18}$, Waters) de $3,9 \times 150 \text{ mm}$ y horno para calefacción de la columna ($T = 323 \text{ K}$). Los compuestos detectados fueron TAG, DAG y monoacilgliceroles (MAG).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Caracterización fisicoquímica del catalizador

La determinación de las propiedades texturales del MgO por fisisorción de N_2 mostró que el área superficial (Sg) fue de $193 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro (Vp) de 0.06 ml/g y el diámetro medio de poro de 25 \AA . El análisis por XRD del catalizador reveló la estructura periclase típica del MgO (ASTM 4-0829). También se determinaron las propiedades básicas del MgO por desorción de CO_2 a temperatura programada.

Evaluación de las limitaciones difusionales

Teniendo en cuenta la reacción general de síntesis de DAG (1): $2 \text{ TAG} + \text{Gly} \leftrightarrow 3 \text{ DAG}$ (1); se calculó la variación de entalpía de la reacción (ΔH_R) en el rango 298-493 K, utilizando el método de Domalsky & Hearing. Teniendo en cuenta que los ácidos grasos

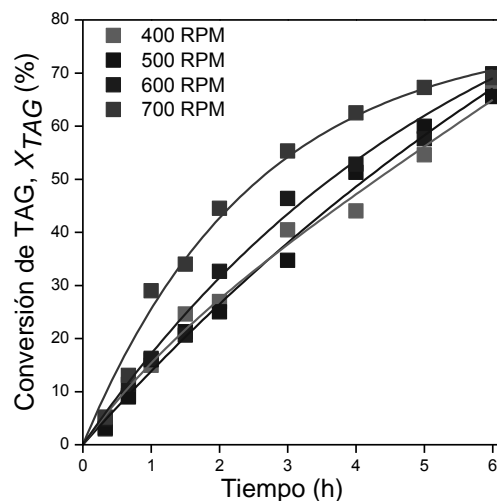


Figura 1. Ensayos catalíticos variando la velocidad de agitación. [$T=493 \text{ K}$; $R \text{ Gly}/\text{TAG}=0.8$; $W_{\text{cat}}/n^{\circ}_{\text{TAG}} = 9 \text{ g/mol}$, tamaño de partícula I ($<100\mu\text{m}$)].

(AG) que mayoritariamente constituyen el aceite de girasol y soja son: ácido palmítico (C16:0), ácido oleico (C18:1) y ácido linolénico (C18:2), los cálculos fueron evaluados para TAG y DAG compuestos por estos AG. Los cálculos teóricos mostraron que la ΔH_R es 0 Kcal/mol, y que la reacción (1) involucrada en este sistema poseen un efecto termodinámico despreciable independiente de la composición de AG que constituyen los TAG, indicando que las limitaciones a la transferencia de calor serían despreciables.

Para evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre la cinética global de la reacción, se realizaron ensayos catalíticos de 6 h utilizando MgO con tamaño de partícula < 100 μm , una relación molar Gly/TAG = 0.8, relación masa de catalizador/moles iniciales de TAG ($W_{\text{cat}}/n_{\text{TAG}}^0$) de 9 g/mol y velocidades de agitación en el rango de 400-700 RPM. Los resultados obtenidos, **Figura 1**, indican que un aumento de las RPM incrementa la conversión TAG, por lo que se adoptará una velocidad de agitación de 700 RPM para los siguientes ensayos. Para verificar la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa en la interfase líquido-líquido se calculó el número de Mears (ω), según la expresión

$$(2): \omega = \frac{r_{\text{TAG}}^0 \rho_p R_p}{k_c C_{\text{TAG}}^0} < \frac{0.15}{n} \quad (2); \text{ donde } r_{\text{TAG}}^0 \text{ es la velocidad inicial de conversión de TAG}$$

(19.81 mol/h kg) para la experiencia catalítica a 400 RPM de la Figura 1, ρ_p es la densidad de la particular del catalizador (1550 kg/m³), R_p es el radio promedio de la partícula (1.25×10^{-4} m), k_c es el coeficiente de transferencia de masa (0.3 m/h) calculado usando correlaciones adimensionales (Reynolds, Schmidt and Sherwood), C_{TAG}^0 es la concentración inicial de TAG (1040 mol/m³) y n es el orden de reacción considerado como 1. El valor calculado de ω fue de 0.012, confirmando la ausencia de limitaciones difusionales interpartículas.

Para evaluar el efecto del tamaño de partícula del MgO sobre la conversión de TAG, se realizaron ensayos catalíticos de 6 h usando tres rangos diferentes de tamaños de partícula: <100 μm , 100-177 μm y 177-250 μm , sin efectuarse ningún otro cambio en los parámetros de la reacción. Como puede observarse en la **Figura 2**, los ensayos catalíticos presentaron un ligero incremento de la conversión de TAG al disminuir el tamaño de partícula, por lo que se considerará en los ensayos posteriores un tamaño de partícula de catalizador < 100 μm , de manera de evitar efectos difusionales internos. La ausencia de limitaciones a la transferencia de masa interna fue verificada considerando el criterio de Weisz-Prater para reacciones de primer orden y partículas esféricas de catalizador, a partir de la siguiente expresión (4): $\Phi =$

$$\frac{R_p^2 \cdot r_{\text{TAG}}^0 \cdot \rho_p}{D_{\text{ef}} \cdot C_{\text{TAG}}^0} \ll 1 \quad (4); \text{ donde } \Phi \text{ es el módulo}$$

de Weisz-Prater adimensional, y D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo ($4,16 \times 10^{-10}$ m²/s). El valor calculado de Φ fue de 0.30, que corresponde a un módulo de Thiele de 0.18 y un factor efectividad de 0.989. Estos valores confirman la ausencia de limitaciones difusionales internas. Se puede concluir entonces que, en las condiciones

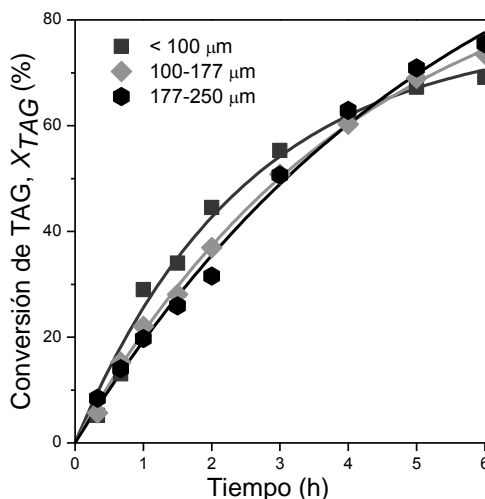


Figura 2. Ensayos catalíticos variando el tamaño de partícula del catalizador. [T=493 K; R Gly/TAG=0.8; $W_{\text{cat}}/n_{\text{TAG}}^0 = 9$ g/mol, 700 RPM].

experimentales, la reacción se lleva a cabo bajo control químico.

Efecto de la relación de reactivos

Se realizaron experiencias catalíticas a relaciones molares Gly/TAG de 0.6, 0.8, 1.0 y 1.6 y se mantuvo constante la W_{cat}/n_{TAG}^0 . Los resultados obtenidos a las 8 h de reacción se presentan en la **Figura 3**. Se observa que la conversión de TAG aumenta a medida que crece la relación molar Gly/TAG. Como es esperable, un aumento de R, es decir un mayor número de moles iniciales de Gly, transforma a TAG en reactivo limitante aumentando su conversión. A partir de cálculos termodinámicos se determinó la X_{TAG} ($X_{TAG\text{ equil}(1)}$) y las fracciones molares de las especies TAG, DAG y Gly esperables en el equilibrio para diferentes Rel Gly/FAME, si solo estuviera operativa la reacción (1). Los

mayores valores de X_{TAG} determinados experimentalmente comparados con $X_{TAG\text{ equil}(1)}$ son consecuencia de las numerosas reacciones involucradas, cada una de las cuales opera a diferentes condiciones experimentales. En la **Figura 3** se observa que la formación de DAG se favorece a bajas relaciones molares Gly/TAG. En efecto, el mayor valor de Y_{DAG} (51.5 %) fue obtenido empleando una relación Gly/TAG=0.8. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, el isómero 1,3-DAG fue el mayoritario, con una selectividad del 50 %. Luego de 8 h, se obtuvo una relación 1,3-DAG/1,2-DAG de 2.1 independientemente del valor de R. La composición de fracciones molares en el equilibrio considerando solo la reacción (1) para diferentes $R_{Gly/TAG}$, mostraron que la formación de DAG es máxima a $R_{Gly/FAME} = 0.5$. La diferencia observada entre los valores teóricos y experimentales demuestran que, bajo las condiciones de reacción, la transferencia del Gly a la fase oleosa no se produce cuantitativamente, siendo necesaria un mayor número de moles de Gly en la mezcla de reacción para favorecer su transferencia a la fase oleosa donde se produce la reacción.

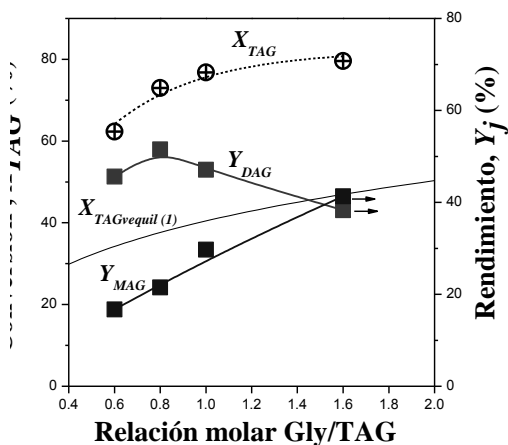


Figura 3: Efecto de la relación molar Gly/TAG sobre la conversión de TAG y el rendimiento a DAG y MAG a $t = 8$ h. [$T = 493$ K; $W_{cat}/n_{TAG}^0 = 9$ g/mol]

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell, J. P., 2001. The Properties of Gases and Liquids. 5th edition, McGrawHill.
- Lo S., Tan C., Long K., Yussoff M., Lai O., 2008. Food Bioprocess Technol, 1, 223-233.
- Di Cosimo J.I., Díez V.K., Ferretti C.A., Torresi P.A., Proceso de obtención de aceite vegetal rico en 1,3-diacilgliceroles, Patente de Invención Exp 20140104313.
- Domalsky E., Hearing E., 1993. J Phys. Chem, 22, 805-1159.
- Mears D.E., 1971. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 10(4), 438-447.
- H.S. Fogler, 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed, Prentice Hall.
- Madon R.J., Boudart M., 1982. Ind. Eng. Chem. Fundam. 21, 438-447.
- Sonntag N., Am J., 1992. Oil Chem. Soc. 59, 759A-802A.
- Corma A., Iborra S., Miguel S., Primo J., 1998. J. of Catal. 173, 315-321.
- Zheng Y., Chen X., Shen Y., 2008. Chem. Rev., 108, 5223-5277.